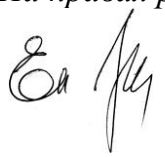
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии
Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Шамрикова Елена Вячеславовна

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВ ТАЕЖНОЙ И ТУНДРОВОЙ ЗОН ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ

Специальность 03.02.13 – почвоведение

Диссертация

на соискание ученой степени доктора биологических наук

Научный консультант:
доктор биологических наук,
профессор
Т.А. Соколова

Сыктывкар 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение…… 4

Глава 1. Современные представления о проблемах почвенной кислотности и кислотно-основной буферности почв (литературный обзор)…… 12

1.1. Кислотность почв……. 12

1.1.1. Факторы подкисления почв……..……... 13

1.1.2. Виды кислотности……..…….. 18

1.1.3. Методические проблемы определения показателей кислотности.. 28

1.2. Кислотно-основная буферность почв……..…. 35

1.2.1. Понятия, термины, методы определения…… 35

1.2.2. Буферные реакции, протекающие при взаимодействии почвы с растворами кислот и оснований…… 38

Глава 2. Объекты, методология, методы исследований…… 57

2.1. Характеристика района исследований…….. 57

2.2. Объекты исследований…….…….. 62

2.3. Методологические подходы и методы исследований……. 69

Глава 3. Водорастворимые органические соединения как один из источников актуальной кислотности почв…….…….. 90

3.1. Методы определения углерода водорастворимых органических соединений почв…….…… 90

3.2. Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты……. 97

3.2.1. Зональные аспекты изменения содержания низкомолекулярных водорастовримых органических кислот в автоморфном ряду суглинистых почв……... 100

3.2.2. Особенности образования низкомолекулярных водорастовримых органических кислот в гидроморфных рядах почв разных зон (подзон).. 106

3.3. Метод р*К*-спектроскопии в изучении актуальной кислотности почв… 112

Глава 4. Источники обменной кислотности почв (pH_{KCl}) почв……. 119

4.1. Метрологическая оценка методики раздельного определения H^+ и Al^{3+} в составе обменной кислотности почв……. 119

4.2. Органогенные горизонты почв…….. 127

4.3. Минеральные горизонты почв……... 133

4.4. Метод p*K*-спектроскопии в изучении обменной кислотности почв..... 138
Глава 5. Показатели кислотности автоморфных суглинистых почв таежной и тундровой зон Республики Коми: варьирование, изменчивость, парные связи….. 143
5.1. Варьирование, изменчивость показателей……. 143
5.2. Взаимосвязи между различными показателями…….. 159
Глава 6. Идентификация буферных реакций, протекающих в ходе непрерывного потенциометрического титрования растворами кислоты и основания (модельный лабораторный опыт) …… 177
6.1. Органогенные горизонты…… 177
6.2. Минеральные горизонты…… 189
Глава 7. Кислотно-осно́вная буферная способность подзолистых и болотно-подзолистых почв…….. 197
7.1. Буферность органогенных горизонтов…….. 197
7.1.1. Влияние уровня гидроморфизма почв на кислотно-основную буферность…….. 198
7.1.2. Влияние степени разложенности органического вещества на кислотно-основную буферность…….. 212
7.2. Буферность минеральных горизонтов…….. 216
7.3. Сравнительный анализ запасов буферных компонентов почв разного уровня гидроморфизма…….. 237
Заключение……. 242
Выводы……... 244
Список литературы…… 247
Приложения…… 287

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Кислотность и кислотно-осно́вная буферность почв в значительной мере являются продуктами почвообразования и представляют собой фундаментальные характеристики, контролирующие подвижность химических элементов, в том числе, многих элементов питания и поллютантов в почвах и ландшафтах. Реакция среды оказывает существенное влияние на окислительно-восстановительные процессы, протекающие в почвах, реакции комплексообразования, осаждения и растворения. Показатели кислотности почв оценивают при решении проблем химии почв, агрохимии, инженерно-экологических изысканиях. К настоящему времени трудами отечественных (К.К. Гедройц, Д.Л. Аскинази, Н.П. Ремезов, Н.П. Карпинский, В.А. Чернов, А.В. Соколов, А.А. Роде, И.С. Кауричев, Д.С. Орлов, Л.А. Воробьева, Т.А. Соколова, И.М. Яшин, И.И. Толпешта) и зарубежных исследователей (T. Вейтч, Г. Дайкухара, N. Coleman, G. Thomas, W. Hargrove, D. Johnson, J. Reuss, B. Ulrich, U. Schwertmann, G. Sposito) сформулирована концепция кислотности и кислотно-основной буферной способности почв, разработаны подходы к их изучению.

Вместе с тем, до сих пор многие теоретические и методические аспекты остаются дискуссионными (Орлов, 2001). Требуется обобщение, систематизация и анализ массовых данных по показателям кислотно-основного состояния почв. Для более полного понимания природы и источников кислотности почв важны разработка термодинамических моделей и установление связей между отдельными показателями. Актуально расширение параметров, характеризующих кислотно-основное состояние почв, с использованием современных аналитических методов. Ограничена информация о составе индивидуальных органических кислот, участвующих в создании актуальной кислотности почв. Недостаточно сведений о варьировании показателей кислотности почв, о механизмах, определяющих устойчивость почв к кислым (щелочным) растворам.

Данные вопросы имеют общебиологическое и теоретическое значение для установления закономерностей формирования кислотно-основного состояния почв. В практическом отношении эти знания создают основу повышения почвенного плодородия, необходимы для проведения почвенно-химического мониторинга, прогноза скорости подкисления (подщелачивания), оценки критических нагрузок загрязняющих

веществ. Данные аспекты значимы для территории Европейского Северо-Востока, где основной фон почвенного покрова составляют почвы с кислой и сильнокислой реакцией верхних горизонтов, где в последние десятилетия усилилось антропогенное воздействие, изменяющее естественный протолитический баланс почв.

Цель исследования – на основе обобщения и анализа массового материала с использованием различных методологических подходов выявить закономерности и механизмы формирования кислотно-основного состояния почв таежной и тундрой зон Европейского Северо-Востока на различных иерархических уровнях их организации.

Задачи исследования:

1. Охарактеризовать состав компонентов, обуславливающих актуальную и потенциальную кислотность почв с использованием современных аналитических методов и термодинамических расчетов.
2. Систематизировать данные о показателях кислотно-основного состояния почв таежной и тундровой зон по материалам, полученным в период 1952-2012 гг. для территории Республики Коми.
3. Установить закономерности изменчивости показателей кислотно-основного состояния в зональном ряду автоморфных суглинистых почв и по мере развития гидроморфизма; методом численной классификации оценить степень сходства изучаемых объектов.
4. В модельных экспериментах охарактеризовать и количественно оценить отдельные реакции и механизмы проявления кислотно-основной буферной способности почв, выявить закономерности ее изменения при нарастании увлажнения.
5. Использовать возможности метода p*K*-спектроскопии для определения содержания и констант кислотности ионогенных групп почв.
6. Апробировать и усовершенствовать методы определения содержания водорастворимых органических соединений почв и низкомолекулярных кислот в их составе.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности образования и состав низкомолекулярных органических кислот в пространственных рядах суглинистых почв, различающихся уровнем увлажнения в пределах отдельных зон (подзон), а также в широтном направлении обусловлены биотическим фактором.

2. Ведущие источники обменной кислотности элювиальных горизонтов почв, определяемой по А.В. Соколову, отличны в разных пределах значений pH: при pH_{KCl} 3.2-4.5 таковыми являются ионы Al^{3+} и его гидроксокомплексы, при $pH_{KCl} < 3.2$ – ионы Fe^{3+}.

3. Уровень гидроморфизма почв определяет величину кислотно-основной буферной способности почв и относительное участие в ее формировании обменных катионов, органических веществ, соединений алюминия, марганца и железа.

4. Различия показателей кислотно-основного состояния сулинистых почв выражены в органогенных, в меньшей степени в элювиальных и отсутствуют в иллювиальных горизонтах. Типичные подзолистые и глееподзолистые почвы по кислотно-основным характеристикам ближе к автоморфным почвам тундровой зоны, чем к дерново-подзолистым.

Научная новизна. Разработана концепция о зональных и внутризональных закономерностях формирования кислотно-основного состояния, определяющего состав обменных катионов, подвижность элементов, продуктивность и устойчивость почв. На основе материалов многолетних исследований дана количественная характеристика, установлены механизмы формирования актуальной и потенциальной кислотности почв. Раскрыта сущность и направленность почвенных процессов, определяющих формирование кислотно-основного состояния почв.

Отработан методологический подход для изучения кислотности почв с системных позиций и на различных уровнях их организации – от ионно-молекулярного до уровня почвенного покрова – с использованием комплекса аналитических и теоретических (в том числе химических и математических) методов исследований. Предложены новые методики определения низкомолекулярных органических кислот, позволяющие выявить закономерности формирования актуальной кислотности почв на ионно-молекулярном уровне. Доказана возможность использования инструментальных способов определения содержания общего углерода водорастворимых органических соединений почв. Применение современного аналитического сертифицированного оборудования повышает точность измерения данного параметра. Адаптирована компьютерная программа, позволяющая рассчитывать константы кислотности и количество кислотно-основных ионногенных групп твердой и жидкой фаз почв.

Выдвинута научная идея о доминирующей роли определенных источников обменной кислотности почв в конкретных интервалах значений pH. Выделен ряд объектов, в которых существенную роль в формировании кислотности почв играют соединения Fe^{3+}. Выявлена специфика состава низкомолекулярных водорастворимых органических кислот почв в зависимости от гидротермического режима почв, состава биоты и степени гумификации органического субстрата.

Определены закономерности изменчивости показателей кислотности почв и характер их взаимозависимостей в органогенных, элювиальных и иллювиальных горизонтах почв. Выявлено сходство почвенных горизонтов и профилей по характеристикам кислотности. Обоснована возможность использования параметров уравнений линейных парных регрессий, а также тесноты связей между показателями кислотно-основного состояния в качестве диагностических в понимании природы кислотности почв. С позиций системного подхода приведены доказательства положения о том, что различия источников и показателей кислотно-основного состояния таежных и тундровых суглинистых почв, наличие взаимных связей между показателями выявляются в зоне наиболее активного действия биоты. В отношении к изучаемому явлению использованы сведения о свойствах почв, накопленные за последние шестьдесят лет.

Создана теоретическая основа для прогнозирования изменения свойств почв при возможном воздействии на них кислых (щелочных) реагентов. Детально охарактеризованы механизмы проявления кислотно-основной буферной способности почв.

Практическая значимость. Предложена оригинальная методика идентификации буферных реакций, протекающих при воздействии на почвы кислых и щелочных растворов. Разработана термодинамическая модель, пригодная для целевого поиска компонентов, определяющих обменную кислотность почв. Экспериментально доказана возможность использования сертифицированного оборудования – анализатора жидкости Флюорат-02 и анализатора общего углерода ТОС V_{CPH} для контроля углерода водорастворимых органических соединений почв. Рекомендованные приемы стандартизованы, экологичны и экспрессны. Оптимизированы методики качественного анализа низкомолекулярных водорастворимых органических кислот почв методом хромато-масс-спектрометрии. Усовершенствована технология количественного анализа низкомолекулярных органических кислот почв методом газовой хроматографии в виде

дериватов. Дано обоснование использования метода р*К*-спектроскопии для оценки кислотных свойств водных вытяжек и суспензий почв.

В единую базу обобщены и систематизированы данные о свойствах почв Республики Коми за 1952-2012 гг. Рассчитаны критерии варьирования показателей, необходимые для проведения экологического мониторинга. Выполнена аттестация методики определения компонентов в составе обменной кислотности почв (по А.В. Соколову) (№ 88-17641-094-01.00076-2013). Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2013.16382).

Полученные данные внедрены и используются в учебном процессе Сыктывкарского лесного института (филиала) ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова» в лекционных курсах «Почвоведение», «Науки о Земле», «Экология», в лабораторных практикумах, при выполнении курсовых и дипломных работ.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследований явился системный подход и рассмотрение экосистемы как единства функционально связанных компонентов – почв, растительности, почвенной микробиоты. Проблема кислотности почв рассмотрена на разных иерархических уровнях структурной организации почвенного покрова. Комплексный подход позволил оценить влияние внешних факторов на формирование кислотно-основного состояния почв. Основные научные результаты и выводы получены на основе применения современных методов полевых и аналитических работ, приемом физического и математического моделирования. Объекты исследования подобраны по зонально-генетическому принципу.

Связь работы с научными программами. Материалы, послужившие основой для написания диссертации, получены и обобщены при реализации плановых тем фундаментальных научно-исследовательских работ отдела почвоведения Института биологии Коми НЦ УрО РАН: 2006-2008 гг. «Механизмы формирования и функционирования целинных и антропогенно-нарушенных почв в таежных и тундровых ландшафтах европейского Северо-Востока» (№ 0120.0603502); 2009-2011 гг. «Организация, функционирование и эволюция почв криолитозоны Европейского Северо-востока России» (№ 0120.0853980); 2012-2014 гг. «Биогеографические и ландшафтные закономерности формирования почв как компонентов наземных

экосистем Субарктики на европейском северо-востоке России» (№ 0120.1250267); поддержаны грантами Президиума РАН (№ 12-П-4-1065); отделения биологических наук РАН (№ 12-Т-4-1006); РФФИ (№№ 01-04-96432, 13-04-01693); Президента Российской Федерации для поддержания молодых российских ученых и ведущих научных школ (МК-161.2003.04); программами Фонда содействия отечественной науки (2003-2004, 2005-2006 гг.); Уральского отделения РАН (конкурс научных проектов молодых ученых и аспирантов, 2004 г.; конкурс проектов фундаментальных исследований № 12-У-4-1013, 2012-2014 гг.); Правительством Республики Коми (2004). Автор являлся научным руководителем и (или) непосредственным исполнителем разделов и тем.

Апробация работы. Результаты работы доложены на III, VI съездах почвоведов (Суздаль, 2000; Петрозаводск, 2012); конференциях Международного общества по изучению гуминовых веществ (IHSS) (Латвия, 2005; Китай, 2012; Швеция, 2013); III Международной конференции «Dynamics and Challenges of Cryosols» (Дания, 2001); Международной конференции «Криосфера Земли как среда жизнеобеспечения» (Пущино, 2003); 8-ой Международной конференции «Enviromental Science and Technology» (Греция, 2003); Международной конференции «Eurosoil-2004» (Германия, 2004); I съезде химиков (Венгрия, 2006); Международных и Всероссийских конференциях (Сыктывкар, 1999-2003; Москва, 1999-2002; 2005); на заседаниях отдела почвоведения, Ученого совета Института биологии (2010-2012, 2014), Президиуме Коми НЦ УрО РАН (2005, 2014), кафедре химии почв факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова (2014). Основные материалы диссертационного исследования были использованы автором при разработке учебных курсов и представлены на лекциях и практических занятиях, проводимых в Сыктывкарском лесном институте.

Степень достоверности результатов исследований. Полученные результаты и сделанные выводы достоверны, так как все измерения проведены на поверенном оборудовании современными физико-химическими методами в экоаналитической лаборатории, аккредитованной в Системе аналитических лабораторий Росстандарта России (аттестат РОСС RU.0001.511257 от 26.02.2014). Аттестация методики измерения количеств компонентов обменной кислотности в почвах (по А.В. Соколову) выполнена в соответствии с действующим стандартом (ГОСТ Р ИСО 5725-2002). Оценены

метрологические характеристики (прецизионность, правильность, точность) результатов измерений содержания компонентов, обусловливающих обменную кислотность почв.

Оценка достоверности результатов базируется на основе разностороннего анализа полевого и лабораторного материала с использованием статистических методов, показавших точность и воспроизводимость полученных данных. Для оценки метрологических характеристик использовали представительные пробы почв (ГОСТ 17.4.4.03-86, ГОСТ 17.4.4.02.-84), проведено число измерений, достаточное для обработки результатов методом математической статистики (ГОСТ 8.207, 2006, ГОСТ Р ИСО 5725-5-6, 2002) с применением пакета программ Excel 5.0 и Statistica 10 (Statsoft Inc., США). Подбор объектов исследования осуществляли по зонально-генетическому принципу. Теория построена на обобщении и анализе обширного экспериментального материала, опубликованного в литературе и содержащегося в архивах за 1952-2012 гг., а также на собственных результатах исследований. В каждом из аспектов исследований по рассматриваемой проблеме использовано сравнение личных данных и материалов, полученных отечественными и зарубежными авторами.

Личный вклад автора в работу. Диссертационная работа является результатом многолетних исследований автора (1996-2014 гг.). Автор участвовал во всех этапах изысканий: постановке проблемы, формулировке цели и задач, в планировании и проведении научных экспериментов, в получении исходных данных, их анализе, обсуждении и обобщении, а также в разработке теоретических положений. Результаты апробированы автором при проведении лекционных и практических занятий, участии в конференциях, подготовке публикаций. Доля личного участия в совместных публикациях пропорциональна числу соавторов.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 26 работах, среди которых 21 статья (из них четыре без соавторства) в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и включенных в базу «Сеть науки» (Web of Science, Scopus), две монографии (одна без соавторства), разделы двух монографий, аттестованная методика.

Благодарности. Автор признателен своим учителям и коллегам д.с.-х.н., проф. И.В. Забоевой, д.с.-х.н., проф. В.А. Безносикову, д.б.н. И.Б. Арчеговой, к.х.н. Е.В. Ванчиковой, д.х.н., проф. М.А. Рязанову, В.Г. Казакову, к.х.н. В.В. Сталюгину, к.х.н. Н.В. Грищенко, к.х.н. В.В. Пунегову, к.х.н. Б.М. Кондратенку, к.х.н. И.В. Груздеву,

к.б.н. Е.М. Лаптевой, д.б.н. Ф.М. Хабибуллиной, И.В. Раппоте, О.М. Марковской за помощь, поддержку, консультации и ценные советы при проведении исследований; ведущим инженерам Н.Е. Игнатовой, Т.С. Сытарь, О.М Зуевой, а также студентам Н.В. Бубековой, Е.П. Шехониной, А.А. Ветошкиной, О.С. Кубик, Н.Б. Александровой за помощь в проведении химических анализов. Считаю своим долгом обратиться к светлой памяти Евгении Николаевны Ивановой (1889-1973), работа которой «Основные закономерности в распределении почв вдоль трассы Печорской ж.д.» (Иванова, 1952), признанная «научным фундаментом исследований почв Республики Коми» (Забоева, Каратаева, 2009), явилась для автора неиссякаемым источником знаний и идей.

Автор выражает свою глубочайшую признательность д.б.н., проф. Татьяне Алексеевне Соколовой – главному наставнику, под руководством которого началась и выполнялась данная работа, за постоянную, искреннюю помощь, поддержку и доброжелательное отношение, возможность всестороннего обсуждения замыслов и результатов исследования, ценные советы и критические замечания.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОБЛЕМЕ ПОЧВЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ И КИСЛОТНО-ОСНО́ВНОЙ БУФЕРНОСТИ ПОЧВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Кислотно-основное состояние почв характеризуют широким набором показателей, среди них актуальная, потенциальная формы кислотности, степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса (ППК), буферная способность к растворам кислот и оснований.

1.1. Кислотность почв

Кислые почвы имеют широкое распространение – это почти все почвы гумидных областей планеты. В России самые большие в мире площади почв с избыточной кислотностью, в Республике Коми практически все почвы характеризуются кислой реакцией (Атлас почв…, 2010).

Кислотность почв является одним из базовых понятий, интерес к которому не ослабевал в течение всей истории развития почвоведения как науки. Трудами отечественных ученых (Г. Каппен, В.А. Ковда, А.Н. Сабанин, К.К. Гедройц, Д.Л. Аскинази, С.Н. Алешин, Н.П. Ремезов, Н.П. Карпинский, А.А. Роде, В.А. Чернов, А.В. Соколов, Д.С. Орлов, Л.А. Воробьева, Т.А. Соколова, И.М. Яшин, И.И. Толпешта и др.) и зарубежных исследователей (Т. Вейтч, Г. Дайкухара, N. Coleman, G. Thomas, W. Hargrove, D. Johnson, J. Reuss и др.) сформулирована теория кислотности почв и разработаны подходы к ее изучению.

Являясь одним из фундаментальных свойств почвы, кислотность не может быть рассмотрена вне зависимости от состава и функционирования биоты. Выдающимися отечественными учеными показано, что между почвами и населяющими их сообществами живых организмов существует теснейшая связь и взаимозависимость. Наиболее отчетливо эта согласованность проявляется в сформулированном В.В. Докучаевым (1950) законе широтной и вертикальной зональности почв. Однако в пределах каждой природной зоны эти зависимости проявляются достаточно отчетливо, обуславливая наряду с другими факторами, разнообразие почв и почвенного покрова (Соколова и др., 2011). Это относится к связям структурно-функциональным,

эволюционно-историческим, биогеохимическим, экологическим, географическим (Докучаев, 1950; Роде, 1958; Пономарева, Плотникова, 1980; Вернадский, 1990; Карпачевский, 1993; Криволуцкий, 1994; Кауричев и др., 1996; Заварзин, 1997; Звягинцев, Зенова, 2001; Моргун и др., 2003; Добровольский, Урусевская, 2004; Роль почвы…, 2011; Соколова, 2011; Яшин и др., 2012). Вместе с тем в настоящее время комплексных работ совместного изучения природы кислотности почв и состава биоты явно недостаточно.

1.1.1. Факторы подкисления почв

Анализ естественных и антропогенных факторов подкисления почв содержится в следующих работах: Matzner, 1983; Ulrich,1983, 1986; Reuss, Johnson, 1986; Влияние атмосферного…, 1990; Копцик, Макаров, 1998; Кислотные осадки…, 1999; Копцик и др., 1999, 2002; Ochs, 1996; Nierop, Buurman, 1998; Breemen et al., 2000; Maurice et al., 2001; Strobel, 2001; Van Hees et al., 1999, 2000, 2002, 2005; Звягинцев, Зенова, 2005; Соколова, 2007; Griffiths et al., 2009 и др. Отмечено, что интенсивность подкисления почв в естественных условиях соизмерима с таковой при антропогенной деятельности (исключая экстремальные катастрофические ситуации). В обоих случаях количество поступающих в почву протонов измеряется единицами киломолей на гектар в год.

Важнейшим механизмом *естественного* кислотообразования почв тайги и тундры является функционирование микроорганизмов и почвенных животных и гидротермический режим почв. Раздельно оценить роль различных групп организмов чрезвычайно сложно, так как они существуют в тесном взаимодействии (Аристовская, 1965; Ullman et al., 1996; Bergelen et al., 2000; Kaiser et al., 2001; Honge et al., 2001; Strobel, 2001; Широких, Широких, 2004; Van Hees et al., 2001, 2005; Froberg et al., 2007; Звягинцев, Зенова, 2005; Яшин и др., 2012). Продукты функционирования макро- и микробиоты обеспечивают наличие в почвенном растворе протонов и анионов органических кислот – хелатообразующих лигандов. Последние обеспечивают более сильное растворяющее действие низкомолекулярных органических кислот по сравнению с минеральными кислотами, имеющими такие же значения pK_a (Raulund-Rasmussen et al., 1998). В этой связи активная водная миграция органических кислот вызывает растворение и трансформацию минералов, что способствует мобилизации в

раствор ионно-молекулярных форм алюминия (III) и железа (III) (Kaiser, 2001; Erlich, 1996, 2002; Johnson-Maynard et al., 2005; Bornyasz, Allison, 2006; Calvaruso et al., 2006; Gregory, 2006; Turpault et al., 2008; Соколова, 2011; Яшин и др., 2012).

Грибы продуцируют низкомолекулярные органические кислоты, углекислый газ и, соответственно, угольную кислоту за счет нейтральных питательных веществ (в особенности углеводов). Ярко выраженной способностью к кислотообразованию отличаются микроскопические грибы, особенно представители родов *Penicillium*, в меньшей степени *Trichoderma*, а также *Mortierella, Geomyces pannorum* и актиномицеты рода *Streptomyces*. К числу наиболее часто образуемых относят щавелевую, глюконовую и лимонную (и ее изомеры) кислоты, причем выделение последней – наиболее распространенный у грибов биохимический процесс (Аристовская, 1965). Важнейший источник органических кислот в почвах – эктомикоризные грибы, экссудатами которых помимо выше названных являются, например, яблочная, шикимовая, малоновая и муравьиная кислоты (Ehrlich, 1996, 2002; Звягинцев, Зенова, 2005; Griffiths, et al., 2009). Вследствие этого почвенный раствор ризосферы характеризуется более низкими значениями pH и на порядок более высокой концентрацией низкомолекулярных органических кислот (Gobran et al., 1998; Arocena, Glowa, 1999, 2006). Поэтому в ризосфере по сравнению с внеризосферным пространством значительно более интенсивно протекает выветривание триоктаэдрических слюд (Balogh-Brunstad, 2008). Бактерии и другие организмы также продуцируют низкомолекулярные органические кислоты, в частности, молочную (Аристовская, 1965; Ullman et al., 1996). Анаэробный фиксатор азота *Clostridium pasteurianum* образует масляную и уксусную кислоты (Емцев, 1966; Звягинцев, Зенова, 2005). Представители микро- и мезофауны фауны влияют на кислотно-основные равновесия среды через регулирование видового состава и численности микрофлоры, а соответственно через соотношение процессов минерализации и гумификации. Так, присутствие даже одного вида коллембол может увеличивать скорость разложения органических остатков, при этом реакция среды смещается в нейтральную область. Существует мнение, что микроартроподы противодействуют отрицательному влиянию «кислотных дождей», оказывая нейтрализующее действие на выпадающие кислотные осадки (Кузнецова, 2005).

Кислотные компоненты образуются в почве также в процессе функционирования растений, причем состав водорастворимой фракции органического углерода в

подстилках лесных почв зависит от состава древостоя (Abrahamsen, Stuanes, 1986; Quideau et al., 2001; Kaiser et al., 2001). Лесная растительность, в которой преобладают хвойные породы, поставляет в почву остатки, бедные зольными элементами и азотом, но богатые трудно разлагаемыми органическими соединениями (смолы, воски, лигнин), при разложении которых образуются различные органические кислоты. В химическом составе лишайников особое место занимают «лишайниковые кислоты» – в основном моно- и полиядерные ароматические оксикислоты, способные легко участвовать в окислительно-восстановительных реакциях (Аристовская, 1965; Определитель лишайников, 1974; Lichen biology, 1996; Загоскина и др., 2011, 2013). Кислотные свойства болотных экосистем в значительной мере определяются ботаническим составом торфа, степенью его разложенности и зольностью. Особенно низкими значениями pH характеризуются сфагновые торфяники. Мхи выделяют в почвенный раствор яблочную, лимонную, уксусную, муравьиную, а также различные ароматические оксикислоты. Клеточные стенки сфагновых мхов содержат сфагнол – гликозид с фенольной основой, создающий кислую среду (Флора споровых…, 1952), химическая формула которого до сих пор точно не известна. Растительность также активно участвует в процессах выветривания минералов, оказывая большое влияние на деградационные процессы трансформации слюдистых и иллитовых минералов в лабильные структуры, а также на процесс иллитизации – образование слюдоподобных структур в результате необменного поглощения ионов калия лабильными минералами (Dijkstra, Fitzhung, 2003; Bakker et al., 2004; Barre et al., 2007; Соколова, Дронова, 2008; Соколова, 2011).

Таким образом, в биогеоценозах тайги и тундры в результате функционирования зональной растительности и микробно-фаунистического комплекса образуется большое количество соединений кислой природы. С экологической точки зрения направленное воздействие водорастворимых органических кислот на минеральный субстрат является примером эффективного поиска и симбиозного усвоения живыми организмами макро- и микро-элементов питания, находящихся в труднодоступном и рассеянном состоянии (Кауричев, Яшин, 1996; Яшин и др., 2012). Приспособлением растений к усвоению продуктов питания является также ограниченное распространение вглубь минеральной толщи основной массы подземных органов, и, чем более суровы гидротермические условия, тем ближе к дневной поверхности располагается основная масса питающих

корней (Арчегова, Федорович, 2003). С помощью указанных явлений живые организмы успешнее адаптируются к суровым почвенно-биоклиматическим условиям криолитозоны, в той или иной мере воздействуя и изменяя среду обитания (Пономарева, Плотникова, 1980; Кауричев и др., 1996).

Ареал распространения кислых почв имеет тенденцию к расширению, что можно объяснить совокупным влиянием нескольких, в том числе, *антропогенных* факторов. Среди них одни из наиболее существенных – интенсивное использование почв в земледелии. Большинство сельскохозяйственных культур поглощают бóльшее количество элементов питания в катионной форме, чем в форме анионов, электростатическое равновесие в системе биота ↔ почвенный раствор поддерживается с помощью перехода протонов из корней растений в раствор с корневыми выделениями. Многолетнее отчуждение с урожаем растительной продукции приводит к выносу из почвы «основ́ных» катионов и соответствующей аккумуляции протонов. Масштаб подкисления зависят от продолжительности возделывания культуры и от свойств почвы. В силу природно-климатических условий Республика Коми не относится к регионам с развитым сельским хозяйством. В настоящее время на сельскохозяйственные угодья приходится менее 1 % общей земельной площади республики[1]. Сокращение объемов известкования вызвало подкисление почв; доля пашни с повышенной кислотностью составляет более 70 %[2]. Подкисление пахотных почв – это фактор, ограничивающий их плодородие и препятствующий получению высоких урожаев большинства видов культурных растений. Существенным источником подкисления почв также являются кислотные атмосферные выпадения. Их образование связано с техногенными выбросами в атмосферу оксидов азота и серы, источниками которых являются предприятия, например, черной и цветной металлургии, химической промышленности, теплоэлектроцентралей, работающие на углях низкого качества, выхлопные газы

[1] Правительство Республики Коми. Об утверждении долгосрочной республиканской целевой программы «Развитие сельского хозяйства и регулирование рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия (2010-2012 годы)», 2009. Постановление от 14.09.2009 г. № 261. 38 с.

[2] Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Республики Коми в 2009 году» / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми, ГУ «ТФИ РК». Сыктывкар, 2010. 120 с.

автотранспорта. Оксиды азота и серы, соединяясь с атмосферными осадками, образуют азотную и серную кислоты, которые поступают на поверхность почвы с дождями и снегом. Некоторое количество кислотных реагентов при этом может образовываться также и в самой почве, так как газообразные соединения азота и серы проникают в почву, где реагируя с жидкой фазой, образуют соответствующие кислоты.

На территории республики Коми проблема кислотных дождей связана с явлением трансграничного переноса кислотообразующих поллютантов из промышленно развитых регионов Центральной Европы, с загрязнением атмосферы от медно-никелевого металлургического производства на Кольском полуострове, а также от электро- и тепловых станций промышленных и урбанизированных центров – в Воркуте, Усинске, Инте, Печоре, Ухте, Сыктывкаре (Калабин, Моисеенко, 2011). В 2009 г. выбросы в атмосферу оксида серы (IV) и оксидов азота в республике составили 51.6 и 29.3 тыс. т. соответственно, причиной более половины объема выбросов оказались производство и распределение электроэнергии, газа и воды[3]. В почвах бореальных лесов, подверженных аэротехногенному загрязнению кислотными агентами, минеральные кислоты существенно дополняют природные источники протонов (Лукина и др., 2003).

В республике имеются крупные предприятия, в выбросах которых присутствуют щелочные компоненты: в подзоне средней тайги – ОАО «Монди Сыктывкарский лесопромышленный комплекс», в тундровой зоне – ООО «Воркутацемент». Щелочные поллютанты негативно влияют на компоненты лесных и тундровых экосистем, эволюционно адаптированных к определенной внешней среде. Под действием загрязнений значительно меняется видовое разнообразие и густота подроста, снижается встречаемость ацидофильных видов, обедняется видовой состав эпифитных лишайников. Все это ведет к накоплению опада, росту мощности лесной подстилки, значительному подщелачиванию верхних горизонтов почв, повышению содержания гумуса (Virtanen et al., 2002; Walker and Crittenden, 2003; Торлопова, Робакидзе, 2003; Пристова, Шамрикова, 2010; Шамрикова и др., 2010).

Значимость изучения природы кислотности почв возрастает и в связи с растущим промышленным загрязнением почв при освоении и эксплуатации месторождений.

[3] Государственный доклад “О состоянии окружающей природной среды Республики Коми в 2009 году” / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми, ГУ “ТФИ РК”. Сыктывкар, 2010. 120 с.

Республика Коми – важная составляющая топливно-ресурсной базы Европейского Севера России. На северо-западе республики в подзоне северной тайги расположен Средне-Тиманский бокситовый рудник – крупнейший объект горно-рудной промышленности России, функционирующий с 1998 года. Главный источник загрязнения – красная бокситовая пыль, содержащая оксиды алюминия, железа и кремния. Проведение с 2002 г. экологического мониторинга на прилегающих к производственной зоне участках выявило патологические изменения деревьев (дехромация, усыхание крон), признаки деградации мохового покрова, изменение видового состава лишайников. В 2009 г. установлено превышение содержания ионов железа и алюминия во мхах в 9 и 12 раз, в эпифитных лишайниках, наиболее чувствительных к аэротехногенному загрязнению – в 51 и 60 раз соответственно. В органогенных горизонтах почв также отмечена тенденция повышения содержания алюминия (Кузнецова, Пыстина, 2010).

1.1.2. Виды кислотности

Среди важнейших показателей, характеризующих кислотность почв, выделяют актуальную и потенциальную кислотность. В России потенциальную кислотность подразделяют на обменную и гидролитическую (Орлов, 1992), а в большинстве зарубежных стран – обменную и необменную (Соколова и др., 2007).

Актуальная кислотность почв

Актуальная кислотность почв – кислотность почвенного раствора. Важнейшими ее источниками являются угольная кислота, водорастворимые органические соединения (ВОС) – многочисленные специфические и неспецифические кислоты, а также соединения Al^{3+} и Fe^{3+} (таблица 1.1). Вопрос о лидирующем продуценте протонов в органогенных горизонтах таежных и тундровых почв в настоящее время остается дискуссионным.

Определение содержания индивидуальных низкомолекулярных водорастворимых органических кислот (НВОК) остается достаточно сложной задачей, данные об их содержании – ограничены. Это обусловлено малыми концентрациями данных соединений, их физико-химическими свойствами – химической лабильностью и

подверженностью деструкции в процессе экстракции и концентрирования, а также уровнем технического оснащения исследовательских центров. Главный метод определения кислот – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЖХ), которым в основном определяют алифатические и, как правило, незамещенные кислоты.

Таблица 1.1 – Константы кислотности рK_a (Моррисон, Бойд, 1974; Лурье, 1989; Воробьева, 1995; Янсон по Амельянчик, Воробьева, 2003; Jansen et al., 2003)

Компонент	рK_a	Компонент	рK_a
$HAn \leftrightarrow H^+ + An^-$		$Me^{n+} + H_2O \leftrightarrow H^+ + MeOH^{(n-1)+}$	
Галловая	4.26, 8.70, 11.45	Al^{3+}	4.99
Гликолевая	3.83	Fe^{3+}	2.19
Капроновая	4.84	Fe^{2+}	6.7
Лимонная	3.06, 4.74, 5.34	Ca^{+}	12.6
Малоновая	3.40, 5.50	Mg^{2+}	11.5
Малеиновая	1.92, 6.23	Mn^{2+}	10.1
Масляная	4.82	Na^{+}	14.8
3-оксимасляная	3.85		
Молочная	3.85		
Муравьиная	3.75		
Пералгоновая	4.96		
Субериновая	4.83, 5.50		
Фенол	10.00		
Фумаровая	4.38		
Щавелевая	1.19. 4.21		
Энантовая	4.85		
Яблочная	3.46, 5.05		

Массовая доля углерода низкомолекулярных водорастворимых органических кислот $\omega(C_{НВОК})$, определенных методом ВЖХ, составляет менее 10, а зачастую и менее 3 % (Fox, Comerford, 1990; Кауричев и др., 1963, 1996; Bergelen et al., 2000; Kaiser et al., 2001; Honge et al., 2001; Strobel, 2001; Van Hees et al., 1999, 2005; Мотузова и др., 2005; Артемкина и др., 2011) (таблица 1.2). В отношении состава и содержания тех или иных водорастворимых кислот данные литературы противоречивы. Так, по результатам исследований одних авторов (Van Hees et al., 2000; Bergelen et al., 2000; Strobel, 2001) в почвенных растворах из органогенных горизонтов подзолов в числе преобладающих названа лимонная кислота, содержание которой может достигать 0.2 ммоль/дм^3. По данным других исследователей (Krzyszowska et al., 1996) в лизиметрических водах из подстилок сподосолов США доминирующей среди кислот является уксусная кислота,

которая содержится в количестве до 0.01 ммоль/дм^3. T.R. Fox и N.B. Comerford (Fox, Comerford, 1990) установили, что в водных вытяжках из органогенных горизонтов почв порядков алтисолов, энтисолов и сподосолов молярная концентрация щавелевой и уксусной кислот соответственно составляет около 1 и 0.2 ммоль/дм^3. Наиболее ограничены и неоднозначны сведения о содержании водорастворимых индивидуальных феноловых кислот. В качественном составе данной группы соединений лишайников установлено наличие фенилпропановых кислот, а также производных *n*-оксибензойной, ванилиновой и протокатехиновой кислот. Общее содержание феноловых соединений, вымываемых из целых талломов водой, составляет 30-90 % от общего содержания (0.4-3.9 ‰) растворимых фенолов в этанольных экстрактах из измельченных талломов (Загоскина и др., 2011; 2013). По мнению ряда авторов (Whitehead et al., 1983; Gugenberger et al., 1989) их количество измеряется тысячными долями миллимоля на 100 г почвы. Напротив другая группа исследователей считает, что концентрация растворимых полифенолов в подстилках почв под хвойным лесом может достигать 0.7 ммоль/100 г (Yavitt, Fahey, 1986). Близкие результаты получены (Kuiters, Sarink, 1986) – по их данным суммарное содержание водорастворимых фенольных соединений в листьях и хвое деревьев составляет до 0.4 ммоль/100 г в пересчете на танниновую кислоту, если взять минимальную молекулярную массу, равную 500 (Химическая энциклопедия, 1995).

Противоречивость результатов анализа растворов из почв на содержание углерода органических соединений определяют различные факторы. Во-первых, возможности метода определения кислот и пробоподготовка объектов исследования, т.е. методика выполнения эксперимента (Strobel, 2001; Шамрикова и др., 2011 а). Во-вторых, состав почвенных растворов существенно зависит от способа их получения (Strobel, 2001; Тимофеева и др., 2007; Караванова, Тимофеева, 2009). Наконец, в-третьих, даже для одного типа почв значение $\omega(C_{НВОК})$ определяется биоценозом, географическим положением, рельефом участка, временем отбора проб, климатическими особенностями года наблюдений (Кауричев и др., 1996; Лизиметры…, 1998; Мотузова и др., 2005; Малинина, Иванилова, 2008; Шамрикова и др., 2011 а; Van Hees et al., 1999; 2002; Vogt et al., 2004; Schumacher et al., 2006; Johnson, Pregitzer, 2007). Таким образом, данный показатель характеризуется высоким пространственно-временным варьированием (Van Hees et al., 2002; Wu, 2010).

Таблица 1.2 – Массовая доля углерода низкомолекулярных водорастворимых органических кислот $\omega(C_{НВОК})$ от общего содержания углерода водных вытяжек органогенных горизонтов лесных почв

Почва (древостой)	Способ извлечения раствора из почвы	$\omega(C_{НВОК})$, %	Количество идентифицированных кислот	Автор
Al-Fe-гумусовые подзолы (ель, сосна)	Водная вытяжка	< 1	алифатические – 3	Мотузова и др., 2005
Подзол (сосна)	Центрифугирование	< 5	алифатические – 6	Van Hees et al., 2002
Подзолистые (ель, сосна)	То же	1-3	алифатические – 6	Van Hees et al., 1999
Подзолистые (ель, сосна, береза)	Лизиметрические воды	0-12	алифатические – 12, ароматические – 5	Honge et al, 2001

Мотод высокоэффективной жидкостной хроматографии не позволяет определять широко представленные в природе оксикислоты – более сильные соединения по сравнению с карбоновыми кислотами, соединения с высокой реакционной способностью, анионы которых – полидентантные лиганды, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами многих металлов. Провести количественный анализ этой группы соединений возможно методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Ранее этим способом оксикислоты были детектированы в растениях (Muller, 2002; Halket et al., 2004), а также в выделениях микромицетов, изолированных с поверхности каменистых субстратов (Баринова и др., 2010; Сазонова и др., 2014).

В последнее время многочисленные публикации указывают на факт потепления климата. В регионах Арктики, в том числе российской, это вызывает оттаивание многолетней мерзлоты, а соответственно и водорастворимых органических соединений (Xu et al., 2009; Каверин и др., 2012). В таежных экосистемах изменение климата, возможно, приведет к повышению содержания легкорастворимых форм органических соединений в почвах в связи с увеличением количества корневых выделений растениями, повышением активности микоризы и стимулированием дыхания микроорганизмов в ризосфере (Van Hees, 2001).

Таким образом, каким бы методом не были выделены и идентифицированы низкомолекулярные кислоты, их содержание невелико. Вместе с тем, как показано И.С. Кауричевым с соавторами (1996), оценка роли водорастворимых органических соединений в почвенно-геохимических процессах не должна оцениваться с позиций «масштабного эффекта». Нативные гумусовые соединения в составе твердой фазы и водорастворимые органические вещества, хотя и взаимосвязаны генетически, в биоценозах Севера выполняют принципиально разные функции. В гумусовых соединениях на какой-то промежуток времени затормаживается круговорот углерода и других элементов, а с помощью водорастворимых органических соединений, напротив, интенсифицируется почвенно-геохимический круговорот веществ.

Еще одним источником актуальной кислотности почв являются ионы алюминия (III). В растворах подзолистых почв большая часть ионов алюминия – до 100 % (Толпешта, Соколова, 2009; 2011) связана в комплексные ионы с анионами органических кислот (Цыпанова, Фролова, 1961; Макаров, Недбаев, 1994 а, б; Lundstrom, 2000; Van Hees, 2000; Jansen et al., 2003), половина из них – с анионами низкомолекулярных органических кислот (Lundstrom et al., 2000). Многоосновные карбоновые кислоты (в частности, щавелевая), являясь полидентантными лигандами, образуют весьма прочные комплексные соединения (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Jansen et al., 2003). Однако самые стабильные металлоорганические комплексы образуют ароматические оксикислоты (Bache, 1974; Bertsch, 1986; Martell, Motekaitis, 1988; Sposito, 1989; Sikora, McBride, 1990; Shuk-Ching, McColl, 1991; Agren, 1991), далее по снижению устойчивости – производные предельных кислот и незамещенные предельные кислоты.

Существенный вклад в стабильность комплексных ионов вносит относительное расположение заместителей в бензольном кольце (Martell, Motekaitis, 1988). Наиболее высокой прочностью обладают металлорганические комплексные ионы, лигандами которых являются *орто*-изомерами, например, салициловая кислота (Sikora, McBride, 1990), в связи с максимальным сближением влияющих групп (Моррисон, Бойд, 1974). Менее устойчивы *мета*- и еще менее *пара*-изомеры. Дальнейшая стабилизация комплексного соединения, образованного Al^{3+} и анионом ароматической оксикислоты, возможна при наличии гидрокси- и метокси- групп (протокатехиновая, галловая кислоты, таблица 1.3) за счет возникновении межмолекулярных водородных связей

(Моррисон, Бойд, 1974). Низкомолекулярные органические кислоты образуют устойчивые, растворимые в воде, комплексные соединения не только с Al^{3+}, но с ионами $Fe^{3+/2+}$, Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Таблица 1.3 – Константы устойчивости (β) комплексных соединений ионов алюминия с органическими кислотами, образующимися в почвах

Название кислоты	β	Источник
Янтарная	2.09	Agren, 1991
Лимонная	7.9	Bache, 1974
Щавелевая	6.1, 11.1, 15.12	Adams, 1989
Фульвокислоты	8.6	Sposito, 1989
Протокатехиновая	15.33	Bache, 1974
Салициловая	12.9, 23.2, 29.8	Adams, 1989
Галловая	14.24, 25.36, 33.32	Bertsch, 1986

Реакция среды оказывает существенное влияние на процессы, протекающие в почвах: комплексообразование, окислительно-восстановительные реакции, осаждение и растворение малорастворимых соединений (Орлов, 1992; Воробьева, 1995; Амельянчик, Воробьева, 1999; Соколова и др., 2007; Таланов, Житый, 2007).

Влияние кислотности на реакции комплексообразования. В большей степени кислотность среды влияет на устойчивость комплексных соединений, если их лигандами являются анионы слабых кислот, обладающие более или менее ярко выраженными свойствами оснований. При этом устойчивость комплексов при подкислении их растворов определяется константами протолиза (диссоциации) слабой кислоты K_a и устойчивости комплексного соединения β. Влияние константы протолиза в том, что, чем более основными свойствами обладает анион-лиганд, т.е. чем слабее сопряженная с ним кислота, тем при более высоких значениях pH начинается распад комплекса при подкислении его раствора. Устойчивость комплексного иона не зависит от кислотности среды при значениях pH > pK_a. В этой области значений pH комплекс присутствует в растворе в недиссоциированном состоянии. При подкислении раствора до pH < pK_a комплекс все больше разрушается и тем в большей степени, чем более кислым является раствор (Ritchie, Posner, 1982). Так, доля ионов алюминия в форме

металлоорганических комплексов в общем содержании иона в растворе резко снижается при увеличении кислотности: при pH 4.5 она составляет более 90 %; при pH < 4 эта величина резко снижается (Driscoll et al., 1985; Martell, Motekaitis, 1988; Gerke, 1994; Jansen et al., 2003). Влияние константы устойчивости комплексного соединения β весьма существенно: чем выше эта константа, то есть чем изначально устойчивее растворимый комплекс, тем менее он чувствителен к подкислению раствора. Так, например, устойчивые комплексные ионы $[AlF_6]^{3-}$, $p\beta_6 = 20.67$, $I = 0$ (Лурье, 1989) не разрушаются в заметной степени даже при очень низких значениях pH.

Влияние кислотности на окислительно-восстановительные реакции. Значение pH раствора непосредственно влияет на окислительно-восстановительный потенциал и направление протекания окислительно-восстановительной реакции в случае, когда в ней фигурируют кислородсодержащие анионы, а, следовательно, в полуреакции принимают участие протоны (или гидроксогруппы), например,

$$MnO_{2(тв)} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O.$$

В данном примере увеличение кислотности способствует течению прямой реакции, увеличению окислительно-восстановительного потенциала и возрастанию силы окисленной формы. Подщелачивание вызывает обратные эффекты. В этой связи, изменяя кислотность среды, можно менять направление протекания окислительно-восстановительной реакции.

Значение pH среды определяет свойства окислительно-восстановительной пары и в том случае, когда участвующие ионы бескислородны и в формальной записи полуреакции H^+ (OH^-) не приведены. Примером такой реакции является

$$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+} \ (Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+).$$

Влияние реакции среды обуславливается тем, что простые катионы металлов в водном растворе ведут себя как кислоты, т.е. участвуют в реакциях протолиза (гидролиза). Данная реакция свойственна изучаемым нами почвам, в которых имеет место процесс глееобразования. При увеличении pH раствора равновесие смещается в сторону прямой реакции, что влечет за собой снижение концентрации ионов Fe^{3+}, в результате их превращения в гидроксокатионы $FeOH^{2+}$. Это, в свою очередь, уменьшает потенциал рассматриваемой окислительно-восстановительной пары. В результате окислительные свойства катиона Fe^{3+} с увеличением pH раствора ослабевают, а восстановительные свойства Fe^{2+} усиливаются.

Влияние кислотности на реакции образования и растворения малорастворимых соединений. Малорастворимые соединения чаще всего представлены гидроксидами и солями. Как гидроксиды, так и соли слабых кислот содержат в своем составе частицы, чувствительные к кислотности среды. В случае гидроксидов это гидроксогруппы, а в случае солей слабых кислот – это анионы, которые в зависимости от кислотности раствора в большей или меньшей степени подвергаются протолизу. В обоих случаях на гетерогенное равновесие накладываются процессы, сопровождающиеся переносом протона, что существенно влияет на растворимость малорастворимого соединения.

В общем случае гидроксиды являются амфолитами, т.е. могут вести себя и как основания ($MOH + H^+ \leftrightarrow M^+ + H_2O$, pK_{a1}), и как кислоты ($MOH \leftrightarrow MO^- + H^+$, pK_{a2}). Гидроксиды, которые обычно причисляют к основаниям или кислотам, можно рассматривать как предельные случаи, когда доминирующей является либо основная, либо кислотная функция. В общем случае для амфотерного гидроксида существует определенный интервал значений pH, внутри которого он существует в виде малорастворимого осадка. Идеальная кривая растворимости гипотетического гидроксида представлена на рисунке 1.1.

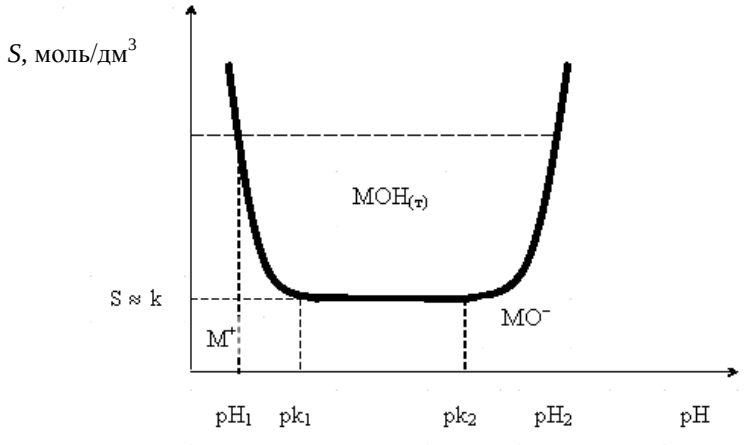


Рисунок 1.1 – Зависимость растворимости *S* гидроксида от значений pH

Кривые растворимости реальных малорастворимых в воде гидроксидов часто отличны от этой простой схемы. Отклонения от идеальной кривой, а иногда и полная ее трансформация, происходят по разным причинам. Если катион гидроксида обладает достаточно сильными кислотными свойствами, то вся кривая растворимости сильно сдвигается влево. Поэтому в некоторых случаях левая ветвь кривой полностью отсутствует. Типичным примером может служить $Si(OH)_4$. В том случае, когда катион

малорастворимого гидроксида обладает кислотными свойствами в ничтожно малой степени, вся кривая растворимости сильно сдвигается вправо, и на ней может отсутствовать правая восходящая ветвь, отвечающая растворению гидроксида в сильно щелочной среде. Это случай малорастворимых гидроксидов, у которых значительно преобладают основные свойства – например, гидроксиды Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} (таблица 1.1).

Искажение идеальной кривой растворимости происходит в результате целого ряда побочных явлений. Так, для гидроксидов, имеющих две и более гидроксогруппы в своем составе, в ходе изменения кислотности раствора возможно образование основных солей, которые зачастую являются малорастворимыми соединениями. В этом случае кривая растворимости меняет свой вид, потому что на поведение собственно гидроксида накладывает отпечаток и образующаяся на определенном этапе основная соль, свойства которой (в частности, растворимость) могут существенно отличаться от свойств рассматриваемого гидроксида. Другим «возмущающим фактором», способным повлиять на закономерности образования и растворения гидроксида, является образование гидроксокомплексов (Таланов, Житый, 2007).

Потенциальная кислотность почв

Обменная кислотность почв. В настоящее время под обменной кислотностью почв ($H_{об}$) понимают общее количество кислотных компонентов, которое удерживается на поверхности коллоидных частиц, преимущественно электростатическими силами и вытесняется катионами в раствор «нейтральной» соли (соли, образованной сильным основанием и сильной кислотой).

Основные положения теории обменной кислотности почв сложились к первой половине прошлого столетия (Орлов, 1992). В.А. Чернов (1947) экспериментально доказал, что носителями обменной кислотности в минеральных горизонтах большинства кислых почв являются не только ионы Al^{3+}, но и его гидроксокомплексы разной основности – $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^{+}$. Позднее было показано, что источником обменной кислотности почв могут быть также ионы Fe (Thomas, Hargrov, 1984; Воробьева, 1995). Присутствие обменного водорода как источника обменной кислотности почв возможно в органогенных горизонтах почв различного генезиса, а также в минеральных горизонтах кислых сульфатных глеевых почв, развитых на пирит-содержащих породах. При окислении пирита непрерывно образуется серная кислота (Соколова и др., 2007).

Необменная кислотность почв. В кислых почвах присутствуют кислотные компоненты, которые не вытесняются катионом в раствор нейтральной соли, но переходят в раствор солей, имеющих вследствие протолиза (гидролиза) щелочную реакцию среды. Для обозначения этих компонентов в различных странах мира используются разные термины, а для их определения – разные методы. Одним из наиболее широко используемых терминов для указанных кислотных компонентов является термин «необменная кислотность». Природа необменной кислотности почв также достаточно сложна и до конца не изучена. Известно, что главными носителями необменной кислотности являются функциональные группы специфических и неспецифических органических кислот, которые характеризуются сильно варьирующими значениями констант кислотности и, соответственно, депротонируются при титровании раствором основания в широком диапазоне значений pH.

Минеральные компоненты, которые обеспечивают формирование необменной кислотности, представлены минералами гидроксидов Fe^{3+} и Al^{3+}, аллофанами, имоголитом, боковыми сколами глинистых силикатов. Непосредственными носителями кислотности в этих компонентах являются поверхностные гидроксильные группы, способные отдавать протон в определенном интервале значений pH (Соколова, Толпешта, 2007). Для обозначения необменной кислотности часто используется термин «pH-зависимая кислотность», поскольку количество способных к депротонированию функциональных групп и на органических, и на минеральных компонентах тем выше, чем выше значения pH равновесного раствора.

Унифицированной методики определения необменной кислотности не существует. В большинстве стран мира необменную кислотность определяют по разности между полной емкостью катионного обмена (ЕКО), определяемой с использованием раствора $BaCl_2$ (в присутствие буферного раствора триэтаноламина) с pH 8.2-8.3 и суммой обменных катионов и обменной кислотности. В Росси принято определять гидролитическую кислотность – т.е. количество кислотных компонентов, экстрагируемых раствором ацетата натрия (NaAc).

Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса

В качестве одного из показателей кислотности почв используется доля обменных Al^{3+} и H^{+} в почвенном поглощающем комплексе, выраженная в процентах (или в долях

от единицы). Рассчитанная в процентах от емкости катионного обмена, эта величина носит название «степень насыщенности почв основаниями» или просто «насыщенность» почвенного поглощающего комплекса. В отечественном почвоведении степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса определяют чаще всего по формуле:

$$Q_{гид} = \frac{S}{S + H_{гид}} \cdot 100\ \%, \qquad (1.1)$$

где S – сумма концентраций обменных оснований, $H_{гид}$ – гидролитическая кислотность.

Показатель [100 – $Q_{гид}$] называется степенью ненасыщенности ППК. Некоторые авторы рассчитывают степень ненасыщенности по аналогичному уравнению, но вместо гидролитической кислотности подставляют значения обменной кислотности. Очевидно, что в этом случае степень ненасыщенности всегда выше и будет соответствовать доле суммы обменных Al^{3+} и H^{+} от эффективной ёмкости катионного обмена (ЕКО). В зарубежных странах также нет единообразия при определении этого показателя – разные авторы определяют ненасыщенность почвенного поглощающего комплекса в долях от емкости катионного обмена полной (определенной при pH 8.2) или ЕКО эффективной (определенной как сумма обменных катионов и обменной кислотности).

1.1.3. Методические проблемы определения показателей кислотности

Обменная кислотность почв. Согласно нормативному документу на методику измерения общей обменной кислотности, действующему в Российской Федерации, извлечение ионов из почв проводят раствором хлорида калия (c(KCl) = 1 моль/дм^3) с последующим титрованием солевой вытяжки раствором гидроксида натрия до pH 8.2 (ГОСТ 26484-85, 1985). В международной практике в качестве экстрагента, наряду с KCl, используют также раствор хлорида бария (c($BaCl_2$) = 0.1 моль/дм^3) (ISO 11260:2011, 2011). Значение pH 8.2, до которого проводят титрование вытяжек при определении обменной и других форм кислотности, выбрано по следующим соображениям. Данное значение pH устанавливается при парциальном давлении CO_2, соответствующем p_{CO2} атмосферного воздуха, в водной суспензии почвы, полностью насыщенной катионами и содержащей $CaCO_3$ в составе твердой фазы. При определении обменной кислотности использование раствора NaCl вместо KCl нецелесообразно, так

как ионы K^+ обеспечивает более полное вытеснение обменных кислотных компонентов по сравнению с ионами Na^+ или другими катионами, входящими в состав нейтральных растворов солей (Воробьева, Авдонькин, 2003, Авдонькин, 2005).

Ионы калия замещают протоны кислотных группировок (pK_a < 8.2) и катионы металлов почвенного поглощающего комплекса, переводя их в жидкую фазу. Такими компонентами могут быть ионы натрия, калия, кальция, магния (основные катионы) и алюминия (III)[4], марганца (II), железа (II, III) (кислотные) (ISO 11260:2011). Таким образом, общая обменная кислотность представляет собой сумму количеств эквивалентов ионов H^+, Al^{3+}, Fe^{3+} и Mn^{2+}, способных извлекаться из почвы раствором хлорида калия и взаимодействовать с гидроксидом натрия:

$$H_{об} = \frac{n(1/z\,M^{z+}) + n(1/1H^+)}{m},\ \frac{n(1/z\,M^{z+})}{m} = \frac{n(1/3\,Al^{3+}) + n(1/3Fe^{3+}) + n(1/2Mn^{2+})}{m}. \quad (1.2)$$

В действительности, зачастую содержание алюминия (III) в почвах, способного обмениваться на ионы калия, значительно и значимо больше, чем железа (III) и марганца (II), поэтому обменную кислотность, обусловленную подвижными ионами металлов, относят, как правило, только к Al (III).

Раздельное измерение количества эквивалентов ионов H^+ и металлов в составе общей обменной кислотности осуществляют потенциометрическим титриметрическим методом (по А.В. Соколову). Прописи процедур выполнения измерений обменной кислотности представлены в изданиях (Агрохимические …, 1975; Практикум…, 1999; Теория и практика…, 2006 и др.).

Отдельные составляющие обменной кислотности почв измеряют в три стадии:

1) измерение общей кислотности;

2) измерение кислотности, обусловленной кислотами. Ионы металлов связывают в комплексные соединения фторид-ионами, добавляя к солевому экстракту избыток фторида натрия:

$$Al^{3+} + 6\,F^- + 3\,Na^+ = Na_3[AlF_6]\downarrow;$$

$$Fe^{3+} + 6\,F^- + 3\,Na^+ = Na_3[FeF_6]\downarrow;$$

$$Mn^{2+} + 6\,F^- = [MnF_6]^{4-}.$$

[4]Здесь и далее по тексту написание “алюминий (III)” означает, что элемент присутствует в виде иона с валентностью III, но в зависимости от значений pH раствора его формы могут быть различны: Al^{3+}, а также его гидроксокомплексы (аналогично – марганец (II), железа (II, III)).

В присутствии фторид-ионов с гидроксид-ионами взаимодействуют только ионы H^+;

3) измерение кислотности, обусловленной ионами металлов косвенное – по разности общей кислотности и количеством эквивалентов кислот.

При определения обменных H^+ и Al^{3+} можно выделить ряд методических проблем, которые могут влиять на точность результата анализа – как завышая, так и занижая его. Однократная обработка образцов почв раствором хлорида калия с молярной концентрацией c = 1 моль/дм^3 не обеспечивает переход всех кислотных компонентов из поглощающего комплекса почв в жидкую фазу. Коэффициент на неполноту вытеснения варьирует в пределах 1.47-1.76 (Воробьева, Авдонькин, 2003).

Определение содержание кислотных компонентов в KCl-вытяжках осуществляют титрованием раствором NaOH. Точку эквивалентности (ТЭ) фиксируют визуально по фенолфталеину. Интервал значений pH перехода окраски фенолфталеина, соответствующий точке конца титрования (ТКТ), равен 8.2-10.0 (Лурье, 1989). В аналитической практике идеальным считается случай, когда pH(ТЭ) ≈ pH(ТКТ). Нахождение обменной кислотности подобным способом дает завышенные значения (Крешков, 1970; Logan, 1985; Амельянчик, Воробьева, 2003; Шамрикова и др., 2003 б, 2005 а), так как результаты анализа значительно искажаются из-за высокой чувствительности фенолфталеина к действию угольной кислоты (Крешков, 1971). Добиться устранения вредного влияния H_2CO_3 на точность титрования – довольно трудная задача. Для этого необходимо кипятить титруемый раствор (KCl-вытяжку) и использовать лишенную CO_2 дистиллированную воду, что предполагает метод А.В. Соколова, хотя в прописях есть различия в начальных и конечных значениях pH растворов или вытяжек, используемых в процессе определения обменной кислотности (Орлов, 2001). Более того, некоторые авторы считают обязательным приготовление стандартного раствора NaOH и раствора NaF в условиях, исключающих попадание в них атмосферного углекислого газа (Крешков, 1971). От условий эксперимента, в частности, состава солей, присутствующих в растворе, сильно зависит изменение окраски индикатора (Logan, 1985). Поэтому рекомендуют определять обменную кислотность методом потенциометрического титрования, а обменный алюминий (III) с помощью ализарина красного (интервал значений pH перехода окраски 10.0-12.0; Лурье, 1989).

Определение количества ионов алюминия (III) при нахождении обменной кислотности по А.В. Соколову основан на образовании комплексного иона, исходя из предположения, что весь алюминий (III) в растворе представлен аквакомплексом:

$$Al^{3+} + 6F^{-} \leftrightarrow AlF_6^{3-}, p\beta = 20.67 (I = 0).$$

Наличие гидроксокомплексов алюминия может приводить к завышению количества обменного Al^{3+} и соответственно – к занижению результатов определения обменного H^{+} (Воробьева, 1998), так как образовавшиеся в результате реакций гидроксид-ионы нейтрализуют часть обменных H^{+}.

$$AlOH^{2+} + 6F^{-} \leftrightarrow AlF_6^{3-} + OH^{-},$$

$$Al(OH)_2^{+} + 6F^{-} \leftrightarrow AlF_6^{3-} + 2OH^{-}.$$

Большая часть ионов алюминия в жидкой фазе подзолистых почв связана в алюмо-органические комплексные соединения. Основное требование, предъявляемое к применяемым в методах комплексообразования реакциям: образующиеся комплексные ионы должны характеризоваться большей константой устойчивости. Следовательно, разрушение Al-органических комплексных ионов и связывание алюминия во фторидный комплекс возможно лишь в том случае, если β_n первого ниже β_6 второго. В противном случае алюминий (III), связанный в наиболее кинетически инертные органоминеральные комплексы, при определении обменной кислотности оказывается неучтенным. Примером таких комплексов являются соединения, в которых в качестве лигандов выступают анионы идентифицированных в почвах салициловой (Adams, 1989) и галловой (Bertsch, 1986) кислот, а также фульвокислот (Sposito, 1989). Высокая устойчивость таких соединений связана с хелатным эффектом. На долю прочных комплексов приходится, по крайней мере, одна треть всех связей Al^{3+} с фульвокислотами (Evans, 1988; Sposito, 1989; Agren, 1991). Следует отметить, что в сильно кислых почвах эти эффекты не играют большой роли, так как доля гидроксо- и металлоорганических комплексов Al^{3+} заметно снижается при уменьшении значений pH (Martell, Motekaitis, 1988; Gerke, 1994).

Солевые вытяжки образцов с $pH_{KCl} < 3.5$ (таковыми являются вытяжки некоторых органогенных и минеральных горизонты глееподзолистых почв) могут содержать ионы Fe^{3+} (Лаптева и др., 2001) и Mn^{2+} (Шамрикова, 2002). Расчет количества ионов алюминия (III) при определении обменной кислотности по А.В. Соколову основан на образовании комплексного иона: AlF_6^{3-}, $p\beta = 20.67$ ($I = 0$). Однако ионы Fe^{3+} и Mn^{2+}

также образуют комплексные ионы FeF_6^{3-} ($p\beta = 16.1$, $I = 0$) и MnF_6^{4-}, ($p\beta_1 = 0.79$, $I = 1$) Лурье, 1989), поэтому расчетные концентрации Al^{3+} в составе обменной кислотности могут оказаться завышенными.

Понятие «обменный» $Al^{3+"}$ для таких объектов, как лесные подстилки или торфяные горизонты, используется условно, поскольку в их вещественном составе преобладают неразложившиеся и слаборазложившиеся растительные остатки, в том числе живой моховой очес и остатки сфагновых мхов (Шамрикова и др., 2005). Этот материал является главным источником ионов алюминия (III), представленного Al-органическими комплексными ионами различной устойчивости. Поэтому термин «обменные катионы» в отношении слаборазложившихся лесных подстилок можно использовать условно. Более корректно было бы их называть «катионами, переходящими в NH_4Cl-вытяжку». Собственно обменные катионы, занимающие обменные позиции на функциональных группах гуминовых и фульвокислот, присутствуют только в нижней части подстилки, уже частично подвергшейся гумификации. На неудачность понятия «обменные основания» с позиций теории Бренстеда-Лоури уже многократно указывалось ранее (Орлов, 1992; Соколова, 1993; Воробьева, 1995).

Переходу Al^{3+} в раствор соли препятствует также снижение растворимости органических соединений в условиях кислой среды (Макаров, Надбаев, 1994). Наиболее прочно связанные с органическими лигандами Al^{3+} не вытесняются K^+ в жидкую фазу при обработке раствором KCl (Thomas, Hargrove, 1984). В то же время, при низких значениях pH и большой ионной силе раствора, растворимость некоторых соединений Al, малорастворимых в воде, в растворе KCl может повышаться. Кроме того, при значениях pH 3.0-4.0 начинается растворение минеральных соединений, содержащих Al^{3+}. В результате в KCl-вытяжку переходит не только Al^{3+}, который был в нативной почве в обменном состоянии, но и его необменные формы.

Несмотря на все указанные методические проблемы, в России существует единственная аттестованная методика, регламентирующая измерение только общей обменной кислотности почв (ГОСТ 26484-85, 1985). Нормативный документ приписывает методике измерений относительную погрешность при обменной кислотности почв до 1 моль/кг – 25 %; св. 1 до 5 моль/кг – 10 %; св. 5 моль/кг – 7.5 %. Предел определения кислотности почв в данном нормативном документе не указан. Для

методики раздельного определения компонентов общей обменной кислотности (по А.В. Соколову) до настоящего времени метрологического исследования проведено не было, прописи имеют разночтения (Орлов, 2001). Вместе с тем в настоящее время все большее внимание уделяют контролю качества измерений характеристик экологического состояния природных объектов. Приоритетным в этой связи представляется использование аттестованных методик, а также описание точностных характеристик результатов измерений в соответствии со способами, установленными в настоящее время в Российской Федерации в связи с введением группы новых стандартов и рекомендаций (ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002, РМГ 76-2004). Последнее определяет необходимость в переработке отдельных методик измерений с целью установки приписанных характеристик погрешности методик в соответствии с принятыми нормами. Проверку качества измерений состава системы по аттестованной методике обязательно проводят по трем характеристикам (Ванчикова, 2010): прецизионность, правильность, точность (соответственно систематическая, случайная составляющие погрешности и их сочетание, Приложение 1).

Необменная кислотность почв. В отечественном почвоведении необменную кислотность в некоторой степени характеризует «гидролитическая кислотность» ($H_{гид}$). Находят этот показатель – общее количество кислотных компонентов – титрованием до значения pH 8.2-8.3 NaOAc-вытяжки из почвы раствором основания в присутствие фенолфталеина (молярная концентрация c(NaOAc) = 1 моль/дм^3). Полученное значение кислотности умножают на эмпирический коэффициент 1.75, вводя поправку на неполноту вытеснения, поскольку стандартная процедура определения гидролитической кислотности предусматривает лишь однократную обработку почвы раствором ацетатом натрия (ГОСТ 2612-91).

Некоторые авторы рекомендуют термин «гидролитическая кислотность» относить не к общей сумме кислотных компонентов, переходящих в NaOAc-вытяжку, а к разности между количеством кислотных компонентов, переходящих в NaOAc и KCl-вытяжки. Эта рекомендация основана на предположении о том, что в раствор ацетата Na^+ переходят и обменные Al^{3+} и H^+ с позиций с постоянным зарядом, и кислотные компоненты с зависимых от pH позиций, а в вытяжку KCl – только обменные Al^{3+} и H^+. Однако расчеты такого рода весьма условны. Ионы калия по отношению к H^+ и Al^{3+} являются более сильным вытеснителем, чем ионы натрия. Поэтому возможно, что во

многих кислых почвах в KCl-вытяжку переходят определенные кислотные компоненты с независимых от pH позиций, которые NaOAc-вытяжкой не извлекаются. Очевидно, что в этом случае рассчитывать разность между количеством кислотных компонентов в этих двух вытяжках не корректно. Кроме того, какое-то количество собственно обменного H^+ может переходить в вытяжку NaOAc с независимых от pH позиций с постоянным зарядом, а в вытяжку KCl – определенное количество протонов с зависимых от pH позиций (Соколова и др., 2007).

Факторы, определяющие соотношение между обменной и гидролитической кислотностью почв

Как правило, гидролитическая кислотность выше обменной, причем разница может быть значительной. Значения pH раствора ацетата натрия составляют 8.2-8.3, поэтому в него переходит большее количество H^+ с зависимых позиций по сравнению с раствором KCl, имеющим более низкое значение pH как в исходном состоянии, так и, в еще большей степени, после взаимодействия с почвой.

В органогенных горизонтах превышение гидролитической над обменной кислотностью может быть дополнительно связано с повышением растворимости органических соединений в условиях более высоких значений pH растворов. Нами ранее показано, что при титровании раствором основания водных суспензий органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв от исходного значения pH до 6 и выше в жидкой фазе последовательно повышается содержание углерода органических соединений (Шамрикова и др., 2002).

При определении обменной и гидролитической кислотности используются разные вытесняющие катионы, хотя определенное количество одних и тех же кислотных компонентов может переходить и в KCl, и в NaOAc-вытяжки как с обменных позиций с постоянным зарядом, так и с зависимых от pH позиций (Соколова и др., 2007). Ионы Na^+ обладают меньшей способностью вытеснять обменные катионы из почвенного поглощающего комплекса (Антипов-Каратаев, Кадер, 1974; Wiklander, 1975) и не вытесняют Al^{3+} из алюмоорганических комплексов (Hargrov, Thomas, 1984). В минеральных горизонтах K^+, являясь более сильным, чем Na^+ вытеснителем, может вызывать сжатие кристаллической решетки вермикулита и высокозарядного смектита, что препятствует полному вытеснению H^+ и Al^{3+} (Соколова и др., 2005). Вместе с тем в

подзолистых почвах, различных по гранулометрическому составу, степени выраженности дернового процесса, оподзоленности и гидроморфизма, при прочих равных условиях K^+ вытесняет из всех почв большее число кислотных компонентов, чем Na^+. Для всего массива горизонтов r = 0.62, причем в минеральных горизонтах коэффициент корреляции повышается до 0.80 (Авдонькин, 2005).

При определении гидролитической кислотности в образцах, содержащих почвенные хлориты, в вытяжке NaOAc частично могут растворяться прослойки гидроксида Al^{3+}, т.е. компоненты, лишь в небольшой степени переходящие в раствор нейтральной соли (Толпешта, Соколова, 2009).

1.2. Кислотно-основная буферность почв

1.2.1. Понятия, термины, методы определения

Антропогенные факторы подкисления почв способствуют повышению концентрации протонов в почвенном растворе и почвенном поглощающем комплексе, что изменяет процессы, происходящие в почве. Степень и направленность подобных изменений определяется величиной кислотной нагрузки и устойчивостью почв – кислотно-осно́вной буферной способностью.

Кислотно-основная буферность почв – одна из важнейших характеристик химического состояния почвы, которая определяет способность жидкой и твердой фаз почвы противостоять изменению реакции среды при добавлении к почве растворов кислот или оснований (Орлов, 1992). Буферные свойства почвы в отношении этих соединений играют ключевую роль в поддержании экологического равновесия в ландшафте. Именно от этих свойств зависит количество кислотных и основных реагентов, которое задерживается в почвенном профиле или мигрирует с раствором через почву и попадает в другие компоненты экосистем – биоту, почвообразующие породы, поверхностные и грунтовые воды. Поскольку кислотно-основные характеристики почвенного раствора контролируют миграционную способность большинства химических элементов, можно сказать, что кислотно-основная буферность почв – один из основных факторов, определяющих параметры большого геологического круговорота веществ (Соколова и др., 2007).

В соответствии с современными представлениями буферность системы характеризуется показателями емкости и интенсивности. Емкость буферности – это количество вещества эквивалента титранта, которое нужно ввести в вытяжку или суспензию почвы при заданном разбавлении для того, чтобы сместить значение pH от начальной точки титрования (pH НТТ) до некоторого заданного конечного значения, определяемого целью и задачами исследования. Она рассчитывается в единицах количества вещества эквивалента на единицу массы почвы, и каждая почва характеризуется единственным значением общей буферности в заданном интервале значений pH. Интенсивность буферности – это количество вещества эквивалента титранта, которое надо добавить, чтобы сместить величину pH системы на единицу (Соколова и др., 2001).

При изучении и количественной оценке буферности почв к кислотам и основаниям, наиболее распространенным методом является потенциометрическое титрование водных, солевых суспензий и вытяжек почв растворами кислот и оснований. Этот метод нашел широкое применение в первые десятилетия прошлого века и связан с именами Б.П. Никольского (1928) и Р. Брэдфилда (Bradfield, 1923, 1928; цит. по Чернову, 1948). Этот метод использовали в своих работах А.А. Роде (1941), В.А. Чернов (1948), К.К. Гедройц (1955), И.С. Кауричев (1962), Н.П. Ремезов (1989) и другие (Hartikainen, 1986; Понизовский и Пампура, 1993; Соколова и др., 2001; Позянк, Гамалко, 2001; Назырова, 2002; Кашулина, 2002; Алексеева и др., 2003, 2005; Кузнецов и др., 2007; Ишкова и др., 2010; Максимова и др., 2010; Толпешта, 2010; Назырова, Гарипов, 2011; Русакова и др., 2012).

Потенциометрическое титрование почвенных образцов выполняют двумя способами, которые условно называются непрерывным и равновесным потенциометрическим титрованием – соответственно НПТ и РПТ. Унифицированных методик определения кислотно-основной буферности обоих вариантов не существует, но при использовании НПТ измерение pH проводят через несколько минут после добавления титранта, а при РПТ – через более длительный промежуток времени, измеряемый часами и сутками (Понизовский, Пампура, 1993).

В.А. Чернов (1948) широко применял метод непрерывного потенциометрического титрования при изучении природы почвенной кислотности. Большое число публикаций посвящено кривым непрерывного потенциометрического титрования препаратов

почвенных гумусовых кислот почв (Posner, 1964; Sposito, Holtzclaw Holtzclaw, 1977; Stevenson, 1982; Thomas, Hargrove, 1984; Орлов, 1990 и др.) и глинистых минералов (Schwertmann, Jackson, 1964; Sawhney, Frink, 1966; Violante, Violante, 1980; Hiemstra et al., 1987; Иванова и др., 2002; Алексеева и др., 2003, 2005; Кузнецов и др., 2007; Масимова и др., 2010; Толпешта, 2010 и др.). В последние годы данный метод стал активно использоваться для оценки устойчивости почв к кислым техногенным осадкам (Копцик и Силаева, 1995; Иванова и др. 1996; Певный, Соколова, 1997; Кислотные осадки..., 1999; Позянк, Гамалко, 2001; Соколова и др, 2001; Кашулина, 2002; Кузнецов и др., 2007; Максимова и др., 2010 и др.).

Метод непрерывного потенциометрического титрования позволяет регистрировать только быстро протекающие буферные реакции. К таковым относятся гомогенные реакции в растворах, большая часть реакций катионного обмена, протонирование – депротонирование зависящих от pH сорбционных центров на поверхности органических соединений, глинистых минералов и гидроксидов алюминия и железа, растворение карбонатов (Schaller, Fischer, 1985; Hiemstra et al., 1987; Stumm, 1992; Понизовский, Пампура, 1993; Иванова и др., 2002; Алексеева и др., 2003, 2005; Кузнецов и др., 2007; Масимова и др., 2010; Толпешта, 2010 и др.). По многим буферным системам, присутствующим в почве, равновесие в системе почва-раствор в процессе непрерывного потенциометрического титрования не успевает установиться. Вместе с тем, преимуществом данного метода является возможность добавлять титрант небольшими порциями и, соответственно, изучать протекающие буферные реакции достаточно детально.

При равновесном потенциометрическом титровании более полно регистрируются реакции катионного обмена и медленно протекающие реакции растворения некоторых труднорастворимых компонентов (Толпешта, Соколова, 2005). Ограничения метода заключаются в невозможности получать информацию о буферных реакциях с такой степенью детальности, как при НПТ, поскольку титрант добавляют в систему большими порциями. Кроме того, при более длительном взаимодействии с титрантом в системе почва-раствор могут протекать вторичные реакции, затрудняющие интерпретацию результатов титрования. В отношении некоторых, наиболее труднорастворимых компонентов (например, силикатов), равновесие не успевает

установиться и при проведении равновесного потенциометрического титрования (Соколова и др., 2007).

Диапазон значений pH, в котором проводят титрование любым методом, зависит от целей исследования, но в большинстве случаев ограничивается пределами pH = 3 и pH = 10. Указанные значения pH выбраны по ряду причин. Во-первых, значения pH < 3 и > 10 и водных вытяжек и суспензий редко встречаются в почвах. Во-вторых, в указанных диапазонах буферным действием обладает дистиллированная вода, что может помешать выявлению буферных реакций с участием компонентов почвы. Наконец, в-третьих, при pH < 3 и > 10 происходит интенсивное растворение компонентов, а также другие существенные изменения, в результате которых формируется система, отличная от исходного состояния.

Основная проблема, возникающая при интерпретации результатов обоими методами, заключается в том, что почва – система полидисперсная, поликомпонентная и полифункциональная, состоящая из большого числа буферных компонентов, обычно имеющих близкие константы диссоциации. Поэтому кривая титрования почвенных образцов часто представляет собой пологую линию без заметных точек перегиба и платообразных участков. Достоверная идентификация буферных реакций, проходящих в процессе НПТ и РПТ, требует проведения специальных модельных экспериментов, в которых в процессе титрования ведутся наблюдения за изменением различных почвенно-химических характеристик.

Результаты непрерывного потенциометрического титрования можно представлять разными формами: в виде исходных, либо дифференциальных кривых титрования (Чернов, 1948; Филеп, Рэдли, 1989; Орлов, 1992 и др.), а также в табличной форме (Иванова и др., 2002; Кузнецов и др., 2007; Максимова и др., 2010 и др.).

1.2.2. Буферные реакции, протекающие при взаимодействии почвы с растворами кислот и оснований

Литературные данные о буферных реакциях, протекающих в процессе непрерывного потенциометрического титрования суспензий или вытяжек из почв, немногочисленны. В этой связи также рассматривается имеющаяся информация, полученная при исследовании изменения свойств почв под влиянием модельных кислых

осадков на почвы в полевых и лабораторных условиях, а также ряд работ по буферности почв к основанию, осуществленных в связи с изучением проблемы кислотности почв. Анализ и обобщение имеющегося собственного и литературного экспериментального материала по изменению свойств почв под влиянием кислотных реагентов позволил немецкому исследователю Б. Ульриху в 80-ых годах разработать концепцию буферных зон (Ulrich, 1983, 1986), позже дополненную Швертманном (Schwertmann, 1987) (таблица 1.4). В настоящее время данная концепция является теоретической основой при проведении исследований по взаимодействию почв с реагентами кислотной природы.

В соответствии с концепцией Ульриха в процессе взаимодействия с кислыми осадками почва проходит ряд стадий, каждая из которых характеризуется определенным диапазоном значений pH и определенным доминирующим буферным механизмом. Эти стадии Ульрих назвал буферными зонами. Хотя в целом концепция основана на представлениях термодинамики равновесных систем, в отношении некоторых реакций учитываются также кинетические характеристики. Поэтому каждая буферная зона охарактеризована двумя параметрами – емкостью и скоростью протекания буферных реакций.

Карбонатная буферная зона имеет значение только в почвах, содержащих карбонаты (pH > 6.2). Основной буферной реакцией является растворение карбонатов. Буферная емкость этой зоны равна 150 кмоль/га в пересчете на 1 % $CaCO_3$ в слое мощностью 0.1 м. Скорость буферной реакции достаточно высока, но она может снижаться, если карбонаты представлены обломками, покрытыми железистыми или глинистыми пленками. Продуктами буферной реакции являются ионы Ca^{2+} и HCO_3^- в растворе.

Силикатная буферная зона играет наибольшую роль в диапазоне значений pH от 5.0 до 6.2. Основным механизмом буферности является замещение протоном ионов щелочных и щелочноземельных металлов, входящих в кристаллическую решетку минералов. Поглощенные при выветривании протоны расходуются преимущественно на образование недиссоциированной кремневой кислоты. Буферная емкость этой зоны зависит от минералогического состава почвы, который определяет содержание катионов в кристаллических решетках. Последнее составляет, например, в мусковите и оливине соответственно 3 и 20 ммоль/г минерала, а в минералах осадочных пород – в среднем 5

Таблица 1.4 – Основные компоненты, определяющие буферность почв к растворам кислот по диапазонам значений pH (составлено по Schwertmann, 1987)

Компоненты почвы, определяющие буферность к растворам кислот	Основные реакции	Диапазон pH	Изменения химических свойств почв
1. Карбонаты щелочноземельных катионов			
- карбонаты	$CaCO_3+H^+ \rightarrow HCO_3^-+Ca^{2+}$	8.0-6.5	Выщелачивание $CaCO_3$
- гидрокарбонаты	$HCO_3^-+ H^+ \rightarrow CO_2+H_2O$	7.0-4.5	из почвы в форме $Ca(HCO_3)_2$
2. Носители зависящего от pH заряда			
- глинистые минералы (ГМ)	ГМ-OH/M+$H^+ \rightarrow$ ГМOH_2+M^+,	8.0-5.0	Потеря обменных катионов,
	ГМ-OH+$H^+ \rightarrow$ГМOH_2^+	6.0-3.0	протонирование зависящего
	R-(COO)M+$H^+ \rightarrow$R-COOH+M^+	6.0-3.0	от pH заряда
- гуминовые вещества	R-NH_2+$H^+ \rightarrow RNH_3$	7.0-4.0	
3. Силикаты			
- первичные силикаты	-(SiO)M+$H^+ \rightarrow$Si(OH)+M^+	< 7.0	Освобождение решеточных
- ГМ без постоянного заряда	-$(SiO)_3$Al+3$H^+ \rightarrow Si(OH)_3+Al^{3+}$	4.5	катионов, разрушение ГМ,
- ГМ с постоянным зарядом	$Mg(OOH)^-+3H^+ \rightarrow Mg^{2+}+M^++2H_2O$	4.8-3.0	снижение ЕКО
- в октаэдрах			Появление Al^{3+} в растворе и в
- в тетраэдрах	$AlO_2^-/M+4H^+ \rightarrow Al^{3+}+M^++2H_2O$		обменной форме, повышение
4. Оксиды-гидроксиды	$Al(OH)_3+3H^+ \rightarrow Al^{3+}+3H_2O$	4.5-3.0	ЕКО.
- гидроксиды Al (включая межпакетные прослойки)	$AlOHSO_4+H^+ \rightarrow Al^{3+}+SO_4^{2-}+H_2O$		Освобождение SO_4^{2-}
-Al-гидросульфат			
- оксиды и гидроксиды Fe	$FeOOH+3H^+ \rightarrow Fe^{3+}+2H_2O$	< 3.0	Появление Fe^{2+}, Fe^{3+} и Mn^{2+} в
- без восстановления	$4FeOOH+CH_2O+8H^+ \rightarrow 4Fe^{2+}+CO_2++7H_2O$	< 7.0	растворе и в обменной форме
- с восстановлением	$2MnO_2+4H^++CH_2O \rightarrow 2Mn^{2+}+CO_2++3H_2O$	< 8.0	
- оксиды и гидрксиды Mn			

ммоль/г. В пересчете на гектар в слое мощностью 0.1 м емкость силикатной буферной зоны равна 75 кмоль на 1 % силикатов. Учитывая, что в большинстве почв силикатный материал составляет основную часть твердой фазы, емкость силикатной буферной зоны можно считать практически неограниченной. Скорость растворения силикатов очень мала (0.2-2 кмоль/га год) и контролируется скоростью отделения поверхностных протонированных комплексов от кристаллической решетки (Stumm, 1992). Главными продуктами буферных реакций являются глинистые минералы, а основным изменением химических характеристик почвы – увеличение емкости катионного обмена.

Катионно-обменная буферная зона соответствует интервалу pH от 4.2 до 5.0. Основной буферной реакцией является вытеснение протоном обменных катионов, прежде всего Ca^{2+}, из почвенного поглощающего комплекса. Поскольку глинистые минералы самопроизвольно и довольно быстро переходят в формы, насыщенные Al^{3+}, основным продуктом реакции являются насыщенные Al^{3+} глинистые минералы, а при полимеризации гидроксокомплексов Al^{3+} в межпакетных промежутках лабильных трехслойных силикатов – минералы группы почвенных хлоритов. В пределах этой зоны происходит также переход в раствор Mn^{2+} за счет вытеснения его из почвенного поглощающего комплекса и растворения оксидов марганца. Буферная емкость катионно-обменной зоны примерно соответствует емкости катионного обмена и в слое 0.1 м в среднем равна 7 кмоль/га на 1 % илистой фракции, если она обеспечивается только минеральными компонентами. Скорость буферных реакций катионного обмена достаточно велика, а многие из них осуществляются практически мгновенно. В почвенном растворе, состав которого формируется в пределах катионно-обменной буферной зоны, содержание ионов Al^{3+} и некоторых тяжелых металлов может оказаться в токсичных для растений концентрациях.

Алюминиевая буферная зона соответствует значениям pH < 4.2, функционирует в основном в почвах гумидных дандшафтов. Главной буферной реакцией является вытеснение протоном в раствор алюминия (III), источником которого могут быть как гидроксиды Al^{3+} в виде самостоятельной фазы, так и ионы, входящие в кристаллические решетки минералов, включая прослойки гидроксида Al^{3+} в хлоритизированных структурах. В годовом цикле в верхних почвенных горизонтах значения pH могут существенно варьировать, прослойки гидроксида Al^{3+} могут или образовываться или подвергаться частичному растворению (Толпешта и др., 2010; Соколова и др., 2010;

Соколова, 2011), буферной алюминиевой зоны может изменяться. Продукты буферных реакций неблагоприятны для функционирования биоты, особенно в водах ручьев (Толпешта, 2012), поскольку в растворе появляются ионы Al^{3+} и ряда других металлов в токсичных для большинства растений концентрациях. Ёмкость алюминиевой буферной зоны оценивается в 100-150 кмоль/га на 1 % глинистых минералов в слое мощностью 0.1 м. Скорость буферных реакций в пределах этой зоны может быть очень разной – она максимальна для аморфных тонкодисперсных гидроксидов (несколько кмоль/га год) и значительно меньше для большинства глинистых минералов (десятые доли кмоль/га год).

Железистая буферная зона соответствует значениям pH < 3.2. Важнейшей буферной реакцией является растворение гидроксидов железа, а основным продуктом реакции – ионные формы Fe^{+} в почвенном растворе. В составе почвенного раствора, характерного для этой зоны, концентрации ионов Al^{3+}, $Fe^{3+/2+}$ и ряда других ионов металлов превышает порог токсичности для большинства растительных видов.

Изложенные представления Ульриха о буферных зонах и механизмах буферности почв по отношению к кислотам были развиты и дополнены работами У. Швертмана (Schwertmann et al., 1987). В своих работах он подчеркивал важную роль реакций протонирования зависящих от pH позиций, носителями которых являются органические соединения и минеральные компоненты, имеющие на поверхности гидроксильные группы – гидроксиды Fe и Al, аллофаны, имоголит, одна из базальных плоскостей каолинита, боковые сколы всех собственно глинистых минералов – т. е. тонкодисперсных слоистых силикатов. Буферные реакции протонирования сопровождаются увеличением положительного поверхностного заряда частиц. Диапазон значений pH, в котором происходят эти реакции, достаточно широк. Реакции протонирования, которые в настоящее время рассматриваются как реакции образования поверхностных комплексов, протекают с большой скоростью (Stumm, 1992).

Буферные реакции, происходящие в органогенных горизонтах

Изучение буферности органогенных горизонтов почв к **кислоте** имеет большое теоретическое и прикладное значение, поскольку от этого свойства во многом зависят количество и состав кислотных компонентов, преобразующих в условиях промывного водного режима нижележащие минеральные горизонты. Органогенные горизонты

первыми взаимодействуют с веществами, поступающими на поверхность почвы, с атмосферными осадками, как в естественных условиях, так и при техногенном воздействии.

Известно, что при взаимодействии кислот с органогенными горизонтами лесных почв наибольшее значение имеют следующие буферные реакции: реакции катионного обмена, диссоциация органоминеральных комплексов (Al, Fe, Mn), растворение солей сильных оснований и слабых органических кислот с последующим протонированием аниона кислоты, протонирование функциональных групп специфических и неспецифических органических кислот (Роде, 1941; Кауричев, Ноздрунова, 1962; 1969; Кауричев и др., 1996; Чертов, Меншикова, 1983; James, Riha, 1986; Thacker, Rutherford, Van Loon, 1987; Влияние атмосферного.., 1990; Vance, David, 1991; Копцик и Силаева, 1995; Копцик и др., 1998, 1999, 2002; Соколова и др. 1996; Иванова, 1999; Кашулина, 2002; Ишкова и др., 2010; Русакова и др., 2012 и др.).

Реакции катионного обмена. Термин «обменные катионы» в отношении слаборазложившихся лесных подстилок используется условно (раздел 1.1.3). Катионный обмен признается одним из ведущих механизмов взаимодействия кислоты с органогенными горизонтами лесных почв. Количество вытесненных из почвенного поглощающего комплекса катионов определяется богатством катионами исходной почвы, а также продолжительностью и силой воздействия кислотных реагентов. По данным разных авторов на эту реакцию расходуется 50-70 % от поступающих в почву протонов (James, Riha, 1986; Brown, 1987; Vance, David, 1991; Rampazzo, Winteried, 1992; Sogn, 1993; Копцик и Силаева, 1995; Копцик и др., 1998, 1999, 2002; Соколова и др., 2001; Иванова и др., 2002).

В различных типах почв процесс изменения состава обменных катионов протекает по-разному. Сопоставление имеющихся в литературе данных по интенсивности выноса элементов из почв под действием кислоты показывает, что процесс выщелачивания катионов носит селективный характер и, кроме химизма элемента, зависит от состава почвенного поглощающего комплекса. В нейтральных, богатых гумусом почвах с высокой степенью насыщенности ППК, преобладает протонно-кальциевый обмен; в кислых субарктических и подзолистых почвах наиболее интенсивно переходят в раствор Ca^{2+} и Mg^{2+}, в дерново-подзолистых – Mg^{2+}, Mn^{2+} (Skiba, Cresser, 1986; James, Riha, 1986; Brown, 1987; Гришина, Баранова, 1990;

Rampazzo, Winteried, 1992; Кислотные осадки.., 1999). Кроме указанных элементов в обменных реакциях с протоном участвуют ионы K^+ и Na^+ (Vance, David, 1991; Sogn, 1993; Соколова и др., 1996).

В работе Г.Н. Копцик и Е.Д. Силаевой (1995) приводятся результаты непрерывного потенциометрического титрования кислотой водных суспензий подстилок иллювиально-железистых подзолов, торфяно-глеевых и дерново-скрытоподзолистых почв. Исследования показали, что кроме реакций с участием обменных Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Mn^{2+} имеют место процессы с участием необменных соединений (предположительно, гидроксидов) Fe и Mn.

Общей закономерностью в изменении состава ППК подстилок под влиянием кислотных выпадений, является увеличение доли обменных водорода и алюминия в ППК. По данным Т.А. Соколовой и др. (1996) в органогенных горизонтах лесных подзолистых почв количество обменного алюминия по сравнению с исходными образцами может увеличиться в 1.2-4.8 раза. В верхних горизонтах лесных почв под буковым лесом, испытывающих значительное подкисление, происходит увеличение обменного алюминия с 1-7 до 44-83 % (Rampazzo, Winteried, 1992). Близкие результаты отмечались и другими исследователями (Ulrich et al., 1980; Гришина, Баранова, 1990; Кислотные осадки …, 1999; Sogn, 1993 и др.). Обработка почв разного генезиса кислыми модельными растворами вызывает заметное увеличение и гидролитической кислотности (Чертов, Меншиков, 1983).

Реакции диссоциации органоминеральных комплексных соединений. Как было показано в разделе 1.1.2, в органогенных горизонтах лесных почв органоминеральные комплексы – основная форма существования и миграции таких элементов, как Al и Fe. Вместе с тем участие Al- и Fe-органических комплексов подстилок почв, близких к иллювиально-железисто-гумусовым подзолам, в буферных реакциях незначительно, и на долю реакции диссоциации этих комплексов с последующим протонированием органических лигандов приходится около 10 % нейтрализованных протонов (James, Riha, 1986). При усилении кислотного воздействия в почвенном растворе в заметных количествах появляется мономерная частица Al^{3+} вследствие реакции диссоциации Al-органических комплексов с последующим протонированием аниона кислоты по схеме: $AlL_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3HL$ (Lofts et al., 2001).

Подобная реакция происходит с Mn-органическим комплексными соединениями; Fe-органические соединения диссоциируют при более низких значениях pH (Cronan, Schofield, 1979; Van Freisleben et al., 1986; James, Riha, 1986). Вместе с тем, некоторые авторы (Derome, 1991; Макаров, Недбаев, 1994 а, б; Ross, Bartlett, 1996) считают, что в лесной подстилке возможна иммобилизация из почвенного раствора Al^{3+}, Fe^{3+} и Mn^{2+} вследствие осаждения металлогумусовых комплексов. В результате эти элементы появляются в растворе только в том случае, когда количество мобилизованных ионов превосходит емкость их комплексного связывания органическими соединениями.

Растворение солей сильных оснований и слабых органических кислот с последующим протонированием аниона кислоты. А.А. Роде (1941) одним из первых применил метод НПТ для характеристики кислотно-основных свойств водных вытяжек из подзолистых почв разной степени гидроморфизма. Автор высказал предположение о наличии в водных вытяжках из лесного опада буферных систем, представляющих собой смесь относительно слабых органических кислот и солей этих кислот с катионами Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+}. В более поздних работах было показано, что в органогенных горизонтах лесных почв такие системы представлены прежде всего смесью оксалата Ca^{2+} и щавелевой кислоты, причем содержание оксалата Ca^{2+} может достигать 80 г/м^2 (Graurstein et al., 1977; Cromack, 1979; Malaczuk, Cromack, 1982).

По данным непрерывного потенциометрического титрования А.А. Роде (1941) также установил, что с усилением уровня гидроморфизма почвы в водных вытяжках из лесных подстилок возрастает содержание органического вещества, уменьшается содержание катионов и снижается значения pH за счет присутствия более сильных органических кислот. Наибольшей буферностью к кислоте характеризуется органогенный горизонт хорошо дренированной подзолистой почвы. Вытяжки из горизонтов Т1 и Т2 торфянисто-подзолисто-глеевой почвы характеризуются весьма низкой буферностью к кислоте из-за малого содержания катионов.

В работах И.С. Кауричева с соавторами (1962, 1969, 1996), также выполненных методом непрерывного потенциометрического титрования, были исследованы водорастворимые органические соединения в почвах подзолистой зоны. Автор экспериментально доказал, что с усилением увлажнения подзолистых почв в составе растворимых неспецифических органических кислот возрастает вклад наиболее сильной щавелевой кислоты. По мере разложения растительных остатков в водных вытяжках из

органогенных горизонтов уменьшается доля низкомолекулярных и возрастает доля специфических гумусовых кислот. По мнению Ф.Р. Зайдельмана (1998), периодически возникающие в почвах анаэробные условия и связанный с ними процесс глееобразования способствуют формированию наиболее подвижных фульвокислот.

В составе лизиметрических вод типичных подзолистых почв Республики Коми среди низкомолекулярных органических кислот наиболее часто и в больших количествах обнаруживается щавелевая, реже – фумаровая, лимонная, муравьиная, винная, янтарная, гликолевая кислоты, массовая доля углерода которых составляет 3-6 % от общего углерода водорастворимых органических соединений (Фролова, 1968).

Реакции протонирования функциональных групп специфических органических кислот почв. В одном из лабораторных опытов по исследованию взаимодействия органогенных горизонтов лесных почв с кислотами (James, Riha, 1986) образцы органогенных горизонтов почв порядка сподосолов, близких к иллювиально-железисто-гумусовым подзолам, обрабатывали азотной кислотой в количестве от 0 до 20 смоль/кг. Авторы пришли к выводу, что 40-80 % добавленных протонов может связываться за счет реакций протонирования слабокислотных функциональных групп и аминогрупп нерастворимого органического вещества. Буферность подстилок к кислоте оказывается тем выше, чем исходно более кислым был органогенный горизонт. Эту закономерность авторы объясняют более высокой селективностью к поглощению H^+ горизонтами, имеющими более кислую реакцию. Д. Такер с соавторами (Thacker, Rutherford, Van Loon, 1987), изучавшими воздействие модельных кислых осадков на иллювиально-железистые подзолы в условиях лабораторного опыта, также отмечают важную роль реакции протонирования зависящих от pH позиций, находящихся на функциональных группах специфических органических веществ. Аналогичные выводы получены в ряде работ (Соколова и др., 2001; Позняк, Гамалко, 2001; Кашулина, 2002).

Титрование раствором **оснований** водных, солевых суспензий и вытяжек из почв является главным методом изучения природы почвенной кислотности (Никольский, 1928; Чернов, 1948; Орлов, 1992; Воробьева, Авдонькин, 2003, 2006; Федоровский и др., 2005 и др.). Современные представления о взаимодействии органического вещества почв с растворами оснований можно сформулировать следующим образом. Основными донорами протонов являются функциональные группы гуминовых и фульвокислот, суммарная кислотность которых колеблется по

типам почв от 5.6 до 11.0 ммоль/кг препарата. При этом для одного и того же типа почв суммарная кислотность функциональных групп фульвокислот несколько выше кислотности алифатических структур гумусовых кислот (Орлов, 1990). Существенный вклад в создании буферности к основанию играют карбоксильные и фенольные группы. Меньшая доля общей кислотности приходиться на спиртовые, фенольные –ОН, амино-, хинонные и кетонные группы.

Способность к диссоциации функциональных групп специфических кислот зависит от конфигурации молекулы (Sposito, Holtzclaw, 1977). Предполагается, что молекула фульвокислот имеет гибкую конфигурацию и вытянутую неправильную или червеобразную форму, причем функциональные группы распределены вдоль поверхности молекулы неравномерно. При высоких значениях pH в растворе, низких концентрациях фульвокислот и электролитов, а также при пониженной температуре молекулы данных кислот находятся в неагрегированном состоянии, и все функциональные группы, способные к диссоциации при данном значении pH, могут вступать в реакции. При повышении температуры, концентрации в растворе кислоты или электролита, происходит изменение конфигурации молекул: они конденсируются, закручиваются, часть способных к ионизации функциональных групп оказывается окклюдированной внутри конденсатов. Основная часть карбоксильных групп титруется в достаточно широком интервале pH от 3 до 7, но преобладают –COOH группы со значениями pK_a, варьирующими в диапазоне от 4 до 5. В интервале pH 7-8 буферное действие связано с аминогруппами, при более высоких значениях pH – с фенольными (Sposito, Holtsclaw, 1977; Stevenson et al., 1982; Кауричев и др., 1962, 1969; Орлов, 1990; Walker et al., 1990). Методом pK-спектроскопии выявили наличие трех типов функциональных групп в молекулах фульвокислот, выделенных из торфянисто-подзолисто-глееватой почвы; эти группы характеризовались следующими значениями pK_a: pK_{a1} = 2.9, pK_{a2} = 6.2 и pK_{a3} = 9.7 (Лодыгин, Шамрикова, 1999).

Существенная роль в формировании буферности к основанию принадлежит водорастворимым органическим соединениям. Работами А.А. Роде (1941), М.М. Абрамовой (1947), И.С. Кауричева с соавторами (1962, 1963, 1972 и др.), А. Бергелина (Bergelin et al., 2000) было показано, что буферность к кислотам и основаниям водных вытяжек из лесных подстилок подзолистых почв контролируется содержанием в них растворенных органических соединений, представленных высокомолекулярными

соединениями типа фульвокислот и низкомолекулярными неспецифическими органическими кислотами (раздел 1.1.1).

Специфические и неспецифические кислоты обеспечивают буферность к основанию водных вытяжек из органогенных горизонтов почв в определенном диапазоне значений pH, в соответствии с константой ионизации. При pH < 5 в соответствии со значениями pK_a будет протекать реакция диссоциации муравьиной, винной, лимонной, щавелевой, бензойной, яблочной и глутаровой кислот. В интервале pH 6-7 происходит реакция депротонирования яблочной, глутаровой (по следующим ступеням), малоновой и малеиновой кислот. Значительно сложнее идентифицировать по данным титрования области значений pH, в которых осуществляется депротонирование различных кислотных компонентов специфических гумусовых кислот, из-за взаимного влияния функциональных групп друг на друга (Humic Substances in Soil…, 1985) и изменений в степени сегрегации гумусовых кислот (Bergelin, Wahlberg, Agren, 1997). Можно указать, что карбоксильные группы титруются в интервале значений pH 4-5, а фенольные гидроксилы имеют среднее значение pK_a, равное 10, и что растворенные гумусовые кислоты имеют более развитую периферию по сравнению с гумусовыми кислотами в твердой фазе (Humic Substances in Soil…, 1985).

Буферные реакции, происходящие в минеральных горизонтах

Большая часть исследований, в которых моделировали влияние **кислотных** выпадений на свойства всего почвенного профиля, представляют собой эксперименты в почвенных колонках или в условиях полевого опыта. В таком варианте бóльшая доля протонной нагрузки вступает в буферные реакции в пределах органогенных горизонтов, в минеральных горизонтах почвенный материал реагирует не столько с кислотой, сколько с продуктами ее взаимодействия с вышележащими горизонтами. В связи с этим значения pH после обработки кислотой снижается менее значительно, чем в органогенных горизонтах (Bitton, Boylan, 1985; Thacker, Rutherford, Van Loon, 1987). Взаимодействие кислоты с твердой фазой почвы в минеральных горизонтах включает преимущественно реакции катионного обмена и реакции с участием несиликатных соединений Al и Fe (Копцик и др., 1998, 1999, 2002; Иванова и др., 2002; Алксеева и др., 2003, 2005; Кузнецов, 2007; Максимова и др., 2010).

Реакции катионного обмена. По данным многих исследователей (Abrahamsen, 1984; Brown, 1987; Vance, David, 1991; Rampazzo, Winteried, 1992; Sogn, 1993; Гришина, Баранова, 1990; Макаров, Недбаев, 1994 а, б; Копцик и др., 1998, 1999, 2002; Соколова и др. 1996, 2001; Ишкова и др., 2010; Русакова и др., 2012 и др.) основные закономерности изменения состава почвенного поглощающего комплекса минеральных горизонтов, также как и органогенных, заключаются в уменьшении содержания обменных Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} и Mn^{2+} и увеличении доли H^{+} и Al^{3+}. Причем, в почвах, имеющих исходно умеренно-кислую реакцию, замещение протонами катионов осуществляется более активно, чем в сильнокислых почвах (Krug, Frink, 1983).

В лабораторном эксперименте, выполненном под руководством Л.А. Гришиной (1990), при промывке почвенных монолитов модельными кислыми осадками с pH 2.5 в количестве 5 годовых норм из профиля подзола были выщелочены 76, 79 и 44 % от обменных Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+} соотвественно. Для бурой лесной остаточно-карбонатной почвы эти значения составляли 87, 73 и 25 %, а для перегнойно-глеевой – 17, 43 и 12 %. При воздействии на исследованные почвы модельными кислыми осадками с pH 3.5 главной буферной реакцией был катионный обмен, а при более низких значениях pH модельных кислых осадков из почв происходил также вынос необменных, т.е. исходно более прочно закрепленных катионов. Авторы предлагают использовать отношение обменных Ca / Al в качестве критерия при оценке степени изменения почв под влиянием кислых осадков (Копцик, Силаева, 1995; Кислотные осадки..., 1999).

В шестилетнем опыте в монолит-лизиметрах со слабооподзоленной песчаной почвой при воздействии модельных кислых осадков с pH 6, 4 и 3 наблюдалась прогрессивная потеря обменных оснований по мере увеличения протонной нагрузки (Sogn et al., 1993). Аналогичные результаты были получены на таких же почвах, потеря обменных катионов происходила из всех горизонтов почвы, и ни в одном из горизонтов не наблюдается их накопления (Abrahamsen, Erstad, 1995).

По результатам лабораторного опыта с образцами иллювиально-железистого подзола, проведенного в статических и динамических условиях, установлено, что обменный Ca^{2+} в большей мере вытесняется при воздействии азотной кислоты, чем при обработке серной кислотой. При этом количество вытесненных в раствор катионов в иллювиальных горизонтах возрастает во времени. Авторы объясняют это явление тем, что в иллювиальных горизонтах под воздействием модельных кислых осадков

происходит не только вытеснение протонами обменных катионов, но и растворение минералов с освобождением катионов (Vance, David, 1991).

В восьмилетнем полевом опыте на почвах Норвегии при поливе модельными кислыми осадками с pH 4 содержание обменного Ca^{2+} даже несколько увеличивалось. При снижении pH до 3 и ниже наблюдалось резкое уменьшение количества обменных Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+} (Abrahamsen, 1984). Близкие результаты были получены в опытах в монолит-лизиметрах с оглеенной бурой лесной почвой (Abrahamsen, Stuanes, 1986). При промывке бурой лесной почвы Японии кислыми растворами при протонной нагрузке, эквивалентной 1 кмоль/га катионный обмен был основной буферной реакцией (Shibata et al., 1995).

В пятилетнем полевом опыте на суглинистых подзолистых почв Тверской области было выявлено, что при кислотных нагрузках 12 и 36 кмоль/га по сравнению с контролем наблюдается увеличение запасов обменного Ca^{2+} в горизонте А2 и во всей элювиальной части почвенного профиля за счет дополнительной мобилизации соединений в условиях кислой реакции. По мере увеличения кислотной нагрузки разница в запасах обменного Ca^{2+} между экспериментальной и контрольной площадками уменьшалась, поскольку количество способного к мобилизации Ca^{2+} постепенно исчерпывалось. Содержание обменных Mg^{2+} и K^{+} при увеличении кислотной нагрузки до 60 кмоль/га возрастали, поскольку начался процесс разрушения глинистых минералов, и в обменную форму начали переходить Mg^{2+} и K^{+} из кристаллических решеток (Соколова и др., 2001).

Во многих исследованиях, основанных на наблюдениях в районах выпадения кислых осадков, отмечается значительное снижение содержания обменных катионов. По данным В.В. Никонова и Н.В. Лукиной в иллювиально-железистых подзолах Кольского полуострова степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями уменьшается в несколько раз при переходе от фоновых территорий через техногенные редколесья к техногенным пустошам (Кислотные осадки..., 1999). В почвах различных регионов Швеции отмечено существенное снижение степени насыщенности почвенного поглощающего комплекса при продвижении с севера на юг параллельно снижению pH кислых осадков и увеличению протонной нагрузки, причем эта закономерность проявляется до глубины 220 см (Eriksson et al., 1992).

По данным Гильдебранда из бурых лесных почв Германии с 1969 по 1985 г. произошло выщелачивание практически всего обменного Mn^{2+} и большей части обменных оснований (Hildebrand, 1985). В Вогезах (Франция) в почвах, близких к бурым лесным, в период с 1990 по 1996 г. значимо уменьшилось содержания обменных Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+} (Dambrine et al., 1998).

Д. Такер с соавторами (Thacker, Rutherford, Van Loon, 1987) выполнили модельный эксперимент в колонках с образцами иллювиально-гумусового подзола. Образцы горизонтов A2 и Bf промывались фильтратами, прошедшими через подстилку, которая обрабатывалась смесью серной и азотной кислот в первом варианте опыта pH 3.5 и pH 2.0 во втором. В контрольном варианте опыта горизонты промывали дистиллированной водой с pH 5.7. В первом случае степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса снизилась на 5-10, во втором – 20-50 % по сравнению с контролем. При этом увеличение кислотной нагрузки вызывало интенсификацию выноса обменного кальция.

Трансформация форм соединений алюминия. Вопрос об изменении содержания и профильного распределения несиликатных соединений алюминия под влиянием кислотных осадков в условиях модельных экспериментов наиболее полно изучен для иллювиально-гумусовых подзолов. Исходный состав соединений Al^{3+} в почвах определяет направленность и глубину трансформации при вовлечении алюминиевой буферной зоны в процесс нейтрализации кислотного воздействия. Общим для соединений алюминия в кислых лесных почвах является переход менее подвижных форм в более подвижные: силикатных в несиликатные, окристаллизованных в аморфные. В элювиальных горизонтах, обедненных окристаллизованными соединениями, при больших кислотных нагрузках возможна мобилизация силикатного Al (Макаров, Недбаев, 1994 а, б). На участие аморфных форм алюминия в нейтрализации кислоты указывают и другие исследователи (Zhang, 1991; Funakawa et al., 1993; Алексеева и др., 2003; Толпешта, Соколова, 2004; Ишкова и др., 2010; Максимова и др., 2010; Русакова и др., 2012). Отмечается выщелачивание несиликатных соединений Al^{3+} из иллювиального горизонта и переосаждение их в нижележащих (Thacker et al., 1987; Brown, 1987).

Работы по оценке буферной способности к кислоте отдельных гранулометрических фракций минеральных горизонтов немногочисленны. Так, в

работах О.Н. Козловой с соавторами (1999), С.А. Алексеевой с соавторами (2003, 2005) и Ю.Г. Максимовой с соавт. (2010) отмечены существенные изменения минералогического состава илистой и тонкопылеватой фракций торфянисто-подзолисто-глееватой почвы. Эти изменения заключаются в увеличении содержания лабильных минералов группы вермикулита за счет иллитов и хлоритизированных структур.

По мнению Н.П. Чижиковой (Chizhikova, 1998) кислотное воздействие вызывает разрушение в первую очередь лабильных силикатов монтмориллонитовой группы как наиболее тонкодисперсных и гидрофильных. Под действием кислоты частично растворяются, частично теряют окристаллизованность тонкодисперсные глинистые силикаты, особенно смектитовой группы (Blumel, 1986; Козлова и др., 1999). Изучение минералогического состава почвы после обработки кислотой показало, что кислые растворы, имеющие pH 2, вызывают растворение прослоек гидроксида алюминия в хлоритизированных структурах (Thacker, Rutherford, Van Loon, 1987). Близкие результаты, полученные в условиях статического эксперимента (Толпешта, Соколова, 2005).

Следствием участия алюминиевой буфернной зоны в нейтрализации кислоты является возрастание концентрации алюминия в почвенном растворе (Driscoll et al., 1985; Schwertmann et al., 1987; Evans, 1988; Van de Salm et al., 2000 и др.). Однако в ряде работ высказывается мнение о том, что Al^{3+} появляется в жидкой фазе минеральных, как и органогенных горизонтов, лишь в том случае, когда количество реакционно-способных ионов Al^{3+} превышает способность органических соединений почвы связывать Al-органические комплексы (Макаров, Недбаев, 1994 а, б; Ross, Bartlett, 1996).

В кислых почвах глинистые минералы с постоянным зарядом являются носителями преимущественно независимой от pH кислотности, представленной обменным Al^{3+} и в меньшей степени – обменными H^{+}, Mn^{2+} и $Fe^{3+/2+}$. Аморфные и окристаллизованные гидроксиды Fe и Al, аллофаны, имоголит, каолинит, боковые сколы глинистых кристаллитов – компоненты без постоянного заряда, но имеющие на поверхности гидроксильные группы. Они являются носителями зависимой от pH кислотности, т.к. их поверхностные гидроксильные группы депротонируются при различных значениях pH в соответствии с величинами их pK_a (Воробьева, 1995; Thomas,

Hargrove, 1984; Brady, 1990; Козлова и др., 1999; Алексеева и др., 2003, 2005; Максимова и др., 2010; Русакова и др., 2012 и др.).

На кривых титрования **основанием** стандартных глинистых минералов, насыщенных H^+ и Al^{3+}, рядом авторов (Schwertmann, Jackson, 1964; Sawhney, Frink, 1966; Violante, Violante, 1980; Thomas, Hargrove, 1984; Hiemstra et al., 1987 и др.) было выделено 3 (иногда – 4) перегиба, соответствующих кислотным компонентам разной силы. Первые два перегиба на кривых, возникающие при нейтрализации наиболее сильнокислотных компонентов, все авторы интерпретировали одинаково – как нейтрализацию соответственно протонов и обменного Al^{3+} (pH соответственно 3-4 и 4-5). По поводу третьего и четвертого перегибов (pH 5.5-7.5) были высказаны разные точки зрения. Авторы относили их к реакциям нейтрализации гидроксополимеров Al^{3+}, депротонирования гидроксильных групп на боковых сколах глинистых минералов или нейтрализации слабокислотных аморфных продуктов, возникающих при частичном растворении кристаллической решетки минерала. Кроме собственно глинистых минералов, в буферных реакциях при воздействии основанием принимают участие минеральные почвенные компоненты – носители зависящего от pH заряда, главным образом, аморфные оксиды и гидроксиды Al и Fe, которые депротонируются в достаточно широком диапазоне pH (Stumm, 1992).

Следует подчеркнуть, что при значительном количестве исследований кислотно-оснвной буферности почв, значительная часть этих работ проведена на лесных почвах центральных и восточных регионов Европы, более северные территории изучены в меньшей степени.

Факторы, определяющие соотношение между буферной способностью и видами кислотности почв

При рассмотрении процессов, происходящих в органогенных и минеральных горизонтах при воздействии основанием, значение буферности сравнивается со значениями обменной и гидролитической кислотности. Основываясь на общепринятых положениях, рассмотренных выше, необходимо высказать некоторые соображения о возможном соотношении значений потенциальной кислотности и буферности к основанию, определенной по результатам непрерывного потенциометрического титрования водной суспензии почвы.

При определении обменной кислотности по А.В. Соколову получают значения преимущественно независимой от pH кислотности, поскольку вытесненный ионами калия обменный Al^{3+}, и в меньшей степени обменный H^+, находятся, главным образом, в межпакетных промежутках лабильных глинистых минералов с постоянным зарядом. Вместе с тем, при взаимодействии минеральных горизонтов кислых почв с раствором KCl могут протекать и другие реакции. Даже при самых низких значениях pH солевой вытяжки возможна реакция депротонирования наиболее сильнокислотных функциональных групп специфических органических кислот, имеющих величину pK_a ниже pH KCl-вытяжки. Примером таких групп являются наиболее сильнокислотные карбоксильные группы фульвокислот, имеющие значения pK_a < 3 (Stevenson, 1982; Рязанов и др., 2001). Поэтому в состав обменной кислотности, определяемой по Соколову, может входить некоторое количество зависимых от pH кислотных компонентов, содержание которых будет тем больше, чем выше значение pH KCl-вытяжки. Если в этой вытяжке, за счет присутствия большого количества сильнокислотных компонентов, значение pH устанавливается на уровне < 4, определенную роль могут играть диссоциация Al-органических комплексных соединений и растворения аморфных соединений Al^{3+}. Эти реакции осуществляются с потреблением H^+, обеспечивая буферность по отношению к кислоте (Ulrich, 1991). Перешедший в раствор Al^{3+} вступает в реакцию гидролиза с образованием протона и (или) гидроксокомплексов более низкой основности. Конечный результат в отношении изменения обменной кислотности будет зависеть от количества вступивших в указанные реакции и образовавшихся в результате этих реакций H^+. В определенных условиях за счет таких механизмов может наблюдаться увеличение количества H^+ и, соответственно, возрастание обменной кислотности.

При определении гидролитической кислотности действуют несколько иные механизмы. Равновесные значения pH вытяжки NaOAc достигают 6-7, что на 2 и более единиц выше, чем таковые для KCl-вытяжек (Орлов, 1992). Учитывая также, что ионы Na^+ являются более слабым вытеснителем, чем ионы K^+ по отношению к обменному Al^{3+}, можно заключить, что гидролитическая кислотность в значительно большей степени, чем обменная, представлена слабокислотными зависимыми от pH компонентами, т.е. протонами, находящимися на функциональных группах органических и минеральных веществ со значениями pK_a, достигающими равновесного

значения при pH NaOAc-вытяжки. Вместе с тем, некоторое количество Al^{3+} может быть вытеснено с обменных позиций с постоянным зарядом, и этому процессу может способствовать присутствие в системе ацетат-иона, дающего с Al^{3+} комплексные соединения. Экспериментально показано, что при обработке раствором NaOAc кислых почв, содержащих почвенные хлориты, в составе тонкодисперсных фракций наблюдается частичное растворение межпакетных прослоек гидроксида Al^{3+} в минералах группы почвенных хлоритов (Мартынов, Соколова, 1977).

В процессе непрерывного потенциометрического титрования основанием водных суспензий минеральных горизонтов главной буферной реакцией является депротонирование зависимых от pH обменных позиций, которое осуществляется во все большей степени по мере добавления титранта, повышения pH и вступления в реакции все более слабых кислотных компонентов. Реакция вытеснения ионами натрия обменного Al^{3+} с последующим его гидролизом в процессе титрования водной суспензии также происходит, но, по всей вероятности, имеет второстепенное значение вследствие влияния кинетического фактора. Известно, что реакции протонирования-депротонирования поверхностных OH^--групп на минеральных частицах происходят практически мгновенно (Stumm, 1992), в то время как реакция вытеснения обменного Al^{3+} может быть достаточно длительной (Sivasubramaniam, Talibudeen, 1972).

Среди других факторов, определяющих соотношение величин обменной и гидролитической кислотности и буферности можно назвать следующие:

– ионы натрия не вытесняют Al^{3+} из Al-органических комплексных соединений (Hargrove, Thomas, 1984);

– конец титрования при определении обменной и гидролитической кислотности фиксируют по фенолфталеину, а при непрерывном потенциометрическом титровании – потенциометрически, т.е. более точно (Logan et al., 1985);

– при определении обменной и гидролитической кислотности титруют вытяжки, характеризующиеся определенными равновесными значениями pH, в процессе титрования суспензий равновесие по многим буферным компонентам не успевает установиться;

– при определении гидролитической кислотности титрование проводят до 8.2, а при титровании – до 10, что приводит к дополнительному растворению органических и минеральных веществ и изменению конфигурационного состояния молекул

специфических кислот, вследствие чего увеличивается способность функциональных групп органических кислот к нейтрализации OH^--групп (Davis, Mott, 1981);

– при титровании время взаимодействия с титрантом заведомо меньше, чем время взаимодействия KCl и NaOAc с почвой.

Различные соотношения обменной, гидролитической кислотности и буферности определяются силой влияния указанных факторов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДОЛОГИЯ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Характеристика района исследований

Территория Республики Коми расположена на северо-востоке Европейской части России. Площадь республики составляет 416 тыс. км^2. Почвообразующими породами почти повсеместно, кроме Урала и отдельных вершин Тимана, являются четвертичные отложения: древнеаллювиальные и флювиогляциальные, главным образом, кварцевые пески; двучленные наносы – пески и супеси, подстилаемые с глубины 60-80 см моренными суглинками, а также моренные (19.2 % площади республики) и покровные (пылеватые) суглинки (8.6 %). Большая часть почвообразующих пород имеет кислую реакцию. В пылеватых суглинках на глубине более четырех метров встречаются карбонатные включения. Суглинки, несмотря на островное распространение, имеют мало зависящий от климатических условий и уровня гидроморфизма однородный гранулометрический и минералогический состав (Структурно-функциональная…, 2001). Значительная протяженность республики с севера на юг и преимущественно равнинный характер ее поверхности (она ограничена с востока Уральским хребтом и пересечена с северо-запада на юго-восток Тиманским кряжем) определили смену климата, а также отчетливое проявление широтной зональности в развитии биоты и почв.

Климат Республики Коми характеризуется как умеренно-континентальный умеренно-холодный. Республика входит в пределы арктической, атлантико-арктической и атлантико-континентальной климатических областей (Алисов, 1956). К арктической области относят самую северную часть – к северу от полярного круга, атлантико-арктическую – центральные районы, расположенные к югу от Полярного круга до 63° с.ш., в атлантико-континентальную – всю остальную часть территории. Количество осадков с юга на север республики существенно не изменяется. Однако значительно понижается среднегодовая температура воздуха, что обусловливает небольшой расход влаги на испарение и способствует повышению влажности климата и увеличению периода переувлажнения, поэтому многолетний среднегодовой коэффициент увлажнения возрастает (таблица 2.1). В таежных почвах влажность наиболее изменчива в поверхностном 30-сантиметровом слое. Континентальность увеличивается к востоку. На севере республики распространена многолетняя мерзлота грунтов. Глубина

залегания верхней границы многолетнемерзлотной толщи в значительной степени варьирует (Кононенко, 1986; Мажитова, 2008; Атлас почв…, 2010).

Различия гидротермических режимов вызывают изменения в составе биоты. Наиболее активные биологические процессы приурочены к верхней части профиля, основная масса корней растений расположена в подстилке, где сосредоточено и наибольшее количество, разнообразие микроорганизмов и мезофауны (Хабибуллина, 2009; Состояние биотического…, 2011; Виноградова и др., 2012). Распространение корней подземных органов в тундровой зоне в основном ограничивается глубиной 20, подзонах северной и средней тайги – 30 и 50 см соответственно (Полынцева, 1952; Арчегова, Забоева, 1974; Бобкова, 1987; Атлас почв, 2010).

Таблица 2.1 – Климатическая характеристика природных зон и подзон (Кононенко, 1986; Атлас почв…, 2010)

Зона, подзона	Метеостанция	Показатель					
		I	II	III	IV	V	VI
Тундра							
Южная кустарниковая тундра	Воркута	- 6.2	+ 12.0	- 20.5	548	130	2.64
Тайга							
Крайне-северная	Усть-Цильма	- 1.7	+ 14.6	- 16.9	541	284	1.90
Северная	Ухта	- 1.05	+ 15.9	- 17.2	540	–[1)]	–
Средняя	Сыктывкар	+ 0.4	+ 16.7	- 15.2	560	442	1.27
Южная	Объячево	+ 1.1	+ 16.9	- 14.6	622	–	–

Показатели: I – среднегодовая температура воздуха (°С), II – средняя температура июля (°С), III – средняя температура января (°С), IV – количество осадков за год (мм), V – испаряемость (мм), VI – коэффициент увлажнения по Н.А. Иванову.

[1)] Здесь и далее. Прочерк – данные отсутствуют.

Республика расположена в пределах двух физико-географических зон. Крайний северо-восток и ее север относятся к тундровой зоне с подзонами южных гипоарктических тундр и северной лесотундры, где господствуют ерниковые моховые тундры, преимущественно, ивняково-крупноерниковые (Александрова, 1977). Напочвенный покров образован зелеными, политриховаыми и сфгновыми мхами, лишайниками (Атлас почв.., 2010). Более 80 % пространства занимает лесная зона с подзонами южной лесотундры, крайнесеверной, северной, средней и южной тайги

(Юдин, 1954; Мартыненко, 1990). В пределах таежной зоны основной тип растительности, определяющий ландшафт – однотипные еловые леса (Иванова, 1952; Производственные силы.., 1954; Забоева, 1975; Бобкова, 1987; Леса Республики Коми, 1999). В подзонах крайнесеверной и северной тайги преобладают еловые леса долгомошной и зеленомошно-сфагново-долгомошной группы V бонитета. В южной тайге широко распространены еловые кислично-зеленомошные и кислично-папоротниковые леса II, III класса бонитета. В травяно-кустарничковом ярусе на дренированных местообитаниях значительна примесь трав. В средней и северной тайге участие травянистой растительности незначительно (Иванова, 1952; Атлас почв…, 2012).

Преобладающим компонентом микробной биомассы являются грибы (Рыбалкина, 1952; Стенина, 1964; Подзолистые почвы…, 1980; Хабибуллина, 2009; Состояние биотического…, 2011). Биомассса грибов увеличивается в направлении от тундры к северной и средней тайге, где достигает своего максимума, затем в южной тайге несколько снижается. Несмотря на то, что общим для всех почв является присутствие грибов рода *Penicillium*, во всех подзонах таежной зоны представители данного рода являются преобладающими, а в тундровой – второстепенными. Видовое разнообразие этого рода закономерно снижается от средней тайги к северной, а затем к тундре: от 30 видов к 11 и 6 соответственно. В южной и средней тайге присутствуют представители рода *Trichoderma* и *Mucor* в северной тайге – *Mortierella* и *Geomyces pannorum*, которые приспособлены к существованию в холодных условиях и наряду с представителями актиномицетов рода *Streptomyces* доминируют в тундре. В таежной зоне ель находится в облигативном взаимодействии с эктомикоризными грибами. Разнообразие типов эктомикориз зависит от гидротермических условий: в средней тайге корневые окончания ели характеризуются образованием 12 подтипов грибных чехлов, в крайнесеверной тайге – трех, среди которых преобладают плектенхиматические чехлы подтипов А и В. Пространственное распределение микоризных корней ели определяет видовой состав микромицетов – в ризоплане корней присутствуют шесть видов микромицетов, в основном представители рода *Penicillium*, которые не были обнаружены в лесной подстилке (Творожникова, 2009). Бактериальное население автоморфных суглинистых почв средней и северной тайги Республики Коми наиболее полно исследовано Т.А. Стениной (1964), тундровых почв – А.В. Рыбалкиной (1952). Во

всех почвах наиболее широко распространенным организмом является *Clostridium pasteurianum.* Подзональной особенностью почв средней тайги является существенное повышение количества *Clostridium pasteurianum* по сравнению с северными регионами. Актиномицеты не характерны для подзолистых почв (Рыбалкина, 1952).

В почвенном покрове подзональные особенности наиболее четко выражены в ряду автоморфных суглинистых почв дренированных ландшафтов. При сходстве почвообразующих пород суглинистого состава и положения в рельефе местности данные почвы формируются в разных гидротермических условиях (Кононенко, 1986; Атлас почв.., 2010). В подзоне южной тайги формируются дерново-подзолистые, средней – типичные подзолистые, северной и крайнесеверной – глееподзолистые. В подзоне южной тундры развиты тундровые поверхностно-глеевые почвы. По температурному режиму все изучаемые таежные почвы относятся к типу умеренно-холодных сезоннопромерзающих. Вместе с тем, дерново-подзолистые почвы заметно теплее типичных подзолистых, которые в свою очередь лучше прогреваются по сравнению с глееподзолистыми почвами (Забоева, 1975). Тундровые поверхностно-глеевые почвы относятся к холодным почвам – к длительно промерзающему типу от умеренно холодного до очень холодного подтипов (Димо, 1972). Подзолистые почвы развиваются в условиях промывного водного режима. В глееподзолистых почвах в течение вегетационного периода преобладают условия избыточного увлажнения (Забоева, 1975). Водный режим тундровых поверхностно-глеевых почв застойно-промывной, интенсивность промывания значительно ниже, чем в таежной зоне. Для глеевого тиксотропного и верхней части переходного горизонтов характерен застойный режим. Избыток влаги обусловлен снижением температуры, уменьшением расхода влаги на испарение и свойствами самой почвы. В итоге глееподзолистые и тундровые поверхностно-глеевые почвы по сравнению с автоморфными подзолистыми, находящимися в аналогичных позициях рельефа, но развивающимися в более южных подзонах, оказываются в условиях повышенного гидроморфизма (Кононенко, 1986).

Одновременно с изменением процесса почвообразования на хорошо дренируемых элементах рельефа от южной к северной тайге наблюдается общее сокращение плакорных территорий и увеличение площадей, занятых подзолисто-болотными и болотными почвами. Торфянисто-подзолисто-глееватые почвы формируются в условиях застойно-промывного водного режима. Нарастание гидроморфизма почв обусловливает

последовательную смену зеленомошного напочвенного покрова зеленомошно-долгомошным и долгомошно-сфагновым. Политриховые и сфагновые мхи в ходе жизнедеятельности продуцируют различные кислоты, в том числе оксикислоты (Флора …, 1952). Увеличение увлажнения также способствует снижению количества и видового разнообразия микромицетов. В болотно-подзолистых почвах преобладают грибы рода *Penicillium,* однако присутствуют виды, такие как *Chaetomium indicum, Trichoderma album, Aspergillus sp*. и др., не встречающиеся в автоморфной почве. Последние способны разлагать лигнин до пропановых цепей и ароматических колец (Мюллер, Лефлер, 1995), при окислении и демитилировании которых образуются различные замещенные и незамещенные алифатические и ароматические кислоты (Орлов, 1992). Способность к кислотообразованию у грибов рода *Penicillium*, преобладающих в почвах увлажненных позиций, выражена существенно выше по сравнению с представителями микобиоты автморфных почв рода *Trichoderma* и *Mucor* (Хабибуллина, 2009).

В тундровой зоне усиление увлажнения почв может зависеть не только от позиции в рельефе, определяющей распределение атмосферных осадков, но и наличия многолетнемерзлой толщи.

Таким образом, биота в ходе эволюции выработала различные приспособления к суровым условиям. Примерами адаптации являются формирование многолетней древесной хвойной растительности и мохового почвенного покрова, определяющих экономию ресурсов жизнеобеспечения. К числу приспособлений относятся и поверхностная корневая система, способствующая перехвату элементов питания в самом начале формирующегося вертикального водного потока, преобладание грибной микрофлоры и образование значительных количеств соединений кислой природы, в том числе, низкомолекулярных, позволяющих извлекать необходимые элементы питания на построение тела и функционирование организма. Дифференциация климатологических условий, а также гидрологических режимов по элементам рельефа устанавливают различия в составе и функционировании биоты, что в свою очередь определяет специфику процессов почвообразования (в том числе для почв, сходных литологически) и соответственно особенности формирования кислотности почв.

2.2. Объекты исследований

Авторские материалы. В качестве объектов исследований использовали почвы разной уровня увлажнения, сформированные на покровных суглинках и расположенные в различных природных зонах и подзонах территории Республики Коми (рисунок 2.1). В южной подзоне тайги – дерново-подзолистая неоглеенная, дерново-подзолистая глееватая ($П_д$), дерново-подзолистая глеевая почвы; в средней подзоне – типичная подзолистая (П), подзолистая поверхностно-глееватая ($П^{пг}$), торфянисто-подзолисто-глееватая ($Пб_1$); северной – глеподзолистая ($П^г$), торфянисто-подзолисто-глееватая; крайнесеверной – торфяно-подзолисто-глеевая ($Пб_2$) почвы. В тундровой зоне изучали тундровую поверхностно-глеевую ($Т^{пг}$) и торфянисто-тундровую глеевую почвы ($Тб_1$), различающиеся местоположением (вершина и склон увала соответственно). Уровень залегания мерзлоты в первой равен 140-150, во второй – 40-60 см. В результате торфянисто-тундровая глеевая почва хуже прогревается в летнее время и сильней выхолаживается зимой (Кононеко, 1986), вследствие чего температурные условия более резко ухудшаются с глубиной, в том числе в пределах органогенного горизонта (Мажитова, 2008). Указанные обстоятельства определяют особенности распределения биоты (Состояние биотического…, 2011; Виноградова и др., 2012). В тундровых, наиболее холодных почвах, состав низкомолекулярных водорастворимых органических кислот определяли не только в органогенных горизонтах, но и в живых частях растений, так как растения наряду с органогенными и минеральными горизонтами почв являются важнейшей средой обитания почвенных организмов (Кузнецова, 2005; Звягинцев, Зенова, 2005; Чернов и др., 2011). В тундровых экосистемах подобное расселение организмов отражает адаптацию сообществ к условиям среды.

Наименование исследуемых нами почв дано в соответствии с номенклатурой, принятой в «Классификации и диагностике почв СССР» (1977) и легендой к листу Q-41 (Воркута) (Государственная почвенная карта…, 1999). В целях сопоставления наименований почв в соответствие с Атлас почв… (2010) приведена корреляция с номенклатурой по «Классификации и диагностики почв России» (2004) и системой мировой базы почвенных ресурсов (World reference…, 2006), таблица 2.2.



Рисунок 2.1 – Схема районов проведения полевых работ, ландшафты и профили почв (1 – фото из Атлас почв…, 2010)

Отбор и пробоподготовка почв проведены согласно ГОСТ 17.4.4.03-86 и ГОСТ 17.4.4.02.-84. Характеристика объектов приведена в таблицах 2.3 и 2.4, морфологическое описание дано в работах (Почвы зоны переброски…, 1983; Процессы в целинных…, 1991; Канев, 2001; Шамрикова и др., 2005 а, 2007; Лодыгин и др., 2007; Атлас почв…, 2010; Безносиков, Лодыгин, 2012).

Таблица 2.2 – Корреляция наименований типов равнинных почв Республики Коми (Атлас почв…, 2010)

Классификация почв Республики Коми		
Классификация и диагностика почв СССР (1977), легенда к листу Q-41 (Воркута)	Классификация почв России (2004)	Мировая коррелятивная база почвенных ресурсов (World reference…, 2006)
Тундровые поверхностно-глеевые	Глееземы криометаморфические и криометаморфические почвы, в том числе глееватые	Stagnic Cambisols, Stagnic Cambisols (Gelic), Stagnic Cambisols (Gelic, Turbic)
Торфянисто-тундровые глеевые	Глееземы криометаморфические мелкоторфянистые и торфянистые	Histic Gleysols, Histic Gleysols (Gelic), Histic Gleysols (Gelic, Turbic)
Глееподзолистые	Глее-подзолистые, в том числе с микропрофилем подзола и светлоземы иллювиально-железистые	Stagnic Albeluvisols (Siltic), Stagnic Cutanic Albeluvisols (Siltic), Luvic Gleysols
Типичные подзолистые	Подзолистые, в том числе с микропрофилем подзола	Haplic Albeluvisols
Дерново-подзолистые	Дерново-подзолистые и подзолистые грубогумусовые	Umbric Albeluvisols Umbric Albeluvisols (Siltic)
Торфянисто-подзолисто-глееватые	Торфянисто-подзолисто-глееватые	Stagnic Histic Albeluvisols
Торфяно-подзолисто-глеевые	Торфяно-подзолисто-глеевые	Gleyic Histic Podzols

Таблица 2.3 – Объекты исследований

Зона, подзона		Тип фитоценоза	Почва	Координаты участка		Морфологическое описание, химическая характеристика
Тайга	южная	Ельник разнотравный	Дерново-подзолистая неоглеенная, Дерново-подзолистая глееватая	Летский стационар, 59°38’с.ш., 49°22’в.д.		Канев, 2001; таблица 2.4
		Ельник кислично-долгомошный	Дерново-подзолистая глеевая			
	средняя	Ельник черничный зеленомошный	Типичная подзолистая	Максимовский стационар (6 км к западу от г. Сыктывкара), 61°41’с.ш., 50°50’в.д., Усть-Куломский р-н, 62°38’с.ш., 54°35’в.д.		Путеводитель научной.., 2002; Шамрикова и др., 2005 а; таблица 2.4
			Подзолистая поверхностно-глееватая			
		Ельник долгомошно-сфагновый	Торфянисто-подзолисто-глееватая			
	северная	Ельник черничный зеленомошный	Глееподзолистая	Троицко-Печорский р-н	62°41’с.ш., 56°08’в.д	Почвы зоны переброски…, 1983; Лодыгин и др., 2007; Шамрикова и др., 2007; таблица 2.4
		Ельник долгомошно-сфагновый	Торфянисто-подзолисто-глееватая		62°41’с.ш., 56°08’ в.д.	
	крайне-северная	Ельник черничный зеленомошный	Глееподзолистая	Усть-Цилемский р-н, 65°26’с.ш., 52°29’в.д.		таблица 2.4
		Ельник кустарничковый долгомошно-сфагновый	Торфяно-подзолисто-глеевая	Интинский р-н, 65°58’с.ш., 60°16’ в.д.		таблица 2.4
Тундра		Ивняково-ерниковая моховая тундра	Тундровая поверхностно-глеевая	Воркутинский р-н	67°31’с.ш., 64°07’в.д.	Атлас почв…, 2010; таблица 2.4
		Ерниковая лишайниково-моховая тундра	Торфянисто-тундровая глеевая		67°35’с.ш., 64°09’в.д.	

Таблица 2.4 – Характеристика почв

Горизонт (глубина, см)	$\omega(C_{общ})$[1], %	pH_{H2O}	pH_{KCl}	Обменные катионы						Гидролитическая кислотность	Вытяжка Тамма		
				Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}, Mg^{2+}	H^+	Al^{3+}	H^+, Al^{3+}		Al^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}, Fe^{3+}
				$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг									
Дерново-подзолистая неоглеенная почва, южная тайга (разрез 21-Ш)													
A0(0-3)	22.1	5.11	4.58	244.1	40.1	284.2	6.4	15.2	21.6	402.0	–	–	–
A1(3-4)	13.7	4.21	3.66	69.3	12.3	81.6	4.6	71.8	76.4	393.0	–	–	–
A2(4-12)	1.1	4.31	3.76	3.4	1.5	4.9	0.2	40.8	50.0	68.1	–	–	–
A2B(12-22)	0.9	4.57	3.84	9.9	3.2	13.1	0.1	30.6	30.7	54.8	–	–	–
A2B(22-37)	0.7	4.65	3.71	20.4	8.6	29.0	0.1	36.7	36.8	58.5	–	–	–
B1(40-60)	0.7	4.65	3.56	65.1	34.7	99.8	0.1	42.2	42.3	79.2	–	–	–
B2(60-85)	0.7	4.83	3.61	80.9	44.8	125.7	0.3	27.6	27.9	68.1	–	–	–
B3(85-120)	-	4.93	3.78	83.6	45.1	128.7	0.2	15.2	15.4	49.2	–	–	–
BC(120-130)	0.9	5.21	3.9	93.1	52.0	145.1	0.2	8.2	8.4	41.4	–	–	–
Дерново-подзолистая глееватая почва, южная тайга (разрез 22-Ш)													
A0(0-2)	29.5	5.48	4.94	219.1	42.2	261.3	5.5	96.6	102.1	239.0	–	–	–
A1(2-5)	12.2	4.66	3.94	259.2	62.4	321.6	0.6	115.5	116.1	138.0	–	–	–
A2g(5-19)	1.1	4.70	3.86	14.2	4.7	18.9	0.1	28.9	29.0	50.3	–	–	–
A2B(19-50)	0.8	4.93	3.76	41.4	16.4	57.8	0.1	28.2	28.3	59.8	–	–	–
B1(50-68)	0.9	4.91	3.79	75.2	33.7	108.9	0.1	22.0	22.1	52.5	–	–	–
B2(68-84)	0.6	5.02	3.88	94.2	42.4	136.6	0.1	12.6	12.7	47.1	–	–	–
BC(84-110)	0.5	5.13	3.93	93.9	43.2	137.1	0.2	10.2	10.4	40.5	–	–	–
Дерново-подзолистая глеевая почва, южная тайга (разрез 23-Ш)													
A0(0-2)	19.5	5.29	4.63	139.1	14.9	154.0	0.3	13.5	13.8	274.0	–	–	–
A1A2g(2-7)	10.5	4.63	3.77	60.4	11.3	71.7	0.6	25.3	25.9	131.0	–	–	–
A2g(7-23)	1.6	4.70	3.91	22.5	4.6	27.1	0.2	31.8	32.0	77.6	–	–	–
A2Bg(23-35)	0.8	4.85	3.78	48.0	14.9	62.9	0.1	27.5	27.6	58.5	–	–	–
B1(35-76)	0.5	4.98	3.85	100.9	35.2	136.1	0.2	14.4	14.6	49.2	–	–	–
B2(76-105)	0.7	5.12	3.92	103.6	35.1	138.7	0.1	10.3	10.4	43.2	–	–	–
BC(105-120)	0.8	5.31	4.04	107.5	37.7	145.2	0.1	4.5	4.6	37.1	–	–	–
Типичная подзолистая почва, средняя тайга (разрез 10-ВП)													
A0(0–4)	26.5	5.5	4.8	199	87	285	9.8	17.6	27.4	224	81	7	88
$A2_1$(4–12)	0.8	5.1	3.6	7	2	9	0.5	22.5	23.0	31	89	18	107
Bf(12–17)	1.2	5.0	4.1	18	2	20	0.1	23.5	23.6	50	471	75	526
$A2_2$(17–35)	0.4	5.1	4.4	19	3	21	0.1	13.6	13.7	28	176	38	214
A2B(35-45)	0.3	5.3	4.3	28	9	37	0.1	16.4	16.5	34	180	39	219
B2(80–100)	0.3	5.8	4.4	110	70	180	0.2	5.8	6.0	22	123	39	162
Cg_{Ca}(140–150)	0.2	7.1	5.3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Подзолистая поверхностно-глееватая, средняя тайга (разрез 11-ВП)													
A0(0–5)	32.4	4.2	3.6	180	51	231	18.8	22.4	41.2	806	102	28	130
A2gh(5–6)	4.3	4.0	3.4	14	3	17	1.0	37.8	38.8	112	116	25	139
A2g(6–20)	1.4	4.6	3.8	7	2	9	0.2	34.3	34.5	64	110	43	153
A2Bg(20–45)	0.4	4.8	3.9	12	4	15	0.3	26.9	27.2	42	147	50	197
B2g(60–80)	0.3	5.1	4.2	93	53	146	0.4	9.6	10.0	47	177	25	202
Cg_{Ca}(140–150)	0.3	7.2	5.8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Торфянисто-подзолисто-глееватая почва, средняя тайга (разрез 8-ВП)													
O1(0–6)	44.3	4.8	3.6	187	29	217	8.8	53.9	62.7	1200	73	38	111
O2(6–10)	43.8	4.6	3.4	94	28	122	15.7	119.6	135.2	965	48	46	94
O3(10–14)	28.9	4.5	3.3	105	16	121	7.5	81.9	89.4	1010	95	52	147
A2gh(14–25)	1.7	4.7	3.8	15	2	17	0.2	38.2	38.4	65	170	31	201
A2Bg(25–40)	0.7	4.9	4.0	11	6	17	0.4	36.6	37.0	64	123	52	175
B2g(70–90)	0.2	5.3	4.1	93	52	145	0.3	6.7	7.0	30	174	50	224
Cg(120–130)	0.2	5.6	4.3	107	53	160	0.1	0.4	0.5	19	133	20	153
Торфянисто-подзолисто-глееватая почва, средняя тайга (разрез 54-01)													
O1(0-8)	44.4	3.97	2.95	215.5	46.2	261.7	22.0	51.9	73.9	754.0	24	3	27
O2(9-16)	44.4	3.77	2.80	112.2	26.3	138.5	15.8	168.0	183.8	944.0	247	8	255
A2gh(16-25)	4.3	3.74	3.25	9.3	2.4	11.7	5.3	83.8	89.1	22.1	183	21	204

A2g(25-37)	0.6	3.92	3.59	10.0	2.1	12.1	0.1	56.7	56.8	96.4	124	19	143
A2B(40-50)	0.3	4.40	3.71	10.5	2.4	12.9	0.1	46.6	46.7	66.9	112	13	125
B1(60-70)	0.3	4.90	3.70	30.6	18.5	49.1	0.1	32.5	32.6	56.1	82	17	99
B2(75-85)	0.3	4.97	3.77	58.6	32.5	91.1	0.1	173	17.4	44.2	82	12	94
BC(100-125)	0.3	5.30	4.14	92.1	50.3	142.4	0.1	3.7	3.8	28.0	82	11	93
Глееподзолистая почва, северная тайга (разрез 57-01)													
A0(0-8)	36.6	4.32	3.71	168.8	46.2	215.0	16.8	37.4	54.2	806.0	–	–	–
A2g (9-16)	1.4	3.91	3.30	10.5	4.6	15.1	0.1	58.1	58.2	122.0	–	–	–
A2f(16-25)	0.7	4.49	3.95	16.1	5.1	21.2	0.1	48.5	48.6	103.0	–	–	–
A2B(40-50)	0.3	4.49	3.85	18.1	5.6	23.7	0.1	46.0	46.1	81.1	–	–	–
B1(60-70)	0.2	4.60	3.77	20.8	13.7	34.5	0.1	39.4	39.5	96.4	–	–	–
B2(75-85)	0.1	4.96	3.81	42.0	33.6	75.6	0.1	17.2	17.3	39.6	–	–	–
BCg100-125)	0.1	5.27	4.00	68.4	42.9	111.3	0.1	7.0	7.1	24.6	–	–	–
Торфянисто-подзолисто-глееватая почва, северная тайга (разрез 58-01)													
O1(0-10)	41.3	4.15	3.14	108.6	47.2	155.8	19.8	59.4	79.2	61.6	112	3	115
O2(10-18)	43.5	3.94	3.21	28.0	5.0	33.0	2.6	254.8	257.4	84.4	565	56	621
A2g(18-25)	1.8	3.97	3.49	8.9	2.4	11.3	0.2	47.6	47.8	98.4	141	6	147
A2B1g(25-38)	0.2	4.55	3.75	13.5	9.4	22.9	0.1	32.5	32.6	56.1	135	14	149
B1(38-65)	0.2	4.54	3.74	14.1	9.8	23.9	0.1	32.6	32.7	52.5	112	11	123
B2(65-90)	0.2	4.79	3.81	45.8	29.1	74.9	0.1	20.6	20.7	45.2	130	11	141
BC(90-100)	0.1	5.10	3.94	70.1	40.5	110.6	0.1	9.4	9.5	34.0	124	9	133
Глееподзолистая почва, крайнесеверная тайга (разрез 56-01)													
A0(0-6)	38.4	4.42	3.76	140.8	34.3	175.1	19.3	35.3	54.7	825.0	77	6	83
A2g(6-12)	1.5	4.07	3.34	10.0	4.5	14.5	0.3	71.4	71.7	139.0	171	19	190
A2B1(12-35)	0.2	4.73	3.85	26.5	12.1	38.6	0.1	33.7	33.8	79.2	71	23	94
B1(35-60)	0.2	4.74	3.59	69.3	27.7	97.0	0.1	20.5	20.6	68.1	82	8	90
B2(60-100)	0.2	5.09	3.83	73.2	37.0	110.2	0.1	7.8	7.9	47.1	76	11	87
BC(100-120)	0.2	6.07	4.71	105.4	45.2	150.6	0.1	0.9	1.0	24.1	94	9	103
C>120	0.1	6.22	4.90	117.2	39.2	156.4	0.1	0.8	0.9	20.7	77	8	85
Торфяно-подзолисто-глеевая почва, крайнесеверная тайга (разрез 12-Ш)													
O1(0-15)	44.2	3.98	3.13	63.9	18.3	82.2	14.7	57.7	72.4	633.0	–	–	–
O2(15-25)	43.5	3.91	3.22	83.5	17.2	100.7	7.6	87.4	95.0	721.0	–	–	–
O3(25-28)	42.8	3.95	3.37	55.2	10.0	65.2	1.0	188.1	189.1	882.0	–	–	–
A2Bhg(28-35)	40.7	4.12	3.68	28.8	4.4	33.2	1.9	89.5	91.4	602.0	–	–	–
G(35-45)	3.1	4.32	3.7	7.1	2.8	9.9	0.1	50.4	50.5	108.0	–	–	–
Тундровая поверхностно-глеевая почва, южная тундра (разрез 11-Ш)													
A0(0-1(2))	31.1	5.16	4.78	214.9	20.3	235.2	1.9	1.9	3.8	293.0	–	–	–
A0Ah(1(2)-13)	1.6	4.24	3.69	20.4	7.7	28.1	0.1	53.1	53.2	98.4	–	–	–
G(13-39)	1.1	4.16	3.80	10.1	4.6	14.7	0.1	49.9	50.0	90.4	–	–	–
B1(42-70)	0.7	4.77	3.98	59.3	20.3	79.6	0.1	8.4	8.5	37.9	–	–	–
B2(70-100)	0.7	5.61	4.46	62.6	20.9	83.5	0.1	0.7	0.8	19.8	–	–	–
Торфянисто-тундровая глеевая почва, южная тундра по Атлас почв…, 2010													
O1(0-14)	-	3.7	3.1	17.7	3.0	20.7	-	-	-	936	–	–	–
O2(10-21)	-	3.7	3.2	0.5	0.4	0.9	-	-	-	669	–	–	–
G(21-40)	0.6	4.5	3.5	0.5	0.4	0.9	-	-	-	103	–	–	–
Bfg(40-60)	1.3	4.6	3.6	0.4	0.2	0.6	-	-	-	119	–	–	–
Bg(60-95)	0.3	4.7	3.5	6.9	2.7	9.6	-	-	-	101	–	–	–
BCkr(95-115)	0.4	6.0	4.6	11.1	4.0	15.1	-	-	-	20	–	–	–
Ckr(115-120)	0.5	6.4	5.0	10.7	3.7	14.4	-	-	-	16	–	–	–

Примечание: [1)] массовая доля общего углерода органических соединений, $n(1/z\ X^{z+})/m$ (ммоль/кг) – количество вещества эквивалента в единице массы почвы (Приложение 2).

База данных. По архивным, литературным источникам за период 1952-2012 гг. (Барановская, 1952; Иванова, Полынцева, 1952; Полынцева, 1952; Почвы Коми АССР, 1958; Беляев и др., 1959; Почвы Печорского…, 1965; Арчегова, 1972, 1976, 1985; Материалы по почвам Коми…, 1972; Арчегова, Забоева, 1974; Забоева, 1975, 1989;

Почвы восточно-европейской…, 1976; Игнатенко, 1979; Подзолистые почвы…, 1980; Генетические особенности…, 1981; Почвы зоны переброски…, 1983; Таежные почвы… , 1985; Почвы европейского …, 1989; Продуктивность подзолистых…, 1989; Процессы в целинных…, 1991; Канев, 2001; Путеводитель научной почвенной экскурсии, 2002; Атлас почв…, 2010), а также с использованием авторских материалов (таблица 2.4) составлена база данных показателей кислотности почв Республики Коми. Набор горизонтов в каждом профиле почвы ограничивался имеющимися в литературе данными. В зависимости от поставленных задач работа велась с различными типами почв и разными характеристиками их кислотности (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Фрагменты базы данных показателей кислотности почв Республики Коми

№	Объекты исследований	Показатель	Задача
1	Профили таежных почв, различающихся по составу почвообразующих пород, гранулометрическому составу, степени выраженности оподзоленности, гидроморфизма и дернового процесса: - совокупность органогенных горизонтов (47 образцов, 34 разреза), - совокупность минеральных горизонтов (287 образцов, 65 разрезов	pH_{KCl}, обменная кислотность	выявление источников pH_{KCl} почв
2	Основные генетические горизонты (A0, A2 (G), B2) автоморфных суглинистых почв: 1. таежные (73 разреза): дерново-подзолистые, типичные подзолистые, глееподзолистые, 2. тундровые (22 разреза) поверхностно-глеевые	pH_{H2O}, pH_{KCl}, потенциальная кислотность, степень насыщенности ППК	- оценка варьирования показателей кислотности почв, - определение взаимосвязей между различными показателями кислотности почв

2.3. Методологические подходы и методы исследований

Методологической основой исследования явился *системный подход* к анализу и синтезу данных, который включил рассмотрение почвы как компонента экосистемы, функционально тесно связанной с другими компонентами, в первую очередь, с растительностью, почвенной микробиоты и почвенной фауны. Особенностью методологии работы было изучение проблемы кислотности почв *на различных иерархических уровнях* (Карпачевский, 1977; Воронин, 1979; Розанов, 1983) – почвенного покрова, почвенного профиля, почвенного горизонта и уровня рассмотрения конкретных реакций на ионно-молекулярном уровне (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Показатели кислотности почв и методы изучения на разных иерархических уровнях

<table>
<tr><td rowspan="2"></td><td colspan="4">Уровни (подуровни) изучения кислотности почв</td></tr>
<tr><td>Почвенный покров</td><td>Частный профиль – кислотный</td><td>Почвенный горизонт</td><td>Ионно-молекулярный</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Показатели</td><td colspan="3">Параметры кислотно-основного состояния почв, их вариабельность и взаимосвязи; источники кислотности и кислотно-основной буферности почв</td><td rowspan="2">Состав и содержание индивидуальных органических кислот, ионов металлов</td></tr>
<tr><td>-</td><td colspan="2">Запасы буферных компонентов</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Методы исследо-вания</td><td colspan="3">Методы одномерной и многомерной статистики, потенциометрия, фотометрия</td><td rowspan="2">Газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, атомо-эмиссионный метод</td></tr>
<tr><td>-</td><td colspan="2">рK-спектороскопия, модельный лабораторный эксперимент, математическое моделирование, метод высокотемпературного каталитического окисления</td></tr>
</table>

Наиболее высокий уровень – уровень почвенного покрова на примере двух природных зон – тундровой и таежной, а также сочетаний комплексов автоморфных и полугидроморфных почв. На данном уровне предполагется решение нескольких задач. Во-первых, получение информации о пространственно-временном варьировании и выявление взаимосвязей и взаимозависимостей показателей кислотности. Решение данных аспектов будет осуществляться посредством статистической обработки и анализа показателей кислотно-основного состояния составленной базы данных,

полученных за последние 60 лет. Вторая задача – выявление влияния уровня гидроморфизма почв на природу кислотности и кислотно-основной буферности почв.

Следующий уровень изучения – почвенный профиль. По мнению А.А. Роде (2009) в профиле почвы можно выделить и изучать частные профили – гумусовый, гидрологический, солевой и др.; О.С. Хохловой (2008) в числе частных профилей был приведен также карбонатный профиль. Нами выделен частный кислотный профиль. На данном уровне предполагается получение информации о типах профильного распределения различных показателей кислотности, запасах буферных компонентов (к кислотам и основаниям).

На уровне генетического горизонта наиболее принципиальным представляется выявление главных источников потенциальной кислотности почв методами математического моделирования (термодинамических расчетов), а также идентификация буферных реакций, протекающих в почвах при воздействии кислых и щелочных растворов, с помощью модельного лабораторного опыта. Для уровней почвенного типа и горизонта также предполагается рассмотрение вопросов вариабельности показателей кислотно-основного состояния, расчет количества кислотно-основных групп методом р*К*-спектроскопии. На ионно-молекулярном уровне формирования кислотности почв будет определен состав и содержание индивидуальных низкомолекулярных органических кислот, содержание ионов металлов.

Использование *комплексного подхода*, как методологического принципа исследования, позволило оценить влияние внешних факторов (климата, рельефа, водного режима) на формирование кислотно-основного состояния почв. Подбор объектов осуществляли по зонально-генетическому принципу. Интерпретацию данных проводили с использованием протолитической теории И. Бренстеда и Т. Лоури (Угай, 1997). При проведении исследований были использованы современные методы полевых и аналитических работ, приемы физического и математического моделирования, обработка проводилась методами параметрической и непараметричнеской статистики.

Характеристика кислотности исследуемых почв

В работе использован принятый в отечественном почвоведении понятийно-терминологический аппарат и применяются такие термины, как обменные катионы, обменный Al^{3+}, гуминовые и фульвокислоты. Автор отдает себе отчет в том, что для

таких объектов, как лесные подстилки, эти термины можно использовать условно (раздел 1.1.3). При работе с лесными подстилками и торфом к гуминовым и фульвокислотам относят соответственно органические вещества, извлекаемые щелочной вытяжкой и осаждаемые кислотой, а также кислоторастворимые соединения. При этом в соответствующие вытяжки попадают не только собственно специфические гуминовые, но продукты щелочного и кислотного гидролиза неспецифических органических соединений. Разделить их на фракции при использовании современных методов исследования органических веществ не представляется возможным (Орлов, 1990). Указанные термины, таким образом, в отношении горизонтов используются не столько в соответствии с их истинным значением, сколько в соответствии с методами их количественного определения.

Химические анализы (таблица 2.7) выполняли в одной повторности общепринятыми методами (Воробьева, 1995).

Таблица 2.7 – Показатели кислотности почв

Показатель	Характеристика показателя	Нормативный документ	Погрешность методики (P = 0.95)
pH водной вытяжки	pH суспензий, соотношение почва: вода 1:25 – органогенные 1:2.5 – минеральные горизонты	ГОСТ 26423-85	0.1 ед. pH
pH солевой вытяжки		ГОСТ 26483-85	0.1 ед. pH
Сумма обменных H^+ и Al^{3+}	Количество вещества эквивалента в килограмме почвы	ГОСТ 26484-85	< 1 моль/кг – 25 %, 1-5 моль/кг – 10 %, > 5 моль/кг – 7.5 %
Гидролитическая кислотность		ГОСТ 26212-91	12 %

Определение общего углерода водорастворимых органических соединений

Определение углерода водорастворимых органических соединений ($C_{ВОС}$), а также содержание низкомолекулярных органических кислот проводили в водных вытяжках из органогенных горизонтов почв. Водные вытяжки из почв готовили в соотношении 1 : 25. Суспензии встряхивали 15 мин. на электромеханической мешалке, фильтровали через складчатый фильтр квалификации «синяя лента» (диаметр пор 2 мкм).

Косвенный метод по методике определения дихроматной окисляемости в почве и природных, питьевых и сточных водах (ПНДФ 14.1:2:4.190-03, 2003). Метод измерений значений дихроматной окисляемости (химическое потребление кислорода – ХПК) в пробах (от 5.0 до 160 мгО/дм^3) основан на регистрации фотометрическим методом уменьшения концентрации дихромат-ионов, происшедшего в результате взаимодействия этих ионов с органическими соединениями пробы в кислой среде при нагревании в присутствии серебряного катализатора. Измерение высоких значений ХПК (от 100 до 800 мгО/дм^3) основано на регистрации фотометрическим методом концентрации ионов гексааквахрома (III), образующихся в результате восстановления дихромат-ионов. Устранение мешающего влияния хлорид-ионов осуществляли добавлением к анализируемой пробе сульфата ртути (II). Фотометрическое определение остаточных количеств дихромат-ионов производили на анализаторе жидкости «Флюорат-02», в котором заложена программа расчета химического потребления кислорода раствора по измеренным значениям его оптической плотности. Градуировку анализатора жидкости проводили по раствору щавелевой кислоты. Массовую концентрацию углерода водорастворимых органических соединений в водной вытяжке рассчитывали по формуле:

$$\rho(\mathrm{C_{ВОС}}) = \frac{\rho(\mathrm{O})M(^1/_4\mathrm{C})V_к}{M(^1/_2\,\mathrm{O})V_a}, \qquad (2.1)$$

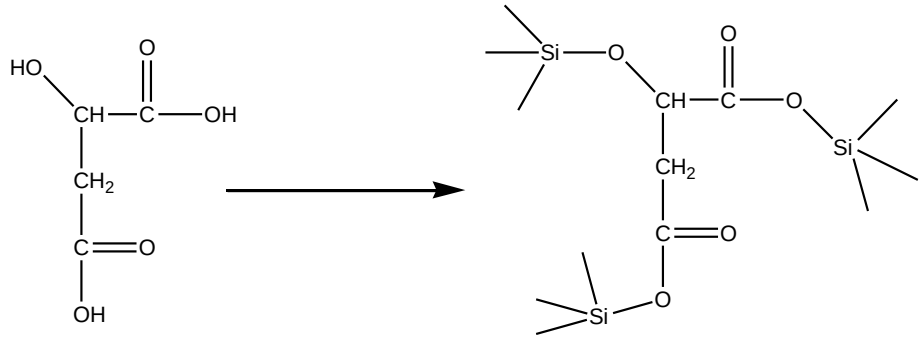
где $\rho(\mathrm{O})$ – показатель дихроматной окисляемости системы (ХПК), мгО/дм^3; $M(^1/_4C)$ – условная молярная масса эквивалента углерода, г/моль; $M(^1/_2\,\mathrm{O})$ – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль; $V_к$ – вместимость мерной колбы, в которой разбавляли водную вытяжку из почв, см^3; V_a – аликвота раствора, взятая для его разбавления, см^3.

Метод высокотемпературного каталитического окисления (ГОСТ 26483-85 – ГОСТ 26490-85, 1994). Определение общего органического углерода в природных водах и водных вытяжках из почв проводили также методом высокотемпературного каталитического окисления с бездисперсионной ИК-регистрацией по методике измерений на анализаторе общего углерода ТОС $\mathrm{V_{CPH}}$. Углерод органических соединений определяли по разности общего содержания углерода и углерода неорганических соединений. Окисление соединений углерода, находящихся в природной воде или водной вытяжке из почвы, происходит при температуре от 550 до 1000 °С в присутствии кислорода или кислородсодержащего газа и катализатора до диоксида

углерода (IV) с последующим определением общего и неорганического углерода с использованием детектора инфракрасного излучения. Устанавливали две градуировочные характеристики, выражающие зависимости площадей выходного сигнала от содержания общего и неорганического углерода. Градуировку анализатора для определения общего углерода проводили с использованием аттестованной смеси фталата калия, для неорганического углерода – по растворам карбоната и гидрокарбоната натрия.

Метод хромато-масс-спектрометрии

Данным методом выполняли определение состава и структуры водорастворимых низкомолекулярных органических кислот почв. Подготовку образцов к исследованию осуществляли двумя способами, детектируя кислоты без изменения их химического состава, а также в виде дериватов. Использование второй методики вызвано тем, что прямое определение осложнено высокими кислотными свойствами и полярностью соединений данной группы. Дериватизация же способствует увеличению селективности анализа, так как производные существенно отличаются по своим свойствам от исходных соединений. Широко распространенным методом дериватизации кислот является силирование – замещение «подвижных» атомов водорода в составе карбоксильной группы на триметилсилановую, т.е. переведение исходных соединений аналита в соответствующие триметилсилированные производные (рисунок 2.2).



Яблочная кислота Трис-(триметилсилил)малат

Рисунок 2.2 – Схема синтеза триметилсилированных производных оксикислот с применением N-,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамида (BSTFA)

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на спектрометре «TRACE DSQ» корпорации «Thermo Electron». Условия определения: программирование температуры термостата колонок 110-250° С (4 °С/мин), температура инжектора – 270 °С, температура детектора – 250 °С, кварцевая капиллярная колонка 30 м×0.25 мм (TR-5, Thermo), неподвижная фаза – SE-54, толщина пленки – 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий (1 $см^3$/мин), объемная доля 99.99 %, скорость потока через колонку – 1 $см^3$/мин, деление потока – 1:30. С помощью микрошприца МШ-1 отбирали и инжектировали в испаритель хроматографа 5 $мм^3$ анализируемой смеси. Продолжительность проведения хромато-масс-спектрометрического анализа составляла 45 мин. Интерпретацию масс-спектров соединений проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur Data System (version 1.4 SR1) и библиотеки масс-спектров NIST 05 (222 тысячи соединений).

Определение низкомолекулярных органических кислот без изменения их состава. Аликвоту водной вытяжки 500 $см^3$ нейтрализовали раствором серной кислоты до pH 1-2, добавляли 100 $см^3$ бутилацетата и проводили экстракцию в течение 10 мин. Процедуру экстракции повторяли дважды. В полученный экстракт вводили 2 $см^3$ водного раствора гидроксида натрия и реэкстрагировали органические кислоты в течение 5 мин. После расслаивания фаз в делительной воронке бутилацетат отбрасывали. Водный раствор нейтрализовали раствором серной кислоты до pH 2-3, добавляли 5 $см^3$ диэтилового эфира и повторно экстрагировали соединения в течение 5 мин. После расслаивания фаз эфирный слой переносили в бюкс и полностью испаряли эфир при комнатной температуре. Сухой остаток растворяли в 0.2 $см^3$ этилового спирта и анализировали (Хромато-масс-спектрометрическое …, 1999). Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ воды централизованных систем хозяйственно-питьевого водоснабжения для определения в ней содержания фталатов в диапазоне концентраций от 0.1 до 3 мг/$дм^3$ и предельных органических кислот в диапазоне концентраций от 0.125 до 2.5 мг/$дм^3$.

Определение низкомолекулярных органических кислот в виде триметилсилированных производных. Усовершенствованная технология количественного анализа кислот почв методом ГХ/МС представляет собой синтез ранее используемых подходов к анализу этим методом других природных объектов. Предложенная методика включает следующие стадии: водная экстракция кислот почв, очистка проб методом

твердофазной экстракции на концентрирующем патроне (Диапак С16Т), экстракция этанолом, высушивание при t = 40º на роторном испарителе «ИР-1М», силирование, ГХ/МС-анализ. Патрон (Диапак С16Т) заполнен гидрофобным сорбентом на основе силикагеля с размером частиц 63-200 мкм с химически привитыми гексадецильными (С16) группами. На патроне происходит освобождение фракции сахаров, аминокислот, солей минеральных кислот. Высокомолекулярная фракция частично задерживается фильтром, частично (очень прочно) удерживается в верхней части сорбента и далее не элюируется (Васияров, Староверова, 2007). Данная технология пробоподготовки позволяет концентрировать соединения в пробе для ГХ-анализа в 20-60 раз. Предложенный способ повышает на порядок чувствительность определения кислот по сравнению с детектированием их в виде эфиров (Muller, 2002), а также существенно упрощает процедуру очистки и концентрирования проб относительно применения для этих целей ионообменных смол (Halket et al., 2004; Баринова и др., 2010; Сазонова и др., 2014).

Аликвоту водной вытяжки 10 $см^3$ с помощью перестальтического насоса марки НП-1М со скоростью 2-5 $см^3$/мин наносили на концентрирующий патрон. Осажденные на нем кислоты элюировали 5 $см^3$ этанола. Элюат упаривали в вакууме на роторном испарителе «ИР-1М» при температуре не выше 40 °С до полного испарения этилового спирта. К элюату добавляли 50 $мкдм^3$ силирующей смеси, которая состояла из пиридина, триметилхлорсилана и N-,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамида (в объемном соотношении 5.0 : 2.5 : 5.0). С целью активации синтеза триметилсилильных производных органических соединений реакционную смесь выдерживали 20 с в ультразвуковой ванне УЗВ-2/150ТН, 30 мин при комнатной температуре, затем вносили 0.2 $мкдм^3$ гексадекана (внутренний стандарт) и анализировали.

Газовая хроматография

В Институте биологии Коми НЦ УрО РАН апробирован анализ растительного материала на содержание органических соединений методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (Творожникова и др., 2009). На современном уровне развития аналитических технологий данный подход является практически единственным способом количественного определения органических соединений в объектах малой и сверхмалой массы (от 20 до 200 мг) с пределом обнаружения 10^{-3}-10^{-6}

нг. К основному недостатку метода можно отнести необходимость выполнения многоступенчатой трудоемкой пробоподготовки образцов к анализу с обязательной дериватизацией нативных соединений.

Методом газовой хроматографии осуществляли количественный анализ водных вытяжек из почв на хроматографе «Кристалл 2000М» с модулем для капиллярных колонок и пламенно-ионизационным детектором. Применяли капиллярную колонку с неподвижной фазой SE-54 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм. Газ-носитель – гелий с объемным расходом через колонку 0.30 $см^3$/мин. ГХ-анализ выполняли в следующем режиме работы хроматографа: температура испарителя – 280 °С, температура детектора – 200 °С, температура термостата колонок – 130-280 °С. Скорость подъема температуры в термостате колонок 3 °С/мин до 200 °С и 10 °С/мин далее до 280 °С, время хроматографирования – 60 мин. Регистрацию и обработку хроматографической информации выполняли, используя компьютерную программу «Хроматек-Аналитик» (СКБ «Хроматэк», Марий Эл, рисунок 2.3).

Водные вытяжки из почв дополнительно фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. С помощью микрошприца МШ-1 отбирали и инжектировали в испаритель хроматографа 1.0 $мкдм^3$ анализируемого раствора. Выполняли ГХ-анализ одной и той же аналитической пробы дважды. Определяли содержание низкомолекулярных органических кислот, находящихся в водных вытяжках, как форме кислот, так и в форме солей. Идентификацию органических соединений проводили с использованием данных, полученных методом хромато-масс-спектрометрии. На двух хроматограммах сравнивали времена удерживания хроматографических компонентов колонки, интенсивности пиков и их сочетания. Принципиальная совместимость двух методов (хромато-масс-спектрометрия и газовой хроматография) обусловлена тем, что в обоих случаях анализируемое вещество находится в газовой фазе, рабочие температурные интервалы одинаковы, пределы обнаружения (чувствительность) близки. Относительная погрешность измерения содержания низкомолекулярных органических кислот составляет $\pm\delta \leq 3$ %.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

Содержание Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+} и $Fe^{3+/2+}$ в солевых вытяжках из образцов почв проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на оптическом эмиссионном

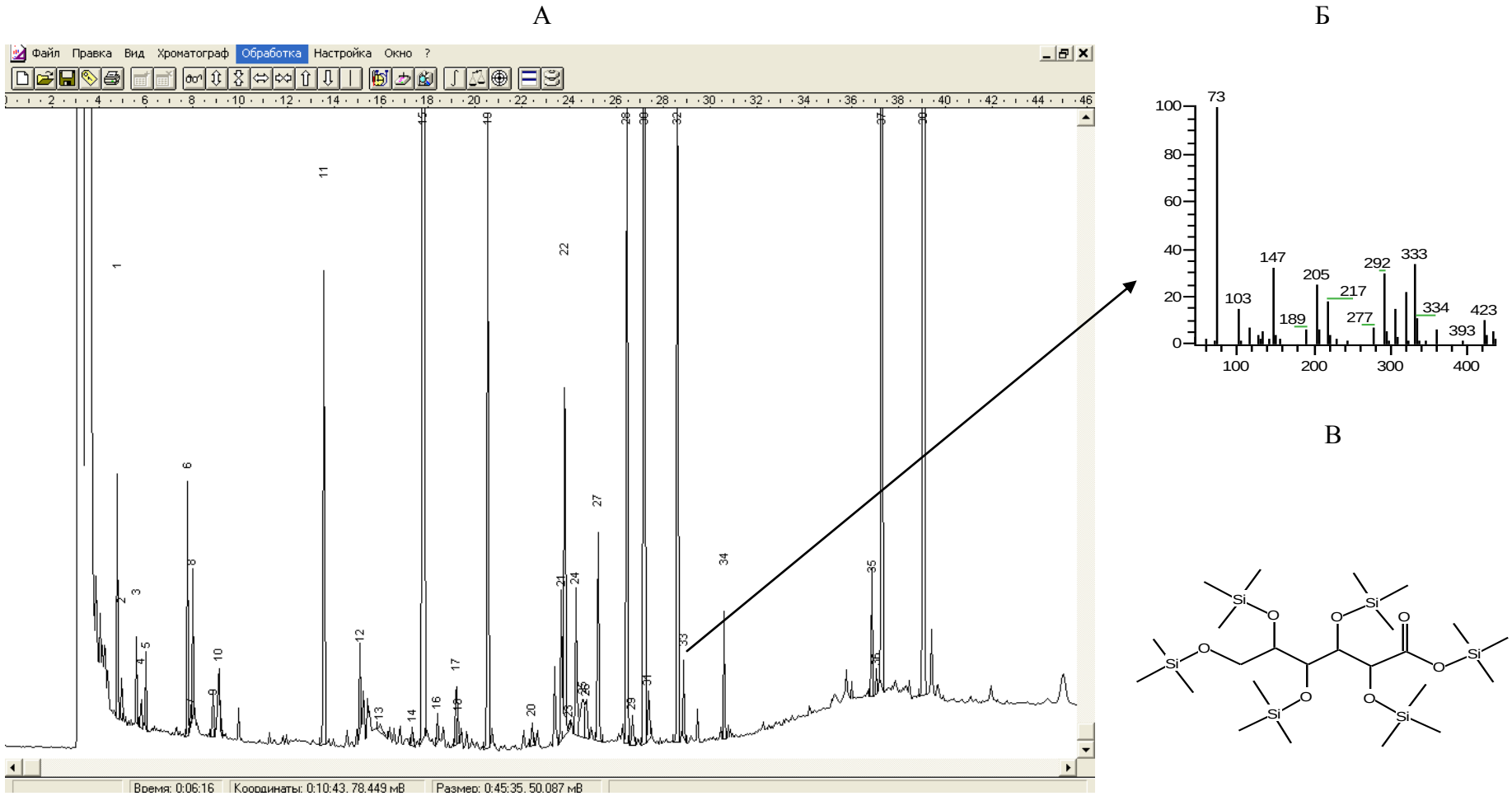


Рисунок 2.3 – Хроматограмма триметилсилированных производных кислот почвы (А): *по горизонтали* – время хроматографического удерживания компонентов в колонке, мин., *по вертикали* – интенсивность сигналов, мВ; 1 – 2-оксипропановая, 5 – 3-оксибутановая, 11 – оксибутандиовая, 22 – 3,4-диоксибензойная, 33 – глюконовая. Масс-спектр: *по горизонтали* – соотношение *m/z*, *по вертикали* – интенсивность сигналов, % (Б) и структурная формула деривата глюконовой кислоты (В)

спектрометре с индуктивно связанной плазмой SPECTRO ARCOS. Относительная погрешность измерения содержания первых трех катионов, приписанная аттестованной методике составляет 30, далее 26 и 28 %.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование систем (суспензии и вытяжки) выполняли растворами хлороводородной кислоты и гидроксида натрия (молярная концентрация кислоты и гидроксида в растворах равна 0.0200 ± 0.003 моль/дм^3). Значения pH регистрировали через 2 мин после добавления очередной порции титранта. Титрование проводили в диапазонах значений pH от начальной точки титрования (pH НТТ) до 3 при титровании раствором кислоты и до 10 при титровании раствором основания. Титрование каждого образца проводили 3-5 раз.

Оценка буферной способности почв к растворам кислот и оснований

Для оценки кислотно-основной буферной способности из почвенных образцов готовили водные и KCl-вытяжки (c = 1 моль/дм^3) и водные суспензии в соотношении 1 : 2.5 и 1 : 25 для минеральных и органогенных горизонтов соответственно. Выполняли потенциометрическое титрование систем. Общую буферность (B, ммоль/кг) оценивали как общее количество титранта, которое необходимо добавить в систему, чтобы изменить значение pH от начальной точки титрования до pH 3 при титровании кислотой и до pH 10 при титровании основанием. Рассчитывали также буферность по интервалам значений pH, равным единице pH**.**

Методика проведения модельного лабораторного опыта по определению механизмов буферности почв

За основу была взята методика, предложенная С.Е. Ивановой (1999).

Определение состава жидкой фазы. В стакане для титрования емкостью 3 л готовили суспензию при соотношении почва : вода 1 : 2.5 (600 г : 1.5 дм^3) и 1 : 25 (60 г : 1.5 дм^3) для минеральных и органогенных горизонтов соответственно, оставляли на 24 часа, затем проводили потенциометрическое титрование всего объема суспензии раствором HCl (c = 0.5 моль/дм^3) до pH 3 и NaOH (c = 1.0 моль/дм^3) до pH 10. Измерение pH выполняли на универсальном иономере ЭВ-74 через 2 минуты после добавления

раствора кислоты или основания. Отбор анализируемого раствора проводили при потенциометрическом титровании в момент достижения значения pH суспензии контрольного значения pH (при титровании кислотой – 3.0, при титровании основанием 6.0; 8.0; 10.0, а также при pH НТТ) через 2 минуты после добавления титранта в систему. После отбора все растворы немедленно центрифугировали и при необходимости фильтровали. Затем в прозрачных растворах определяли содержание Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Mn^{2+}, $Fe^{3+/2+}$ методом атомно-адсорбционной спектроскопии, Al^{3+} стандартным фотометрическим методом с ферроном и содержание углерода водорастворимых органических соединений по методу Тюрина.

Определение состава твердой фазы. В стаканах на 100 $см^3$ готовили серию почвенных суспензий при тех же соотношениях почва : вода. После 15-минутного встряхивания проводили потенциометрическое титрование всего объема суспензии растворами HCl до pH 3 и NaOH до pH 6.0, 8.0 и 10.0 (c = 0.02 моль/$дм^3$). Таким способом pH суспензии в каждом стакане доводили до заданных значений – таких же, как и при анализе растворов. После достижения заданного значения pH суспензию центрифугировали, раствор сливали, а осадок промывали бидистиллированной водой, еще раз центрифугировали и сушили на воздухе. В высушенных образцах определяли pH водной и солевой суспензий, обменную и гидролитическую кислотность и содержание обменных Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Mn^{2+}, $Fe^{3+/2+}$ в NH_4Cl-вытяжке с последующим определением методом атомной абсорбции. Несиликатные соединения Fe и Al определяли по Тамму, содержание углерода органических соединений – на CHNS анализаторе EA 1110 (Carlo Erba, Италия). Количество поглощенных почвой протонов ($H^{+}_{погл}$) для каждого этапа титрования рассчитывали по уравнению:

$$H^{+}_{погл} = H^{+}_{исх} + H^{+}_{доб} - H^{+}_{кон}, \qquad (2.2)$$

где $H^{+}_{исх}$ и $H^{+}_{кон}$ – исходное и конечное количество протонов в жидкой фазе суспензии, рассчитанное по величинам pH в ммоль/кг с учетом разбавления для каждого этапа титрования, $H^{+}_{доб}$ – количество добавленных при титровании протонов. Количество поглощенных почвой ионов $OH^{-}_{погл}$ рассчитывали аналогичным образом. Количество перешедших в раствор катионов при титровании рассчитывали по уравнению:

$$M_{р\text{-}р} = M_{исх} - M_{кон}, \qquad (2.3)$$

где $M_{исх}$ и $M_{кон}$ – исходное и конечное количество катиона в жидкой фазе суспензии для каждого этапа титрования.

Количество обменных катионов, вытесненных из почвенного поглощающего комплекса при титровании, рассчитывали по уравнению:

$$M(ППК)_{выт} = M(ППК)_{исх} – M(ППК)_{кон} \quad (2.4)$$

где $M(ППК)_{исх}$ и $M(ППК)_{кон}$ – исходное и конечное количество катиона в почвенном поглощающем комплексе, ммоль/кг.

Для пересчета содержания соединений алюминия, марганца и железа в ммоль/кг в водорастворимой и обменной формах принимали число эквивалентности в соответствии с тем, какие частицы вносят основной вклад в формирование общей концентрации элементов в различных диапазонах pH. Так, для ионов марганца в интервале значений pH 3.0-8.0 число эквивалентности считали равным 2, а в интервале значений pH 8.0-10.0 – равным 1. Для пересчета Al и Fe при титровании раствором кислоты учитывали образование Me^{3+}; при титровании раствором основания в диапазоне pH 6-8 основной формой элемента считали $Me(OH)_3$, при pH 8-10 – $Me(OH)_4^-$ (Орлов, 1992). Число эквивалентности соединений алюминия и железа, извлекаемых вытяжкой Тамма, принимали равным трем.

Химический анализ объектов проводили в лаборатории «Экоаналит», аккредитованной в Системе аналитических лабораторий Росстандарта России (аттестат РОСС RU.0001.511257 от 26.02.2014), отделах «Почвоведение» и «Ботанический сад» Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Авторская модель поиска источников обменной кислотности

Фундаментальные принципы классической термодинамики равновесных систем широко используются для описания отдельных состояний и процессов, протекающих в почвах (Соколова, 1993; Пинский, 1997; Регуляторная роль…, 2002; Трофимов, Караванова, 2009), несмотря на всю их сложность и не всегда равновесность (Регуляторная роль…, 2002; Смагин, 2007). Разработана термодинамическая модель с использованием составленной базы для определения источников активности ионов водорода в KCl-вытяжках, т.е. источники $pH_{KCl} = -\lg a_{H_3O^+}$. Значения pH_{KCl} являются характеристикой обменной кислотности почв. Применяли модель раздельно к совокупности органогенных и совокупности минеральных горизонтов таежных почв с разным генезисом почвообразующих пород, гранулометрическим составом, степенью выраженности оподзоленности, гидроморфизма и дернового процесса.

При изучении обменной кислотности в качестве экстаргента используют раствор KCl, в котором определяют содержание H^+ и Al^{3+}, а также значения pH. Поскольку определение показателей осуществляют из растворов, приготовленных по единой методике, то кислотные компоненты в обоих случаях одинаковы. Этот аргумент лежал в основе предложенной нами модели поиска источников активности ионов водорода в KCl-вытяжках. В качестве нулевой гипотезы принимали, что значения $pH_{KCl} \leq 4.5$ всех образцов почв определяются протолизом Al^{3+}, $AlOH^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$ (ионы рассматривали вне связи с сольватационными процессами). Рассчитывали теоретические pH_{KCl} ($pH^{Al\text{-}т} = (-\lg a_{H^+})^{Al-т}$), используя термодинамические равновесия системы твердая фаза почвы↔раствор KCl. Алгоритм расчета теоретических значений pH был следующим. Сначала оценивали активность Al^{3+} по ранее предложенной формуле (Амельянчик, Воробьева, 2003), принимая те же допущения:

$$a_{Al^{3+}} = c_{Al^{3+}} / \left(\frac{1}{f_{Al^{3+}}} + \frac{K_{a11}^{Al^{3+}}}{f_{AlOH^{2+}} \cdot a_{H_3O^+}} + \frac{K_{a12}^{Al^{3+}}}{f_{Al(OH)_2^+} \cdot a_{H_3O^+}^2} \right), \quad (2.5)$$

где $c_{Al^{3+}}$ – концентрация иона в KCl-вытяжке (моль/дм^3); f – коэффициенты активности ионов; $a_{H_3O^+} = 10^{-pH^{экс}}$, $pH^{экс}$ – экспериментальное значение pH раствора KCl; $K_{a11}^{Al^{3+}} = 10^{-4.99}$, $K_{a12}^{Al^{3+}} = 10^{-10.02}$ – константы ионизации (Амельянчик, Воробьева, 2003).

Значение коэффициентов активности в KCl-вытяжках определяли по уравнению Дэвиса, принимая значения параметров уравнения в соответствии с (Амельянчик, Воробьева, 2003):

$$-\lg f = -\frac{z^2 A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + 0.1 z^2 I, \quad (2.6)$$

где I – ионная сила раствора; z – заряд иона; a = 9, A = 0.509, B = 0.32 (Амельянчик, Воробьева, 2003).

Следует отметить, что частицы $AlOH^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$, присутствующие в растворе, также участвуют в протолитических реакциях. Составив систему из трех уравнений и решив ее, определили молярные доли частиц (x) в выбранном диапазоне значений pH. Свойства частиц $AlOH^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$, как кислот, значительно ниже по сравнению с Al^{3+}, т.е. наиболее активным донором протонов в диапазоне значений $pH \leq 4.5$ является ион

Al^{3+}, активность которого является функцией pH: $a_{Al^{3+}}$ = -0.0144pH^4+0.1513pH^3-0.605pH^2+1.0823pH+0.273 (R^2 = 1, рисунок 2.4).

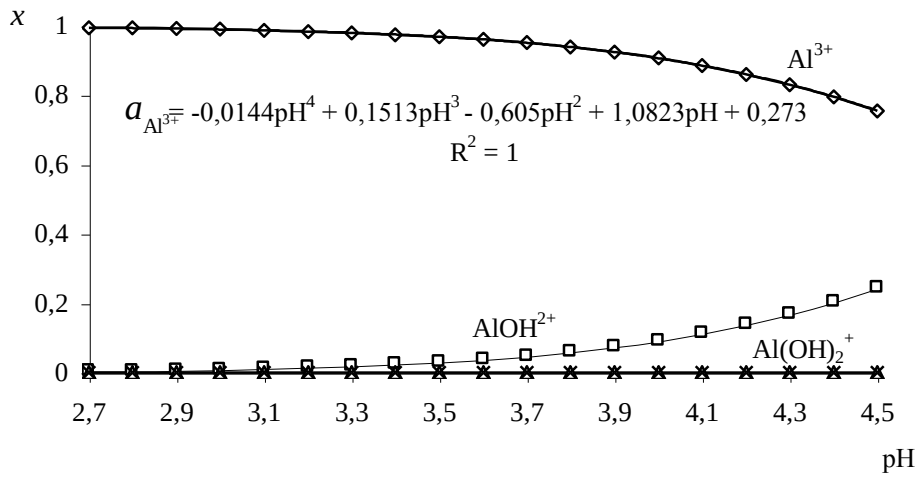


Рисунок 2.4 – Распределение форм алюминия (III) в зависимости от значения pH

Используя найденное уравнение, определили $a_{Al^{3+}}$ в растворе при конкретных экспериментальных значениях pH вытяжек. Если не выполнять данную процедуру, то количество протонов, образовавшихся при протолизе Al^{3+} – $(a_{H_3O^+})^{Al-т}$, будет завышенным, так как часть алюминия (III) в растворе будет в форме $AlOH^{2+}$, а его кислотные свойства выражены слабее. Особенно заметная поправка имеет место при значениях pH около 4.5. Именно это значение $a_{Al^{3+}}$ использовали для определения теоретических значений pH, определяемых протолизом ионами алюминия (III):

$$(a_{H_3O^+})^{Al-т} = \sqrt{K_{a11}^{Al^{3+}} \cdot a_{Al^{3+}}} = \sqrt{10^{-4.99} \cdot a_{Al^{3+}}}\ , \qquad (2.7)$$

где $K_{a11}^{Al^{3+}} = 10^{-4.9}$; $a_{Al^{3+}}$ – активность ионов Al^{3+}.

На втором этапе строили взаимосвязь экспериментальных и теоретически рассчитанных значений pH_{KCl} образцов почв и анализировали расположение точек на графике (рисунок 2.5).

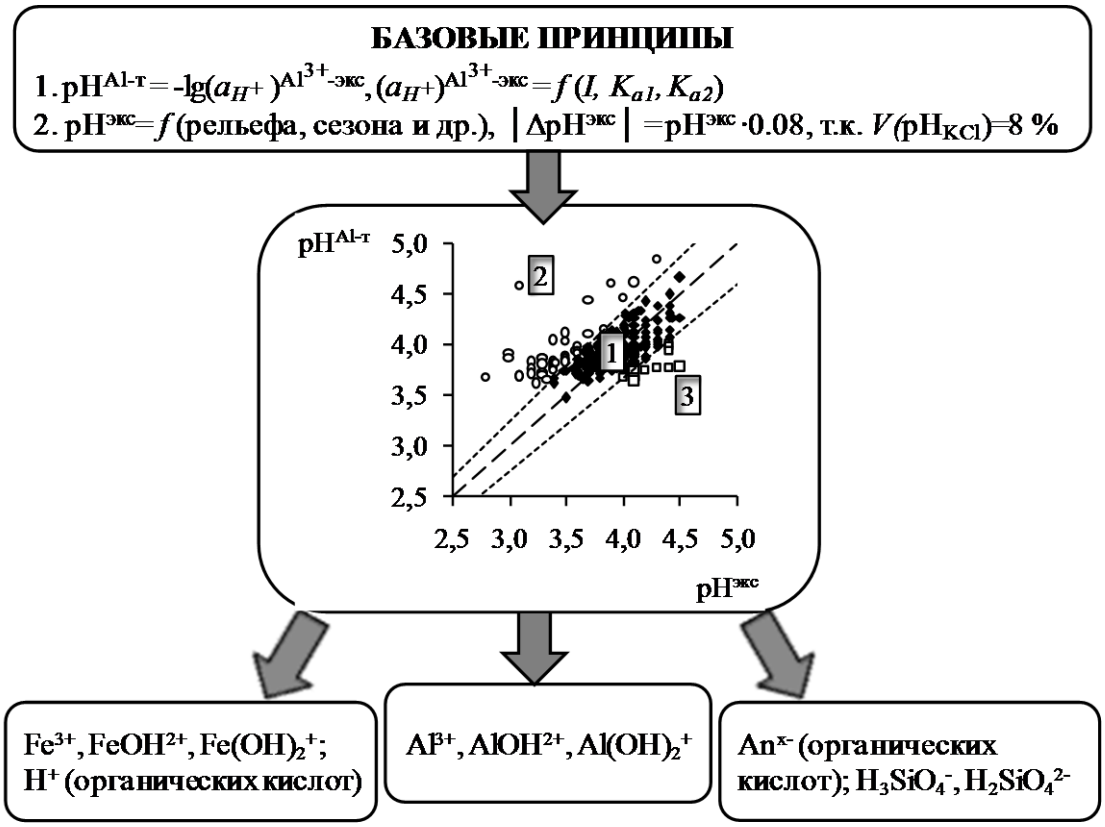


Рисунок 2.5 – Модель поиска источников обменной кислотности в образцах таежных почв с $pH_{KCl} \leq 4.5$. *Пояснения в тексте*

Пунктирными линиями выделен коридор $|\Delta pH^{экс}| = pH^{экс} * 0.08$ относительно прямой $x = y$. Выбор $\Delta pH^{экс}$ определяли пространственным варьированием значений pH подзолистых почв Республики Коми, характеризующихся коэффициентом вариации в среднем не выше 8 % (глава 5). Именно этот показатель является мерой относительного пространственного варьирование значений pH_{KCl}. Значения pH_{KCl} рассматривали как математическую величину, не переводя ее в численные значения активностей, и применяли к ней обычные методы статистической обработки. Таким образом, на плоскости выделяли три области. Первая – зона (1), ограниченная пунктирными линиями $pH^{Al-т} \approx pH^{экс}$, т.е. обменную кислотность и значения pH_{KCl} определяют Al^{3+} и его гидроксокомплексы. Точки, расположенные выше первой зоны, формируют область 2 и относятся к образцам, солевые вытяжки которых имеют более сильные, чем ионы алюминия, кислоты ($pK_a < 4.99$). Точки, находящиеся ниже первой зоны (область 3), указывают на наличие в солевых вытяжках образцов основных компонентов, частично нейтрализующих протоны, образовавшиеся в процессе протолиза.

Особенностью северных почв является наличие в жидкой фазе органогенных и минеральных горизонтов почв в естественных условиях значительных количеств Fe^{2+} и Fe^{3+}. Высушивание образцов приводит к быстрому снижению содержания Fe^{2+} в пользу Fe^{3+}, как более термодинамически устойчивой формы. Ионы Fe^{3+} в соответствии с теорией Бренстеда-Лоури являются более сильной кислотой по сравнению с Al^{3+}.

Сравнили «возможности» ионов железа и ионов алюминия, как кислот, при разных значениях pH. Для этого рассчитали соотношения концентраций эквивалентов алюминия (III) и железа (III) (равных соответственно отношению молярных концентраций, так как их эквиваленты равны $\left(\frac{c_{Al^{3+}}}{c_{Fe^{3+}}}\right)$) в зависимости от значений pH, при которых донорские качества ионов алюминия $(a_{H_3O^+})^{Al-т}$ и ионов железа $(a_{H_3O^+})^{Fe-т}$, как кислот по Бренстеду-Лоури, равны. Область pH ограничили значением 3.5:

$$(a_{H_3O^+})^{Al-т} = (a_{H_3O^+})^{Fe-т}, \quad (2.8)$$

$$\sqrt{K_{a1}^{Al^{3+}} \cdot a_{Al^{3+}}} = \sqrt{K_{a1}^{Fe^{3+}} \cdot a_{Fe^{3+}}}. \quad (2.9)$$

Как указывалось выше,

$$a_{Al^{3+}} = c_{Al^{3+}} / \left(\frac{f_{AlOH^{2+}} f_{Al(OH)_2^+} (a_{H_3O^+})^2 + f_{Al^{3+}} f_{Al(OH)_2^+} a_{H_3O^+} K_{a1}^{Al^{3+}} + f_{Al^{3+}} f_{AlOH^{2+}} K_{a12}^{Al^{3+}}}{(a_{H_3O^+})^2 f_{Al^{3+}} f_{AlOH^{2+}} f_{Al(OH)_2^+}} \right). \quad (2.10)$$

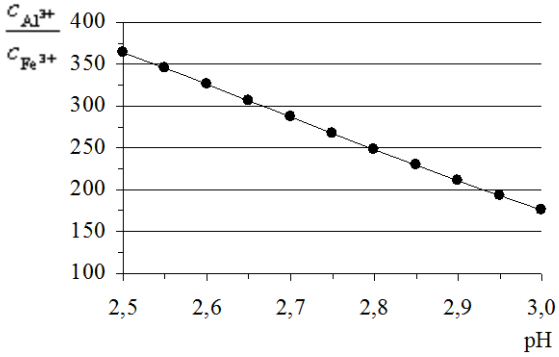
Аналогично выразили $a_{Fe^{3+}}$ и частное концентраций:

$$\frac{c_{Al^{3+}}}{c_{Fe^{3+}}} = \frac{K_{a1}^{Fe^{3+}}}{K_{a1}^{Al^{3+}}} \cdot \left(\frac{f_{AlOH^{2+}} f_{Al(OH)_2^+} (a_{H_3O^+})^2 + f_{Al^{3+}} f_{Al(OH)_2^+} a_{H_3O^+} K_{a1}^{Al^{3+}} + f_{Al^{3+}} f_{AlOH^{2+}} K_{a12}^{Al^{3+}}}{f_{FeOH^{2+}} f_{Fe(OH)_2^+} (a_{H_3O^+})^2 + f_{Fe^{3+}} f_{Fe(OH)_2^+} a_{H_3O^+} K_{a1}^{Fe^{3+}} + f_{Fe^{3+}} f_{FeOH^{2+}} K_{a12}^{Fe^{3+}}} \right). \quad (2.11)$$

При значениях pH_{KCl} 2.5-3.0 соотношение $\frac{c_{Al^{3+}}}{c_{Fe^{3+}}}$ соотвественно 370 и 170 (рисунок 2.6А). Интервал значений pH совпадает с пределами железистой буферной зоны, выделенной Б. Ульрихом в его концепции буферных зон почвы (Ulrich, 1983). В настоящее время данная концепция является теоретической основой для изучения взаимодействия почв с кислыми растворами (Шамрикова и др., 2005 а). При более высоких значениях pH KCl-вытяжек искомое соотношение $\frac{c_{Al^{3+}}}{c_{Fe^{3+}}}$ значительно снижается (рисунок 2.6Б), хотя реально оно должно быть еще ниже из-за присутствия в растворе

гидроксокомплексов железа (III) при pH > 3, обладающих меньшими кислотными свойствами по сравнению с Fe^{3+}.

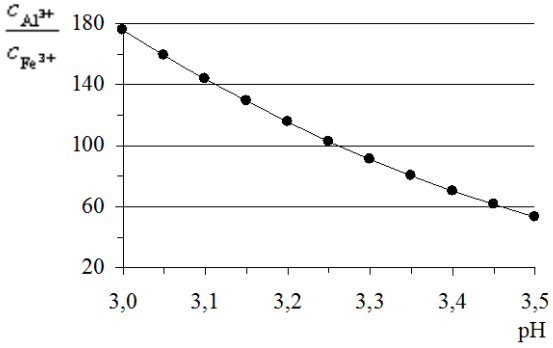
А



$\frac{c_{Al^{3+}}}{c_{Fe^{3+}}} = 176.92pH^3-1395.5pH^2+3342.6pH-1988.6,$

$R^2 = 1$

Б



$\frac{c_{Al^{3+}}}{c_{Fe^{3+}}} = 189.25pH^2-1474.9pH+2897.3,$

$R^2 = 1$

Рисунок 2.6 – Отношения молярных концентраций ионов алюминия (III) и железа (III) в КCl-вытяжках $\left(\frac{c_{Al^{3+}}}{c_{Fe^{3+}}}\right)$ от значений pH системы

Принимая во внимание реальные концентрации Al^{3+}, определяемого по методу А.В. Соколова, в вытяжках из образцов минеральных горизонтов почв со значениями pH 2.5-3.2 рассчитали количества Fe^{3+}, обеспечивающие равные донорские свойства этих двух ионов как кислот. Достаточной оказалась концентрация Fe^{3+} менее 10^{-4} моль/дм^3. Другие компоненты, которые определяют попадание образцов в ту или иную из указанных выше зон, будут рассмотрены в главе 4.

Метод p*K*-спектроскопии

Компьютерная программа расчета p*K*-спектров систем из кривых потенциометрического титрования разработана д.х.н. М.А. Рязановым (Рязанов и др., 2000, 2001; Рязанов, Дудкин, 2003). Титрование субстрата авторы выполняли только раствором щелочи: в первом случае значение pH раствора фульвокислот было около четырех (Рязанов и др., 2001), во втором – значение pH суспензий перед титрованием доводилось до 3 добавлением определенного количества раствора кислоты (Рязанов, Дудкин, 2003).

В наших исследованиях значения pH суспензий анализируемых образцов колебались от 3.9 до 6.4, потому титрование осуществляли и раствором кислоты, и раствором щелочи (Shamrikova et al., 2006; Шамрикова и др., 2007, 2010). Рассчитывали функцию титрования – зависимость соотношения количества кислотных группировок и массы образца (*n/m*) от pH системы. Расчет включал нахождение количества OH^--группировок в любой точке кривой титрования исследуемой системы раствором кислоты:

$$n(OH^-)/m = \frac{c(HA)\cdot V_{HA} - \left([H^+] - K_W/[H^+]\right)\cdot(V_0 + V_{HA})}{m}, \text{ моль/кг} \qquad (2.12)$$

и количества H^+ – при титровании раствором щелочи:

$$n(H^+)/m = \frac{-c(BOH)\cdot V_{BOH} - \left([H^+] - K_W/[H^+]\right)\cdot(V_0 + V_{BOH})}{m}, \text{ моль/кг}, \qquad (2.13)$$

где c(HA), c(BOH) – молярная концентрация соляной кислоты или гидроксида натрия в титранте соответственно, моль/дм^3; V_{HA}, V_{BOH} – объем добавляемого титранта, дм^3; V_0 – объем водной вытяжки (суспензии), дм^3; m – навеска почвы, взятая для анализа, кг.

Таким образом, каждая экспериментальная зависимость $n/m = f$ (pH) включала в себя два фрагмента $n(OH^-)/m = f$ (pH) и $n(H^+)/m = f$ (pH) (рисунок 2.7А).

Далее использовали программу построения обычных интерполирующих сплайнов (Эберт, Эдерер, 1954) для нахождения общей характеристики погрешности кривой титрования. Данная процедура обработки каждой из трех кривых титрования, полученных в условиях повторяемости, преобразует их (выравнивает), рассчитывая координаты кривых через заданный шаг ΔpH = 0.1 (Форсайт и др., 1980; Тихонов, Арсенин, 1986). В результате из трех исходных экспериментальных кривых титрования получаем три выровненные кривые титрования, что позволяет рассчитать стандартное отклонение объема титранта в каждой точке pH кривых титрования (s_k^2), найти выровненную усредненную кривую титрования (рисунок 2.7Б) и определить ее стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_k^K s_k^2}{K}}, \qquad (2.14)$$

где K – число точек на выровненной усредненной кривой титрования.

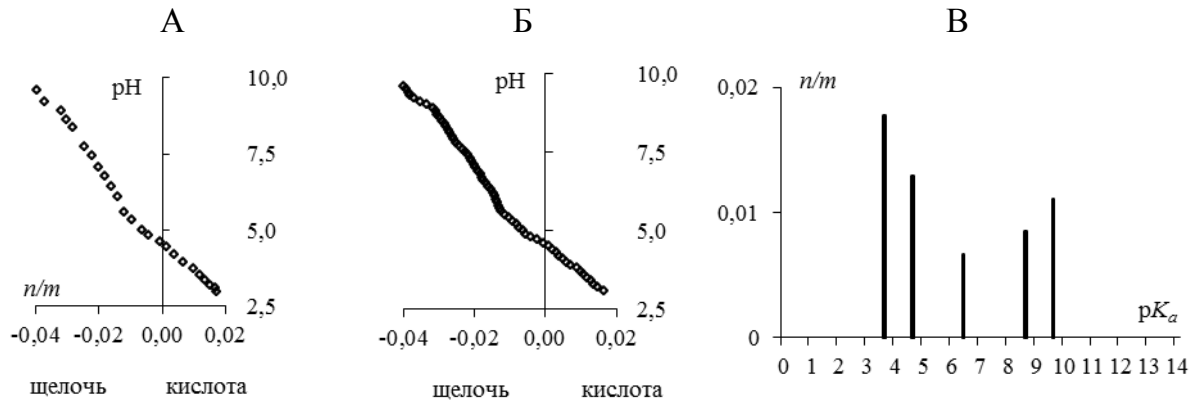


Рисунок 2.7 – Экспериментальная (А), выровненная (Б) кривые титрования, pK-спектр (В) водных вытяжек органогенного горизонта дерново-подзолистой почвы

В качестве примера приведен фрагмент результатов статистической обработки трех кривых титрования водных суспензий образца горизонта A2g глееподзолистой почвы (таблицах 2.8 и 2.9). Усредненную по всем точкам трех кривых титрования характеристику погрешности объема титранта, необходимого для установления заданного значения pH водной суспензии почвы (s), использовали при построении pK-спектров. Последние являются примером решения некорректной задачи (Тихонов, Арсенин, 1986) и крайне чувствительны к ошибке эксперимента.

Таблица 2.8 – Экспериментальные данные титрования водных суспензий горизонта A2g глееподзолистой почвы

$n(OH^-)_1/m$, ммоль/кг	pH_1	$n(OH^-)_2/m$, ммоль/кг	pH_2	$n(OH^-)_3/m$, ммоль/кг	pH_3
-0.30057[1)]	3.92	-0.27412	3.96	-0.27412	3.96
-2.78195	4.16	-4.10031	4.43	-3.56088	4.22
-4.10265	4.42	-5.46346	4.64	-4.30069	4.43
-5.46346	4.64	-7.04026	4.85	-5.85195	4.73
-7.03757	4.88	-8.02412	5.08	-7.43005	4.98
-8.8256	5.06	-	-	-9.41917	5.19

Примечание. [1)]отрицательные значения величины $n(OH^-)_i/m$ связаны с введением "-" в расчетную формулу.

Ограничили диапазон pK от 0 до 14. Шаг изменения pK_a во всех случаях принимали равным 0.2. pK-спектры представляли как распределение количества кислотных групп в единице массы (n_i/m), обладающих близкими значениями pK_a (рисунок 2.7В), а также молярных долей (x_i) кислотных групп по значениям pK_a:

$$x_i = \frac{n_i / m}{n / m}, \text{ где } n / m = \sum_{i=1}^{I} n_i / m \qquad (2.15)$$

Метод p*K*-спектроскопии использовали для изучения кислотно-основных свойства свойств водных вытяжек органогенных горизонтов дерново-подзолистых почв разного уровня гидроморфизма, а также водных суспензий минеральных горизонтов глееподзолистой почвы.

Таблица 2.9 – Выровненные экспериментальные данные титрования водных суспензий горизонта A2g глееподзолистой почвы

k	pH	$n(OH^-)_1/m$	$n(OH^-)_2/m$	$n(OH^-)_3/m$	$\overline{n(OH^-)/m}$ [1)]	s_k^2
		ммоль/кг				
1	4.0	-1.06818	-0.50444	-0.68981	-0.75414	0.027518
2	4.1	-2.19247	-1.24592	-2.06724	-1.83521	0.088123
3	4.2	-3.08273	-2.12533	-3.3687	-2.85892	0.141353
4	4.3	-3.60032	-3.03761	-4.02032	-3.55275	0.081042
5	4.4	-4.0067	-3.87774	-4.23577	-4.04007	0.010961
6	4.5	-4.55197	-4.55877	-4.54219	-4.55098	2.32E-05
7	4.6	-5.20439	-5.18072	-5.05991	-5.14834	0.002002
8	4.7	-5.81823	-5.93479	-5.6683	-5.80711	0.005949
9	4.8	-6.43085	-6.72723	-6.25744	-6.47184	0.018812
10	4.9	-7.22032	-7.25989	-6.85996	-7.11339	0.016187
11	5.0	-8.22889	-7.59814	-7.59229	-7.80644	0.044619

Примечание: [1] $\overline{n(OH^-)/m} = \frac{\sum_{i=1}^{3} n(OH^-)_i / m}{3}$.

Методы статистической обработки

Проверку нормальности распределения значений показателей проводили при помощи составного критерия для выборки $3 \le n \le 50$ (ГОСТ 8.417-2002, 2003). Оценку однородностей дисперсий для выборок разного объема выполняли с помощью критерия Бартлетта. Сравнение средних проводили по критерию Стьюдента при $P = 0.95$. Для оценки зависимости одной переменной от другой использовали коэффициент корреляции Спирмена (r), значимость различий оценивали при $P = 0.95$. Аналитические данные обрабатывали методами математической статистики (Дмитриев, 1995) с использованием пакета программ Excel 5.0 и Statistica 6.0. Дендрограммы сходства объектов строили методом кластерного анализа (Рожков, 1989).

Метрологическое исследование измерений количества компонентов в составе обменной кислотности почв потенциометрическим титриметрическим методом и аттестацию данной методики выполняли в соответствии с нормативными документами (ГОСТ Р 8.563, 2010; РМГ 61, 2012), которые предусматривают следующее.

1. Многократный анализ образцов почв, выбранных для оценки метрологических характеристик методики. Для каждого образца в условиях внутрилабораторной воспроизводимости проведено по 18 измерений (на случай возможного промаха) как общей обменной кислотности, так и раздельного содержания ионов H^+ и суммы ионов металлов (алюминия (III), железа (III) и марганца (II)). Объемы выборок соответствует рекомендациям нормативного документа (РМГ 61, 2012). Условия внутрилабораторной воспроизводимости предполагают получение результатов измерений в одной лаборатории.

2. Анализ выборок измеренных значений на присутствие выбросов, соответствие результатов измерений нормальному распределению.

3. Оценку характеристик погрешности (прецизионность, правильность и точность результатов) измерений.

Физические единицы и обозначения использованы в соответствии с нормативными документами (РД 50-160-79, 1979; ГОСТ 8.207-76, 1985; ИСО 31-8, 1992; ГОСТ 8.417-2002, 2002). Некоторые из единиц, наиболее распространенные в практике физико-химических измерений и используемые в данной работе приведены в приложении (Приложения 2, 3), более полный их перечень опубликован (Шамриковой, 2009).

ГЛАВА 3. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ОДИН ИЗ ИСТОЧНИКОВ АКТУАЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВ

3.1. Методы определения углерода водорастворимых органических соединений почв

Водорастворимые органические соединения играют своеобразную роль в функционировании таежных и тундровых биогеоценозов, отражая специфику взаимосвязей живых организмов с почвами путем биогенного кислотообразования (Кауричев и др., 1996). В этой связи определение содержания и компонентного состава соединений данной группы имеет принципиальное значение для познания природы кислотности почв.

Разработка новых методик количественной оценки водорастворимых органических соединений (как индивидуальных, так и общего их содержания), упрощающих реализацию поставленной задачи и обеспечивающих необходимую точность закономерна и оправдана. Все методики определения водорастворимых органических соединений основаны на двух способах переведения определяемого компонента в оксид углерода (IV): взаимодействие органических соединений с сильными окислителями в водном растворе и сжигание углеродсодержащих соединений при высокой температуре. В большинстве методик в качестве окислителя применяют раствор дихромата калия в сернокислой среде, поэтому условно реакцию, протекающую в системе, можно выразить уравнением:

$$2Cr_2O_7^{2-} + 3[C] + 16H^+ = 4Cr^{3+} + 3CO_2 + 8H_2O. \qquad (3.1)$$

Для измерения количества дихромат-ионов, вступивших в реакцию, используют различные способы. Объемный метод (метод Тюрина) – титрование растворов дихромат-ионов до и после реакции с раствором соли Мора в присутствии индикатора – фенилантраниловой кислоты (Агрохимические методы…, 1975). Фотометрический метод (метод Тюрина в модификации Никитина) – измерение оптической плотности растворов при λ = 447 нм, определяемой поглощением дихромат-ионов, до и после реакции (рисунок 3.1, спектр 1) и при λ = 590 нм, обусловленной образовавшимися ионами гексааквахрома (III) (рисунок 3.1, спектр 2) (Никитин, 1983).

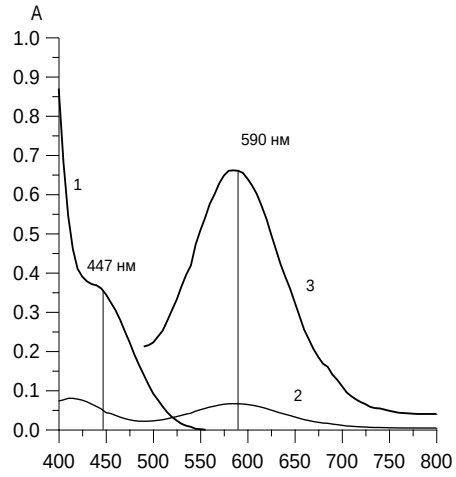


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения растворов: $c(^1/_6Cr_2O_7^{2-}) = 0.005$ моль/дм^3 (1), $c(^1/_3Cr^{3+}) = 0.005$ моль/дм^3 (2), $c(^1/_3Cr^{3+}) = 0.05$ моль/дм^3 (3)

Дихроматометрический метод в любых его вариантах имеет массу недостатков, влияющих на точность анализа. Искажения результатов анализа могут определяться степенью окисления органических соединений природных объектов, т.к. этот показатель используется при расчете массовой концентрации углерода. Степень окисления углерода может изменяться от -4 до +4. Однако считают, что степень окисления углерода органических соединений в почвах постоянна и равна нулю, т.е. реакция окисления органических соединений протекает следующим образом:

$$[C] + 2[O] = CO_2 \qquad (3.2)$$

(Агрохимические…, 1975). При расчете массовой концентрации молярная масса эквивалента углерода органических соединений принята равной $M(^1/_4C) = 3$ г/моль. Фактически же степень окисления для большинства фульвокислот отлична от нулевой и в среднем равна +0.33, т.е. суммарная реакция их окисления должна быть записана в виде (Орлов, 1992):

$$2[C_6O] + 22[O] = 12CO_2. \qquad (3.3)$$

В этой связи при расчете общего углерода фульвокислот для разных типов почв необходимо использовать значение молярной массы углерода $M(^1/_zC) = 3.3$ г/моль (Орлов, 1992). Степень окисления углерода низкомолекулярных органических соединений может быть различна. Кроме того, результаты определения углерода с помощью дихромат-иона искажаются из-за того, что $Cr_2O_7^{2-}$ реагирует не только с углеродом, но и с другими восстановителями, входящими в состав органических (H^+, N) и неорганических соединений (Fe^{2+}, Cl^-). Перечисленные недостатки указанного метода,

предусматривающего «мокрое озоление», снижают точность определения углерода. Оценка правильности определения углерода органических соединений дихроматометрическим методом показала, что только 85-95 % определяемого компонента участвует в реакции с окислителем (Воробьева, 1998).

Предложены инструментальные способы определения углерода водорастворимых органических соединений почв. Первый – дихроматометрический метод с фотометрическим окончанием на анализаторе жидкости Флюорат-02, второй – высокотемпературное каталитическое окисление на анализаторе общего углерода ТОС V_{CPH}. Оба варианта стандартизированы, по сравнению с методом И.В. Тюрина – экпрессны и экологичны, однако предполагают анализ природных вод.

Определение общего углерода водорастворимых органических соединений по методике определения дихроматной окисляемости проб вод

Провели сравнительную оценку результатов анализа водных вытяжек из почв на содержание углерода водорастворимых органических соединений методом И.В. Тюрина в модификации Никитина и косвенным методом по методике определения дихроматной окисляемости в пробах природных, питьевых и сточных вод. Последовательность выполнения химических анализов представлена ранее (Ванчикова и др., 2006). Использовали органогенные горизонты дерново-подзолистой неоглеенной (1), дерново-подзолистой глееватой (2), дерново-подзолистой глеевой (3) почв.

Для выяснения значимости расхождения между двумя результатами анализа x_1 и x_2 одной и той же пробы на содержание углерода, полученного разными методами, сравнили фактическое расхождение между ними с допустимым. За фактическое расхождение $K_ф$ принимали абсолютное значение разности двух результатов анализа:

$$K_ф = |x_1 - x_2|, \quad (3.4)$$

допустимое ($K_д$) – равно суммарной погрешности двух измеренных значений содержания компонента и, если число опытов, проведенных каждым методом, равно n, рассчитывали по формуле:

$$K_д = t\sqrt{S^2(x_1) + S^2(x_2)}, \quad (3.5)$$

где t – коэффициент Стьюдента для степени свободы f = 2 (n-1) и доверительной вероятности P = 0.95; $S(x_1)$ и $S(x_2)$ – стандартные отклонения измеренных значений

содержания компонента в пробе, полученных первым и вторым методом соответственно.

Сравнительное исследование значений массовых долей углерода водорастворимых органических соединений, полученных методом В.И. Тюрина и косвенным методом по методике определения дихроматной окисляемости, приведены в таблице 3.1. Фактическое расхождение двух результатов анализа меньше допустимого, следовательно, незначимо и оправдано случайным разбросом. Оба значения принадлежат одной генеральной совокупности случайных чисел, следовательно, обе методики применимы для анализа исследованных объектов.

Таблица 3.1 – Контроль расхождений результатов анализов, полученных различными методами

№	Результаты анализа почвы на содержание углерода органических соединений				Расхождение	
	А		Б			
	I	II	I	II	III	IV
1	0.65	0.03	0.647	0.029	0.003	0.12
2	0.463	0.029	0.454	0.022	0.009	0.10
3	0.430	0.024	0.420	0.030	0.010	0.11

Показатели: А – метод В.И. Тюрина, Б – определение дихроматной окисляемости в пробах природных, питьевых и сточных вод. Показатели: I – массовая доля углерода органических соединений в образце почвы (%), II – стандартное отклонение массовой доли углерода органических соединений (%).
Расхождение: III – фактическое (%), IV – допустимое (%). Органогенные горизонты: 1 – дерново-подзолистой неоглеенной, 2 – дерново-подзолистой глееватой, 3 – дерново-подзолистой глеевой почв.

Определение общего углерода водорастворимых органических соединений методом высокотемпературного каталитического окисления

Наиболее точными методами определения углерода органических соединений являются методы, основанные на «сухом» озолении и гравиметрическом определении оксида углерода (IV). Сухое озоление обеспечивает полное окисление углерода независимо от типа органических соединений. На сухом озолении основан метод Густавсона, предполагающий окисление углерода при температуре 650-750 °С в присутствии катализатора CuO. Однако данный метод трудоемок. Ограничением его использования является отсутствие возможности анализа объектов, содержащих карбонаты, так как этот метод позволяет определить только валовое содержание углерода (Воробьева, 1998).

В связи с этим провели сравнительную оценку результатов анализа природных вод и водных вытяжек из почв (таблица 3.2) на содержание углерода органических соединений косвенным методом и методом высокотемпературного каталитического окисления (ГОСТ Р 52991-2008, 2009).

Таблица 3.2 – Контроль расхождения результатов анализа, полученных различными методами

№ образца	А		Б		В
	I	II	I	II	
1	0.013	0.017	0.004	0.004	+
2	0.469	0.621	0.152	0.143	+
3	0.510	0.642	0.132	0.149	–
4	0.011	0.015	0.004	0.003	+
5	0.005	0.008	0.003	0.002	+
6	0.006	0.008	0.003	0.002	+
7	0.005	0.004	0.000	0.001	–
8	0.011	0.010	0.001	0.003	–
9	0.011	0.010	0.000	0.003	–
10	0.009	0.024	0.015	0.005	+
11	0.020	0.042	0.023	0.009	+
12	0.006	0.007	0.001	0.002	–
13	0.004	0.004	0.000	0.001	–
14	0.012	0.011	0.001	0.003	–
15	0.004	0.005	0.001	0.001	–
16	0.009	0.011	0.002	0.003	–
17	0.009	0.013	0.004	0.003	+
18	0.018	0.021	0.003	0.005	–
19	0.019	0.022	0.002	0.005	–
20	0.344	0.510	0.166	0.114	+
21	0.354	0.480	0.126	0.110	+
22	0.429	0.620	0.191	0.140	+
23	0.397	0.430	0.033	0.105	–
24	0.063	0.090	0.027	0.020	+
25	0.039	0.058	0.019	0.013	+
26	0.068	0.088	0.020	0.020	+
27	0.182	0.240	0.058	0.055	+
28	0.063	0.058	0.005	0.015	–
29	0.256	0.345	0.089	0.079	+
30	0.061	0.058	0.003	0.015	–

Показатели: А – Массовая концентрация углерода органических соединений природных вод и водных вытяжек из почв, г/дм^3: I – определение дихроматной окисляемости, II – метод высокотемпературного каталитического окисления; Б – расхождение: 1 – фактическое, 2 – допустимое, В – результат контроля. Отмечена значимость “+” и незначимость “–” расхождения результатов.

Границы интервалов относительной погрешности ($\pm\delta$), приписанные методам, соответственно составляют 15 и 20 % (P = 0.95). В качестве объектов исследования

использовали природные воды (образцы № 1-19), а также водные вытяжки образцов органогенных горизонтов почв северной тайги и тундры Республики Коми разного уровня увлажнения и гумификации (образцы № 20-30).

В ряде объектов исследования оценка расхождений измеренных значений массовой доли органического углерода, полученных двумя методами, оказалась значима. Содержание органического углерода, найденное методом высокотемпературного каталитического окисления в образцах всегда выше по сравнению с дихроматометрическим. Следует отметить, что такой результат при изучении состава водных вытяжек из почв встречается существенно чаще, чем при исследовании природных вод (70 и 40 % образцов в первом и во втором случае соответственно). Поскольку выполнение измерений проводили по аттестованным методикам, то значимые различия определения содержания углерода органических соединений не связаны с погрешностями результатов анализа, а обусловлены различием состава и природы органических соединений в водах и почвах. Известно, что характерной особенностью гидрохимии вод рек и ручьев Севера является преобладание низкомолекулярных фракций в составе фульвокислот (Кауричев и др., 1996). Возможно, природные воды содержат в своем составе высокомолекулярные соединения с меньшей молекулярной массой, чем водные вытяжки почв. Метод высокотемпературного каталитического окисления обеспечивает более жесткие условия, а соответственно более полное окисление углерода независимо от типа органических соединений (Воробьева, 1998). Во-вторых, вероятно, значимые расхождения результатов анализа водных вытяжек из почв и чаще равноточные для природных вод, полученных двумя методами, могут быть связаны с усреднением степени окисления углерода органических соединений. Возможно, в органических соединениях природных вод среднее значение степени окисления углерода близко к нулю, а в почвах имеет положительные значения (Шамрикова и др., 2012 а).

Определение низкомолекулярных водорастворимых органических кислот

Выявление качественного состава кислот осуществляли по двум методикам (глава 2). Используемые способы пробоподготовки почв дают результаты качественного анализа, дополняющие друг друга, так как идентифицированные органические кислоты практически не дублируются. Детектирование кислот без изменения их химического

состава позволило определить насыщенные и ненасыщенные одно- и двухосновные карбоновые кислоты, кислоты ароматического ряда; определение кислот в виде триметилсилированных производных – в основном, оксикислоты. Причем в первом случае установлены соединения, содержащие не менее пяти атомов углерода, а во втором – начиная с этандиоловой кислоты. Связано это с существенным различием диэлектрической проницаемости экстрагентов. Бутилацетат, используемый при детектировании орагнических кислот в виде эфиров, имеет $\varepsilon_1 \approx 6$; этиловый спирт, применяемый при определении кислот в виде их триметилсилильных производных – $\varepsilon_2 \approx 25$. Разница ε определяет перечень кислот и степень их перехода (эффективность экстракции) из водной в органическую фазу, которая далее анализируется.

Содержание низкомолекулярных водорастворимых органических кислот установлено лишь для той их части, которая идентифицирована в виде триметилсилированных производных. В этой связи оказались неучтенными кислоты, качественно определенные при прямом определении (в частности, алифатические одно- и двухосновные), перечень указанных кислот наиболее широк в типичных подзолистых почвах. Кроме того не установлено содержание кислот, ранее идентифицированных методом бумажной хроматографии в лизиметрических водах подзолистых почв Республики Коми, например, лимонной и фумаровой (Кауричев, Ноздрунова, 1962), но не детектированные нами из-за ограниченных возможностей используемых методик. Следовательно, массовая доля кислот почв существенно зависят от способа пробоподготовки объектов исследования, т.к. идентифицируются узкие группы соединений со специфическими свойствами. В объединенном массиве идентифицированных по двум методикам кислот выделили два класса – алифатические и ароматические. Каждый класс дополнительно разбили на две группы – незамещенные (одно- и двухосновные) и замещенные – в основном оксикислоты (одно-, двух- и трехосновные кислоты, содержащие в составе одну или несколько –ОН-групп). Анализ данных по содержанию кислот всех почв проводили в двух аспектах: выявляли зональные (подзональные) особенности образования кислот в автоморфных суглинистых почвах, а также в пределах отдельных зон (подзон) рассматривали влияние увлажнения суглинистых почв на состав и содержание кислот.

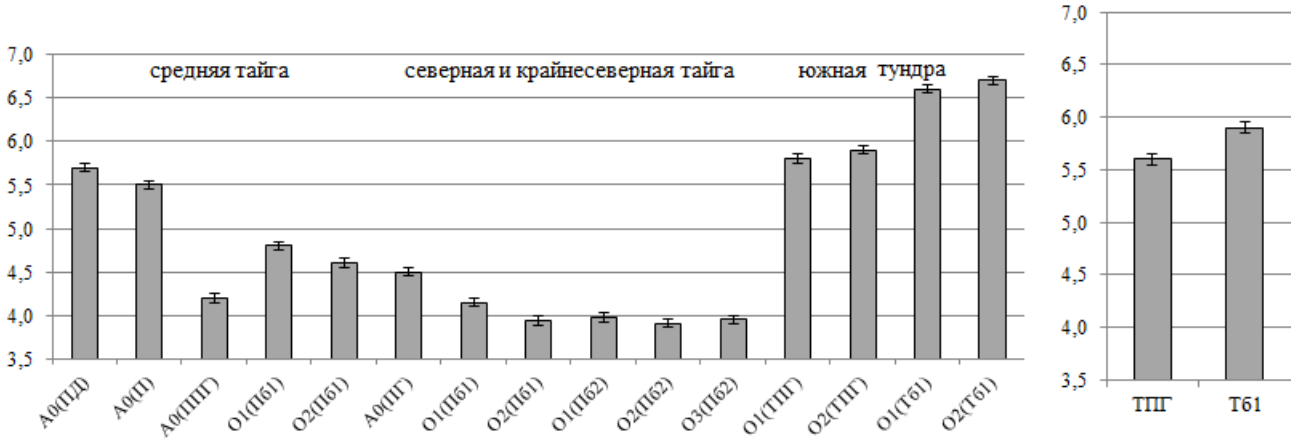
3.2. Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты

Водные вытяжки всех изучаемых почв имеют кислую реакцию среды – значения pH колеблются в диапазоне 3.91-6.70. Независимо от уровня увлажнения и гумификации органического материала отчетливо прослеживается тенденция к снижению значений pH водных вытяжек почв от средней к северной и крайнесеверной тайги, а затем существенное повышение этого показателя в тундровых почвах (рисунок 3.2). Таким образом, если таежные почвы характеризуются как кислые и сильнокислые, то тундровые – слабокислые, что согласуется с данными лизиметрических вод тундровых почв (Биогеоценотические исследования .., 1979). Общая массовая концентрация углерода органических соединений водных вытяжек таежных почв разного уровня увлажнения, определенная дихроматометрическим методом, равна 140-430, тундровых – 40-70 мг/дм^3, что соответствует 1-3 % от общего содержания углерода органических соединений в изучаемых объектах и согласуется с полученными ранее данными (Фролова, 1965). В пределах таежной зоны с юга на север отмечена тенденция к повышению $\rho(C_{ВОС})$. В почвах средней тайги этот показатель составляет 140-260, северной – 340-430, тундры – 39-68 мг/дм^3 (таблица 3.3).

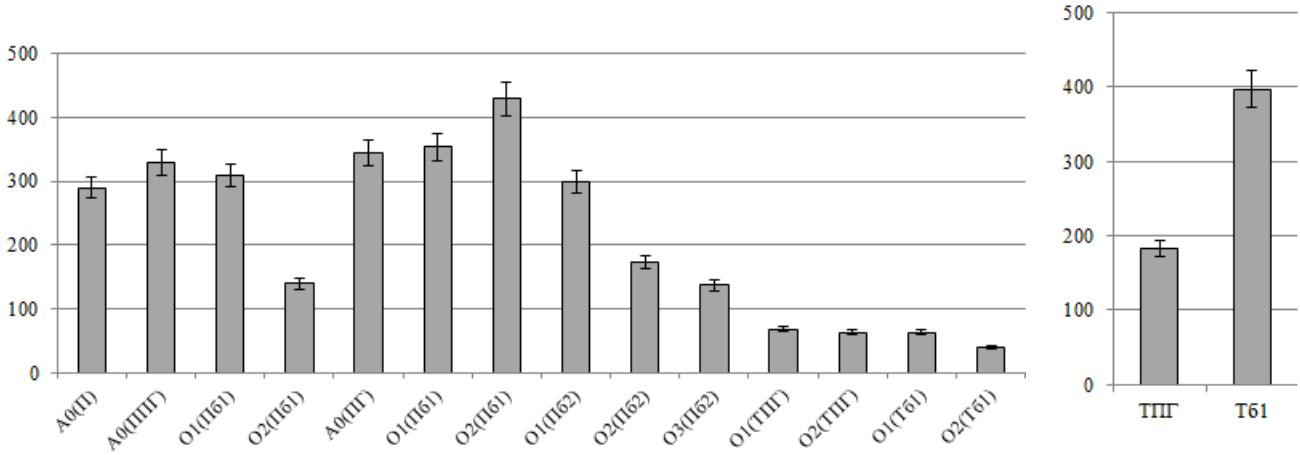
Меньшее содержание углерода водорастворимых органических соединений в почвах средней тайги по сравнению с более северными подзонами связано с большей интенсивностью биохимических реакций и меньшей продолжительностью восстановительных процессов, при которых разлагающиеся органические остатки минерализуются быстрее (Яшин, Кауричев, 1989; Кауричев и др., 1996). При переходе к тундровой зоне общая массовая концентрация углерода органических соединений водных вытяжек резко снижается, что вызвано комплексом биоклиматических условий тундры: пониженной биологической продуктивностью, ослабленной интенсивностью процессов разложения растительных остатков (Биогеоценотические исследования.., 1979). Общей закономерностью, на которую не оказывают влияния ни зональная принадлежность, ни уровень увлажненности почв является снижение общего содержания углерода водорастворимых органических соединений вниз по профилю почв. Связано это с тем, что эта группа соединений в большей степени присутствуют на ранних стадиях разложения опада (Кауричев, Ноздрунова, 1962), далее они разлагаются, либо трансформируются в специфические гумусовые вещества (Орлов, 1992).

Значения pH

А Б



Массовые концентрации общего углерода органических соединений (мг/дм^3)



Массовые концентрации низкомолекулярных органических кислот (мг/дм^3)

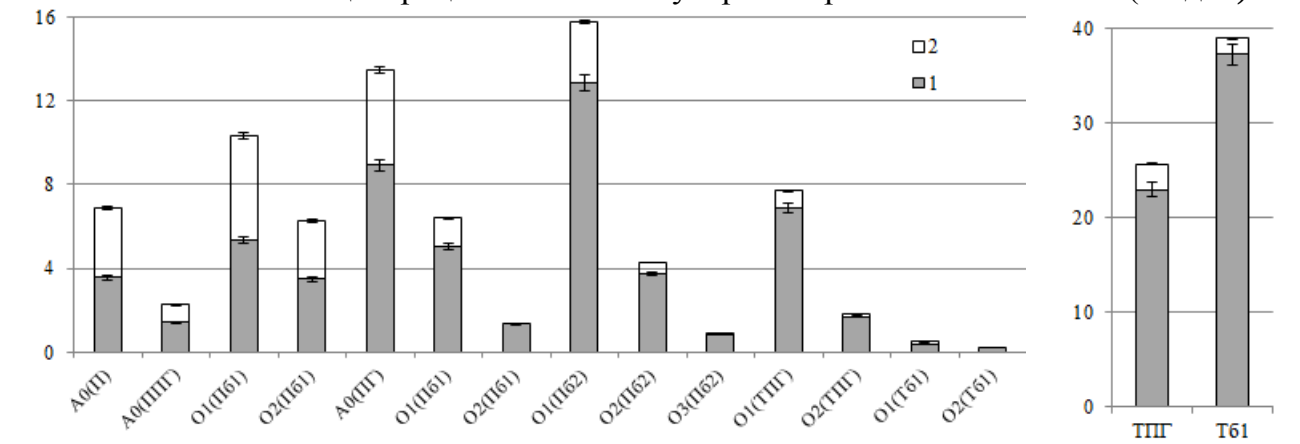


Рисунок 3.2 – Характеристики водных вытяжек из почв (А) и живых растений (Б)

Значения pH водных вытяжек определяются не столько содержанием водорастворимых органических соединений, сколько природой органических кислот и степенью их нейтрализации катионами, поскольку связь между содержанием углерода и активностью водорода в водных вытяжках почв всего массива данных характеризуется

низким коэффициентом корреляции r = 0.46 (P = 0.95). Например, часть образцов, выделенных на рисунке 3.3 в область 1, при низком значении $\rho(C_{ВОС})$ имеет высокую активность протонов, т.е. содержит наиболее сильные органические кислоты, образцы области 2 – наоборот.

Таблица 3.3 – Характеристика водных вытяжек органогенных горизонтов почв

Почва	Мощность горизонта, см	pH	$\rho_{НВОК}$ [1)]	$\rho(C_{ВОС})$ [2)]	$\acute{\omega}(C_{НВОК})$ [3)], %
			г/дм^3		
Средняя тайга					
Типичная подзолистая	A0 (0-4)	5.50	0.0068	0.290	1.1
Подзолистая поверхностно-глееватая	A0 (0-5)	4.20	0.0023	0.329	0.3
Торфянисто-подзолисто-глееватая	O1 (0-8)	4.80	0.0103	0.309	1.7
	O2 (8-14)	4.60	0.0063	0.140	2.1
Северная тайга					
Глееподзолистая	A0 (0-5)	4.50	0.0135	0.344	1.6
Торфянисто-подзолисто-глееватая	O1 (0-10)	4.15	0.0064	0.354	0.6
	O2 (10-18)	3.94	0.0014	0.429	0.1
Крайнесеверная тайга					
Торфяно-подзолисто-глеевая	O1 (0-15)	3.98	0.0158	0.298	2.1
	O2 (15-23)	3.91	0.0043	0.174	0.9
	O3 (23-28)	3.95	0.0009	0.137	0.3
Южная кустарниковая тундра					
Тундровая поверхностно-глеевая	живые растения	5.60	0.0257	0.182	5.6
	O1 (0-6)	5.80	0.0077	0.068	4.7
	O2 (6-8)	5.90	0.0018	0.063	1.3
Торфянисто-тундровая глеевая	живые растения	5.90	0.0390	0.397	3.8
	O1 (0-5(7))	6.60	0.0005	0.063	0.3
	O2 (5(7)-10(11))	6.70	0.0002	0.039	0.2

Примечание: [1)]массовая концентрация низкомолекулярных водорастворимых органических кислот (НВОК), [2)]общая массовая концентрация углерода водорастворимых органических соединений, [3)] массовая доля углерода кислот от $\rho(C_{ВОС})$.

Содержание низкомолекулярных водорастворимых кислот почв, определенных методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, не превышает 16 мг/дм^3, что составляет менее 5 % в пересчете на углерод водорастворимых органических соединений. Массовая концентрация кислот, как и общего содержания углерода водорастворимых органических соединений, снижается с глубиной (таблица 3.3).

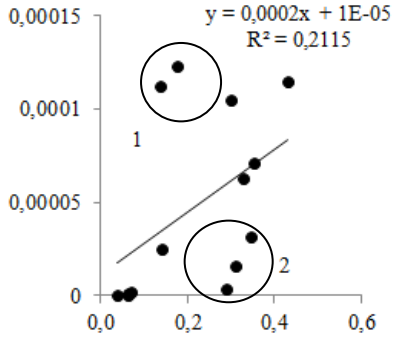


Рисунок 3.3 – Взаимосвязь массовой концентрации углерода водорастворимых органических соединений ($\rho(C_{ВОС})$, г/дм^3, *ось абсцисс*) и активности ионов водорода в водных вытяжках их почв ($a_{H_3O^+} = 10^{-pH_{H2O}}$, моль/ дм^3, *ось ординат*)

3.2.1. Зональные аспекты изменения содержания низкомолекулярных водорастворимых органических кислот в автоморфном ряду суглинистых почв

Качественный анализ по двум методикам позволил идентифицировать более 30 кислот. Различия гидротермического режима, микробиотического комплекса почв и растительности определяют ряд зональных (подзональных) особенностей качественного состава кислот (таблица 3.4). Наглядно отличия элементного состава идентифицированных соединений демонстрирует диаграмма Ван-Кревелена (рисунок 3.4). На диаграмме выделили три зоны – алифатические незамещенные предельные, непредельные одно- и многоосновные кислоты, далее – алифатические и ароматические оксикислоты. Ранее был изучен элементный состав водорастворимых гуминовых кислот дерново-подзолистых почв разной степени окультуренности (Куликова, Перминова, 2010). Отношение H/C соответствует диапазону 1.2-1.7, O/C – 0.6-1.1, что совпадает с зоной алифатических незамещенных предельных, непредельных одно- и многоосновных кислот, из рассматриваемых нами почв наиболее часто встречающихся в автоморфных среднетаежных.

Таблица 3.4 – Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты органогенных горизонтов почв

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Карбоновые кислоты</td><td colspan="3">Почва</td></tr>
<tr><td>Типичная подзолистая</td><td>Глееподзолистая</td><td>Тундровая поверхностно-глеевая</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Алифатические</td><td rowspan="3">незамещенные</td><td>гептановая (энантовая), нонановая (пеларгоновая), декановая (каприновая), 2-октеновая, 10-ундеценовая (ундацеленовая), 8-ноненовая, октандиовая* (субериновая, пробковая), нонандиовая (азелоиновая)</td><td>–</td><td rowspan="2">–</td></tr>
<tr><td colspan="2">2-этилгексановая (2-этилкапроновая), октандекановая (стеариновая)</td></tr>
<tr><td>–</td><td colspan="2">тетрадекановая (миристиновая), пентановая (валериановая), бутандионовая (янтарная), 2,4-гексадионовая (сорбиновая)</td></tr>
<tr><td colspan="3">гександекановая (пальмитиновая)</td></tr>
<tr><td rowspan="3">замещенные</td><td colspan="2">2-оксигексановая (2-оксикапроновая)</td><td>–</td></tr>
<tr><td>–</td><td colspan="2">1-оксипропан-1, 2, 3-трикарбоновая (изолимонная), 2,3,4,5,6-пентаоксигексановая (галактоновая), глюконовая (сахарная), 1,2-диоксипропионовая (глицериновая)</td></tr>
<tr><td colspan="3">2-оксипропановая (молочная), 2-оксиэтановая (2-оксиуксусная, гликолевая), оксибутандиовая (яблочная), 3-оксибутановая (3-оксимаслная)</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Ароматические</td><td>незамещенные</td><td colspan="2">бензойная (бензолкарбоновая), фенилуксусная (α-толуиловая)</td><td>–</td></tr>
<tr><td rowspan="2">замещенные</td><td>–</td><td>–</td><td rowspan="2">–</td></tr>
<tr><td colspan="2">4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая)</td></tr>
<tr><td colspan="3">3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)</td></tr>
</table>

Примечание: Здесь и далее курсивом выделены кислоты, определённые в виде триметилсилированных производных

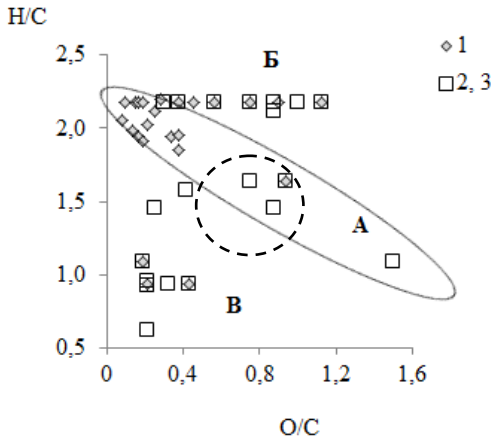


Рисунок 3.4 – Диаграмма Ван-Кревелина: А – алифатические незамещенные кислоты, Б – алифатические оксикислоты, В – ароматические кислоты автоморфных почв средней тайги (1), северной тайги и тундры (2). Пунктирной линией выделена зона, описывающая элементный состав водорастворимых гуминовых соединений дерново-подзолистых почв в соответствии с (Куликова, Перминова, 2010)

Разнообразие низкомолекулярных кислот максимально в глееподзолистых (24), несколько ниже – в типичных подзолистых (20) и тундровых поверхностно-глеевых (13) почвах. Наибольшим набором водорастворимых оксикислот (и алифатических, и ароматических) характеризуются подстилки почв северной тайги, затем тундры, которые, как было показано выше, являются более увлаженными по сравнению с типичными подзолистыми почвами. Оксикислоты являются преобладающими в составе обеих почв (в глееподзолистых – 14 из 24, в тундровых поверхностно-глеевых – 9 из 13). Учитывая, что от подзоны средней тайги к северу угнетается деятельность и снижается видовое разнообразие микроорганизмов, а также не выявлено каких-либо видов микроорганизмов, присущих только глееподзолистым почвам, можно предположить следующее. Разнообразие оксикислот может быть связано с замедленной их трансформацией в северотаежных почвах по сравнению со среднетаежными в связи с неблагоприятными гидротермическими условиями: пониженной температурой и повышенной влажностью. В более благоприятных условиях средней тайги интенсивность химических реакций, обусловленных наличием в кислотах –ОН-групп, выше. К таковым реакциям могут относиться окисление спиртовой группы до карбоксильной –СООН с повышением основности кислот, а также дегидратация с образованием непредельных кислот (Моррисон, Бойд, 1974) (рисунок 3.5). Ранее уже

указывалось, что в условиях повышенного увлажнения в связи с бóльшей продолжительностью восстановительных процессов происходит накопление «недоокисленных» соединений (Кауричев, Ноздрунова, 1962). Снижение набора низкомолекулярных кислот при переходе от глееподзолистых почв северной тайги к почвам южной тундры обусловлено резким снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов в связи с жестким температурным режимом, а также изменением качества и количества органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации.

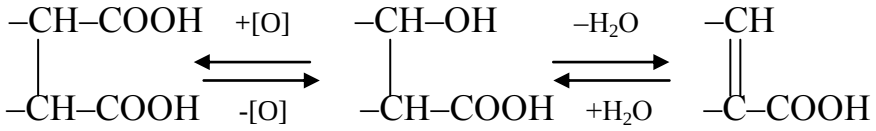


Рисунок 3.5 – Схема образования кислот

Диапазон значений рK_a карбоксильных групп алифатических оксикислот (либо рK_{a1} для двух- и трехосновных оксикислот) в основном 3.0-4.0. Это наиболее сильные кислоты среди всего спектра идентифицированных нами кислот. Самая сильная двухосновная незамещенная органическая кислота – щавелевая с рK_{a1} 1.27 в указанных почвах не обнаружена.

Максимальный перечень алифатических незамещенных предельных и непредельных одно- и двухосновных кислот присущ типичным подзолистым почвам, где они являются преобладающими (10 из 19). Накоплению этой группы кислот способствуют окисление и дегидратация оксикислот (рисунок 3.5), а также большее разнообразие и количество микрооргнаизмов (Рыбалкина, 1952; Стенина, 1964; Хабибуллина, Творожникова, 2007; Хабибуллина, 2009). Диапазон значений рK_a данных кислот равен 4.5-6.0 – это кислоты средней силы.

Бóльший список ароматических кислот отмечен в глееподзолистых (8), ниже в типичных подзолистых (4) и тундровых поверхностно-глеевых почвах (1). Карбоксильные группы незамещенных ароматических кислот характеризуются рK_a > 4.2. Кислотность –COOH-групп замещенных кислот существенно варьирует в зависимости от природы заместителя и его положения в кольце. Так, карбоксильная группа *пара*-замещенной оксибензойной кислоты имеет рK_a 4.6, ее *мета*-изомер – рK_a 4.1, *орто*-изомер (салициловая кислота, идентифицированная только в глееподзолистых

почвах) – рK_a 3.0. Ароматические оксикислоты (фенолкарбоновые кислоты) содержат в своем составе –ОН-группу с рK_a ≈ 10, обладающую весьма слабокислотными свойствами (Моррисон, Бойд, 1974). По мнению М.С. Малининой и С.В. Иваниловой (2008) на содержание фенольных соединений влияет степень гидроморфизма, определяющая интенсивность деятельности микроорганизмов. Микроорганизмы способны как усиливать, так и замедлять разложение ароматических структур (Hamer, 2004). Возможно, разнообразие водорастворимых фенолкарбоновых кислот, также как и оксикислот, в глееподзолистых почвах связано с замедлением их деструкции.

Общая массовая концентрация углерода органических соединений рассматриваемых почв составляет 0.06-0.34, содержание низкомолекулярных органических кислот равно 1-14 мг/дм^3, что соответствует 1-5 % в пересчете на углерод водорастворимых органических соединений (таблица 3.3) и согласуется с полученными ранее результатами (Honge et al., 1998; Van Hees et al., 1999; Strobel, 2001; Мотузова и др., 2005). Во всех почвах присутствует молочная (20-35 %), яблочная (6-30 %), гликолевая (до 12 %), глицериновая (до 10 %) и оксимасляная (до 7 %) кислоты.

Максимальная массовая концентрация кислот, идентифицированных в виде дериватов, отмечена в глееподзолистых почвах, в типичных подзолистых она сопоставима с тундровыми поверхностно-глеевыми (рисунок 3.2А). Возможно, содержание кислот в водных вытяжках типичных подзолистых почв занижена. Подзональной особенностью этих почв является накопление алифатических одно- и двухосновных незамещенных кислот, масса которых оказывается не учтенной при проведении газохроматографического анализа производных из-за ограниченных возможностей данной методики. ГХ-анализ органических кислот прямым их определением проведен не был. Максимальная массовая концентрация алифатических одно- и многоосновных оксикислот с наиболее низкими значениями рK_a 3.0-4.0 обнаружена в глееподзолистых почвах (≈ 80 %), а предельных и непредельных одно- и многоосновных кислот, ароматических оксикислот с рK_a > 4.2 – в типичных подзолистых почвах.

Таблица 3.5 – Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты органогенных горизонтов почв

<table>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Карбоновые кислоты</td><td colspan="3">Почва</td></tr>
<tr><td>Типичная подзолистая</td><td>Подзолистая поверхностно-глееватая</td><td>Торфянисто-подзолисто-глееватая</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Алифатические</td><td rowspan="3">незамещенные</td><td>гептановая (энантовая), нонановая (пеларгоновая), деканова (каприновая), 2-этилгексановая (2-этилкапроновая), 2-октеновая, 8-ноненовая</td><td colspan="2">гексановая (капроновая), этандиовая (щавелевая), гександиовая (адипиновая)</td></tr>
<tr><td colspan="2">9-декеновая (9-ундеценовая)</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">гександекановая (пальмитиновая), октандекановая (стеариновая), октандиовая (субериновая, пробковая), нонандиовая (азелоиновая)</td></tr>
<tr><td rowspan="3">замещенные</td><td>2,3-диоксипропанованя, 2-оксигексановая, 3-оксиоктановая</td><td>–</td><td>2,3-диоксипропионовая, 2-оксигексановая, 3-оксиоктановая</td></tr>
<tr><td>-</td><td colspan="2">3-оксипентановая (оксивалериановая), 2,3,4,5-тетраоксигексановая (рибоновая), 2-оксидекановая (оксикаприновая)</td></tr>
<tr><td colspan="3">2-оксиэтановая (2-оксиуксусная, гликолевая), 2-оксипропановая (молочная 3-оксибутановая (3-оксимасляная), оксибутандиовая (яблочная)</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Ароматические</td><td rowspan="2">незамещенные</td><td colspan="2">бензойная (бензолкарбоновая)</td><td>–</td></tr>
<tr><td colspan="3">фенилуксусная (α-толуиловая)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">замещенные</td><td>-</td><td>–</td><td>4-окси-3,5-диметоксибензойная (3,5-диметилгалловая), 4-оксибензойная (салициловая)</td></tr>
<tr><td colspan="3">4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая), 3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)</td></tr>
</table>

3.2.2. Особенности образования низкомолекулярных водорастворимых органических кислот в гидроморфных рядах почв разных зон (подзон)

Почвы средней тайги. При расшифровке хромато-масс-спектров водорастворимых органических соединений типичной подзолистой, подзолистой поверхностно глееватой и торфянисто-подзолисто-глееватой почв обнаружено 11 насыщенных и ненасыщенных одноосновных, 4 двухосновные кислоты, 14 оксикислот, в том числе алифатические и ароматические (таблица 3.5). Ранее методом бумажной хроматографии в водных вытяжках подзолистых почв средней тайги Республики Коми были идентифицированы двухосновные кислоты – насыщенные (щавелевая и янтарная), ненасыщенная (фумаровая) и трехосновная оксикислота (лимонная) (C_4) (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Кауричев и др., 1963). Определенные нами дикарбоновые кислоты, за исключением щавелевой, имеют большее количество атомов в цепи (C_6-C_{10}). Качественный состав водорастворимых органических соединений рассматриваемых почв имеет несколько различий.

Наибольшее содержание кислот обнаружено в подгоризонте О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы, меньше в А0 типичной подзолистой, минимальным разнообразием и количеством компонентов характеризуется горизонт А0 подзолистой поверхностно-глееватой почвы (рисунок 3.2). Выявленные закономерности, возможно, связаны с мезорельефом ключевого участка. Типичная подзолистая почва расположена на вершине водораздела, подзолистая поверхностно-глееватая – на его пологом склоне, торфянисто-подзолисто-глееватая – в плоском понижении между увалами, где застаиваются атмосферные осадки. Новообразованные органические кислоты, вероятно, перемещаются с латеральным стоком вниз по склону из А0($П^{пг}$), накапливаясь в О1($Пб_1$). Вторая причина накопления кислот в подгоризонте О1($Пб_1$) – образование большего их количества в условиях повышенного гидроморфизма (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Малинина, Иванилина, 2008). Во всех горизонтах большую часть составляют алифатические оксикислоты (40-70 %), несколько ниже доля двухосновных кислот (20-30 %) и ароматических оксикислот (6-26 %). В торфянистой подстилке с избыточной степенью увлажнения обнаружено наибольшее разнообразие и количество алифатических оксикислот (рK_a 3.0-4.0) и ароматических кислот (содержащих –ОН-группу с рK_a ≈ 10). Среди последних идентифицированы метокси-производные

протокатехиновой (ванилиновая) и галловой (сиреневая) кислот, а также изомер салициловой (4-оскибезойная). Самая сильная, щавелевая, кислота (рK_{a1} 1.2) обнаружена в подзолистой поверхностно-глееватой почве (0.02-0.06 мг/дм^3). Минимальным перечнем оксикислот и наибольшим насыщенных и ненасыщенных одноосновных кислот (рK_a 4.5-6.0) характеризуется типичная подзолистая почва. Здесь же отмечено некоторое накопление двухосновных и присутствие алифатических непредельных незамещенных кислот. Следовательно, повышение поверхностного увлажнения подзолистых почв способствует увеличению разнообразия ароматических и алифатических оксикислот, снижению набора алифатических незамещенных, а также образованию наиболее сильных кислот. Вероятно, избыток влаги и недостаток кислорода в полугидроморфной почве в отличие от автоморфной препятствуют течению реакции окисления –ОН-группы оксикислот до карбоксильной группы с образованием многоосновных кислот, а также реакции дегидратациии оксикислот с образованием непредельных карбоновых кислот (рисунок 3.5). Кроме того, указанные закономерности в образовании кислот могут быть связаны с отличиями видового состава живого напочвенного покрова и различиями комплексов микромицетов автоморфных и полугидроморфных почв подзоны средней тайги (главы 1 и 2).

В органогенных горизонтах всех почв в наибольших количествах содержатся оксипропановая и нонандиовая кислоты – 0.33-2.21 и 0.26-1.04 мг/дм^3 соответственно. Особенностью подгоризонта О1($Пб_1$) является накопление диоксибензойной кислоты (2.3 мг/дм^3). В целом, количество производных ароматических кислот в водных вытяжках исследуемых почв сопоставимо с данными, полученными для водорастворимых фенолов и их производных в подстилках осиново-березового леса (Johnson, Pregitzer, 2007) и в органогенных горизонтах торфянисто-подзолисто-глееватых почв Центрального заповедника (Малинина, Иванилина, 2008).

Почвы северной и крайнесеверной тайги по сравнению с более южными почвами подзоны средней тайги имеют существенно меньший перечень алифатических незамещенных предельных и непредельных одно- и двухосновных кислот с рK_a 4.5-6.0 (таблица 3.6). Связано это с менее благоприятными гидротермическими условиями, меньшим разнообразием и количеством микрооргнаизмов по сравнению со среднетаежными почвами (Хабибуллина, 2009). От глееподзолистой почвы к торфянисто-подзолисто-глееватой и торфяно-подзолисто-глееватой последовательно

Таблица 3.6 – Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты органогенных горизонтов почв

Карбоновые кислоты		Почва		
		Глееподзолистая	Торфянисто-подзолисто-глееватая	Торфяно-подзолисто-глеевая
Алифатические	незамещенные	2-этилгексановая (2-этилкапроновая), *пентановая (валериановая)*	*этандиовая (щавелевая)*	
		октандекановая (стеариновая)		
		бутандионовая (янтарная), 2,4- гексадионовая (сорбиновая), тетрадекановая (миристиновая), *гександекановая (пальмитиновая)*		
	замещенные	*2-оксигексановая (2-оксикапроновая)*		–
		2-оксипропановая (молочная), 2-оксиэтановая (2-оксиуксусная, гликолевая), 1-оксипропан-1, 2, 3-трикарбоновая (изолимонная), 2,3,4,5,6-пентаоксигексановая (галактоновая), 1,2-диоксипропионовая (глицериновая), оксибутандиовая (яблочная), 3-оксибутановая (3-оксимаслная), глюконовая (сахарная)		
Ароматические	незамещенные	бензойная (бензолкарбоновая), фенилуксусная (α-толуиловая)	–	–
	замещенные	*о*-оксибензойная (салициловая), 4-окси-3,5-диметоксибензойная (3,5-диметилгалловая)	–	–
		бензол-1,2-дикарбоновая (о-фталевая), *4-окси-3-метоксибензойная (ванилиновая),* 2,6-дихлорбензойная		–
		3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)		

уменьшается число идентифицированных кислот. Связано это может быть со снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов, изменением растительности в связи с повышением влажности, а в наиболее гидроморфной почве еще и более жесткими температурными условиями. Указанные обстоятельства сближают факторы образования низкомолекулярных органических кислот в торфяно-подзолисто-глеевых почв с почвами тундры, отдаляя их от глееподзолистых (Шамрикова и др., 2012 б). Именно по этой причине набор кислот торфяно-подзолисто-глеевой почвы, сформированной в крайнесеверной тайге, совпадает с таковым для тундровой автоморфной суглинистой почвы (таблица 3.7). Исключение составляет присутствующая двухосновная незамещенная щавелевая кислота (рK_{a1} 1.27), обнаруженная также и в торфянисто-подзолисто-глеевой почве средней тайги.

Разнообразие кислот в увлажненных почвах снижается с глубиной (т.е. с увеличением степени гумификации органического субстрата). Около половины общего набора кислот – оксикислоты. Глееподзолистой почве свойственен больший перечень ароматических кислот (8), в более влажных почвах их перечень существенно ниже (1-3). С увеличением уровня увлажненности почв, расположенных в одной катене (глееподзолистая и торфянисто-подзолисто-глееватая), отмечено не только уменьшение разнообразия кислот, но и снижение их содержания. Напротив, в О1($Пб_2$) на фоне дальнейшего снижния разнообразия кислот их массовая концентрация увеличивается (таблица 3.6). Возможно, их накопление связано с застоем влаги, что препятствует миграции новообразованных кислот в более низкие позиции рельефа, а соответственно способствует их аккумуляции. Наборы и соотношения кислот разной силы в составе общего количества кислот в разных образцах неодинаковы (рисунок 3.2). Наиболее сильная из органических кислот – щавелевая (рK_{a1} 1.27) обнаружена в торфянисто-подзолисто-глееватой и торфяно-подзолисто-глеевой почвах в количестве 1.2-1.5 мг/дм^3 (около 20 % массы углерода всех низкомолекулярных органических кислот). Это существенно выше по сравнению с ее количеством в почвах средней тайги. Изолимонная (рK_{a1} ≈ 3) и яблочная (рK_{a1} ≈ 3.46) кислоты встречаются в глееподзолистой почве в количестве около 1 мг/дм^3 каждая (по 8 %), а также в подгоризонте О1($Пб_2$) – 3-4 мг/дм^3 (по 20 %). Во всех почвах встречаются молочная (11-45 %) и глицериновая (5-25 %) кислоты. Возможно, особенности качественного и количественного состава

кислот, как и в средней тайге, определяются различиями видового разнообразия микобиоты почв разной степени увлажнения (Хабибуллина, 2009).

Почвы южной тундры. Качественный состав водорастворимых органических кислот в водных вытяжках органогенных горизонтов тундровой поверхностно-глеевой и торфянисто-тундровой глеевой почв достаточно однообразен (таблица 3.7), в обеих почвах преобладают алифатические и ароматические оксикислоты (Шамрикова и др., 2013, 2014). Различия выражаются лишь в несколько большем разнообразии ароматических оксикислот в торфянистой тундрово-глеевой почве, что согласуется с нашими данными, полученными для гидроморфных рядов почв средней и северной тайги. Диапазон значений рK_a карбоксильных групп алифатических оксикислот (либо рK_{a1} для двух- и трехосновных оксикислот) – 3.0-4.0. Содержание кислот в органогенных горизонтах автоморфной тундровой поверхностно-глеевой почвы более чем на порядок выше по сравнению с полугидроморфной торфянисто-тундровой глеевой (таблица 3.3).

Таблица 3.7– Низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты органогенных горизонтов почв

Карбоновые кислоты		Почва	
		Тундровая поверхностно-глеевая	Торфянисто-тундровая глеевая
алифатические	незамещенные	*пропандиовая (малоновая)*	*2,4-гексадионовая (сорбиновая)*
		гексадекановая (пальмитиновая), тетрадекановая (миристиновая)	
		пентановая (валериановая), бутандионовая (янтарная), глюконовая (сахарная)	
	замещенные	*2,3,4,5,6-пентоксигексановая (галактоновая), 2-оксипропановая (молочная), 2-оксиэтановая (2-оксиуксусная, гликолевая), 2,3-диоксипропановая (глицериновая), 1-оксипропан-1,2,3-трикарбоновая (изолимонная), оксибутандиовая (яблочная), 3-оксибутановая (3-оксимаслная)*	
ароматические	замещенные	-	*2-окси-4-метокси-6-метилбензойная (2-окси-6-метиланисовая),* 2-оксигексановая (2-оксикапроновая), 4-окси-3-метаоксибензойная (ванилиновая)
		3,4-диоксибензойная (протокатехиновая)	

Живым частям растений, произрастающих на почве в обоих биогеоценозах, свойственны максимальные массовые концентрации и общего углерода

водорастворимых органических соединений (0.19-0.40 г/дм^3) и низкомолекулярных водорастворимых органических кислот (25.7-39 мг/дм^3, таблица 3.1). В органогенных горизонтах почв эти показатели существенно ниже. Так, в тундровой поверхностно-глеевой почве $\rho(C_{ВОС})$ ~ 0.07, $\rho_{НМОК}$ = 1.8-6.3 мг/дм^3, в торфянисто-тундровой глеевой ~ 0.05 и < 1 г/дм^3 соответственно. Перечень кислот уменьшается от живых растений к органопрофилю. В живых растениях до 50 % общей массы приходится на яблочную, 20-30 % – на изолимонную, по 10 % – на молочную и протокатехиновую кислоты. В подгоризонтах О1 снижается содержание первых двух кислот в пользу двух вторых (40-70 %). В подгоризонте О2 доминирующей становится молочная кислота (50-100 %). Характер снижения и $\rho(C_{ВОС})$, и $\rho_{НМОК}$ от живых мхов к органопрофилю двух почв различен. Так, общая массовая концентрация кислот при переходе от живых растений к подгоризонту О1 торфяно-тундровой глеевой снижается в 80 раз, далее в О2 – в 2.5 раза (рисунок 3.2). В тундровой поверхностно-глеевой уменьшение содержания кислот и общего углерода водорасторимых органических соединений незначительно – от живых растений к О1 содержание кислот снижается лишь в 3 раза. Живые растения и слаборазложившиеся остатки полугидроморфной почвы тундровой зоны в отношении образования кислот различаются существенно, напротив, в автоморфной почве эти показатели близки.

Все отмеченные закономерности связаны с двумя факторами. Первый – это различие химического состава тканей растений в типичной мохово-лишайниковой и южной кустарниковой тундре. Превышение содержания всех классов соединений и большее разнообразие ароматических оксикислот в органогенных горизонтах и живых частях растений в полугидроморфной почве по сравнению с автоморфной может быть вызвано наличием в напочвенном покрове первой лишайников и сфагновых мхов. Вторая причина – это особенности вертикального распределения почвенной биоты в изучаемых биогеоценозах. В полугидроморфной торфянисто-тундровой глеевой почве при переходе от наземной части живых растений к органопрофилю количество и разнообразие микробиоты (бактерии и грибы), представителей микро- (коллемболы, орибатиды) и мезофауны снижается резко. В автоморфной тундровой поверхностно-глеевой почве плотность населения организмов уменьшается постепенно (Состояние биотического…, 2011; Виноградова и др., 2012). Раздельно оценить роль различных групп организмов в образовании низкомолекулярных органических кислот,

чрезвычайно сложно, т.к. взаимодействие всех групп организмов весьма тесно взаимосвязано (Аристовская, 1965; Strobel, 2001; Звягинцев, Зенова, 2005).

3.3. Метод p*K*-спектроскопии в изучении актуальной кислотности почв

На современном этапе изучения объектов окружающей среды широко используют не только химические, но и математические методы (Гармаш, 1998; Sparks, 2001; Georges, 2004). В сложных природных системах, таких как почвы (Davis, Mott, 1981; Шамрикова и др., 2002, 2003 а, б, 2005 б), их гранулометрические фракции (Алексеева и др., 2003), гумусовые кислоты почв (Данченко и др., 1988; Garcia-Gil et al., 2004), донные отложения (Gulmini et al., 1996), красное вино (Prensiti et al., 2004), смеси органических соединений (Bergelen et al., 2000; Shamsipur et al., 2002; Espinosa et al., 2004) изучение протолитических равновесий выполняют потенциометрическим методом. Однако идентифицировать кислотные группы, определяющие химические свойства субстрата, таким способом практически невозможно (Рязанов и др., 2001; Рязанов, Дудкин, 2003). Компьютерная обработка кривых потенциометрического титрования позволяет определить значения pK_a и содержание различных кислотных групп, входящих в состав соединений. Метод p*K*-спектроскопии был успешно применен для изучения кислотно-основных свойств гумусовых кислот (Данченко и др., 1988), фульвокислот (Рязанов и др., 2001), суспензий γ-Al_2O_3 (Рязанов, Дудкин, 2003), донных отложений (Gulmini et al., 1996).

Адаптирована компьютерная программа, позволяющая рассчитывать pK_a и количество кислотных групп при титровании вытяжек (суспензий) почв кислотой и основанием (глава 2). Для изучения кислотно-основных свойств почв использовали образцы органогенных горизонтов дерново-подзолистых почв разного уровня гидроморфизма (таблица 2.2, 2.3): дерново-подзолистой неоглеенной (1), дерново-подзолистой глееватой (2), дерново-подзолистой глеевой (3). Для выяснения природы водорастворимых компонентов, не переходящих в водную вытяжку при однократной обработке почвы, фильтр с субстратом промывали дистиллированной водой до тех пор, пока объем промывных вод не составил 20.0 см^3. Выровненные усредненные кривые титрования водных вытяжек и промывных вод существенно различаются (рисунок 3.6).

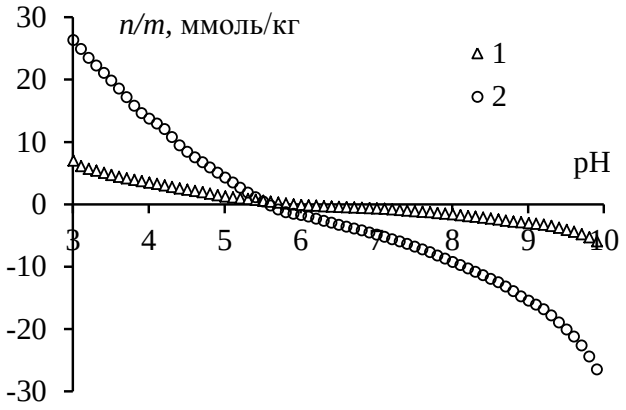


Рисунок 3.6 – Выровненные усредненные кривые титрования водной вытяжки (1), промывных вод (2) органогенного горизонта дерново-подзолистой неоглеенной почвы

В p*K*-спектрах выделено пять полос с одинаковыми диапазонами значений pK_a: 3.5-3.8; 4.6-4.9; 6.4-7.1; 8.6-8.9 и 9.6-9.8 (рисунок 3.7). Каждая полоса представлена различными соединениями с близкими значениями pK_a.

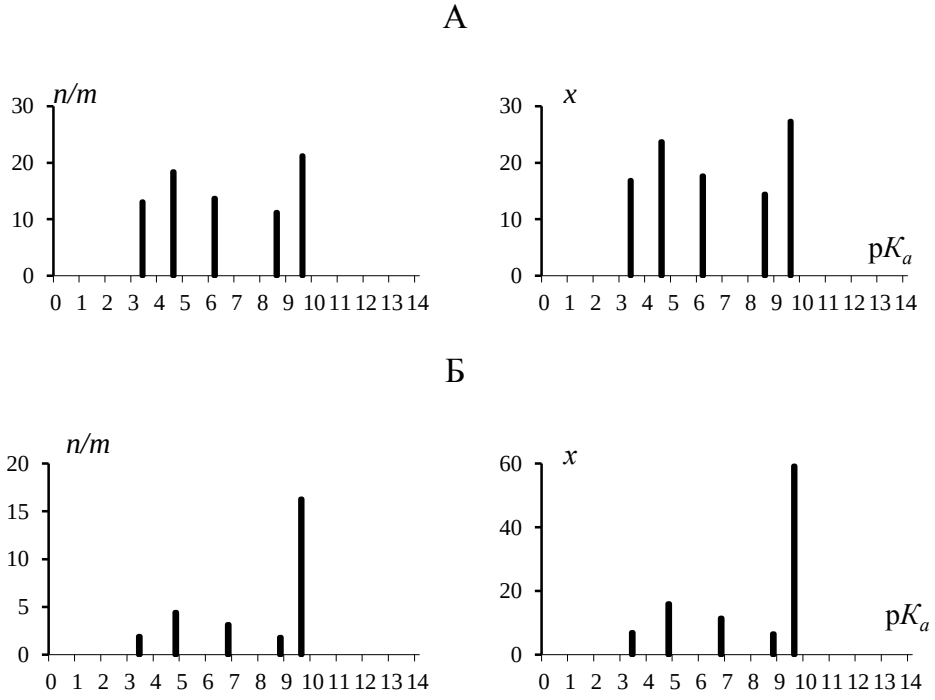


Рисунок 3.7 – p*K*-спектры водных вытяжек (А) и промывных вод (Б) органогенного горизонта дерново-подзолистой неоглеенной почвы: *n/m* – количество кислотных группировок (ммоль/кг), *x* – молярная доля (%)

Функциональная группа –COOH, имеющая pK_a 3.5-3.8, входит в состав низкомолекулярных муравьиной, яблочной, гликолевой, молочной кислот. Константы

диссоциации с диапазоном рK_a 4.6-4.9 имеют фульвокислоты, карбоксильные группы которых характеризуются величинами рK_a от 4 до 5 (Орлов, 1992), но в зависимости от положения в молекуле эти группы могут иметь и более сильно-, и более слабокислотные свойства (Sposito, 1989; Лодыгин, Шамрикова, 1999; Лодыгин и др., 2007), кроме того – гидрооксалат- и дигидроцитрат-анионы, масляная, фумаровая и другие кислоты. Угольная и малеиновая кислоты могут формировать третью полосу в рK-спектре. Аминогруппы аминокислоты имеют рK_a свыше 8.0. Среднее значение рK_a –ОН-группы фенолов и феноловых кислот, в том числе идентифицированных нами в таежных и тундровых почвах, колеблется около значения 10 (таблица 1.1).

В кислотно-основных равновесиях в широком диапазоне pH могут также участвовать соединения алюминия, представленные металлоорганическими комплексными соединениями. В почвенных растворах органогенных горизонтов подзолистой почвы при pH от 4.48 содержание Al^{3+}, представленного органическими мономерами, полимерами и комплексами с гуминовыми и фульвокислотами достигает ≈ 0.07 ммоль/дм^3 (Толпешта, Соколова, 2009). При низких значениях pH устойчивость комплексных ионов снижается, при титровании водных вытяжек кислотой комплексный ион ступенчато протонируется до образования Al^{3+}. При увеличении значений pH более 5 происходит повышение основности металлоорганических комплексов вплоть до образования и выпадения в осадок $Al(OH)_3$. При pH > 7.5 происходит растворение осадка и образование отрицательно заряженных аквагидроксокомплексов алюминия. Аналогичным образом может протекать разрушение (при их наличии) Fe- и Mn-органических комплексных соединений. Максимальное суммарное количество кислотных группировок органических соединений, перешедших в водную вытяжку, содержится в дерново-подзолистой глееватой, соответствующем среднему уровню гидроморфизма, минимальное – дерново-подзолистой глеевой – наиболее увлажненной почве (таблица 3.8).

При однократной обработке почвы дистиллированной водой в вытяжку переходило лишь (70-80 %) групп водорастворимых органических соединений от общего их количества. Следует отметить, что при указанной обработке почвы соединения, содержащие группы с рK_a 9.6-9.8, из образцов дерново-подзолистой неоглеенной и дерново-подзолистой глееватой извлекаются лишь на 60 %, из дерново-подзолистой глеевой – 70 %. В большей степени (85-90) % переходят в раствор

соединения, формирующие четвертую полосу (рK_a 8.6-8.9). Общих закономерностей перехода соединений первых трех полос из различных видов почв в водную вытяжку не установлено.

Таблица 3.8 – Количество кислотных групп соединений, экстрагируемых дистиллированной водой

Порядковый номер образца почвы	Количество групп, *n/m* (ммоль/кг)			Молярная доля групп, перешедших в водную вытяжку, *x*, %
	в вытяжке	в промывных водах	суммарное	
1	78	28	105	74
2	110	45	155	71
3	51	15	65	78
Характеристика погрешности, ± Δ*n/m*, ммоль/г	±6	±4	±5	

Примечание: Здесь и далее – порядковые номера образцов почв: дерново-подзолистой неоглеенной (1), дерново-подзолистой глееватой (2), дерново-подзолистой глеевой (3).

Однократная обработка почвы дистиллированной водой не достаточна для извлечения водорастворимых органических соединений, так как состав смеси соединений, перешедших в вытяжку и оставшихся во влажном остатке, различен. Соединения, содержащие группы с рK_a 9.6-9.8, наиболее прочно удерживаются почвой при однократной ее обработке дистиллированной водой. Выявление состава и свойств водорастворимых соединений только по результатам исследования однократных водных вытяжек может привести к необоснованным выводам (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Молярные доли кислотных групп в промывных водах от общего их количества, содержащегося в вытяжках и промывных водах (*x*), по диапазонам рK_a

Номер полосы в р*K*-спектре	Диапазон рK_a	Порядковый номер образца почвы		
		1	2	3
		x		
1	3.5-3.8	0.13	0.19	0.28
2	4.6-4.9	0.19	0.24	0.15
3	6.4-7.1	0.18	0.27	0.21
4	8.6-8.9	0.15	0.09	0.15
5	9.6-9.8	0.43	0.38	0.28

Количественные оценки состава смеси водорастворимых органических соединений почв далее проведены с учетом результатов исследования, как вытяжек, так и промывных вод. Во всех изученных почвах накапливаются соединения, содержащие группы, имеющие рK_a 9.6-9.8, что согласуется с ранее полученными результатами (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Шамрикова и др., 2002, 2003 б). Их доли от всех видов кислотных групп в дерново-подзолистой неоглеенной, дерново-подзолистой глееватой и дерново-подзолистой глеевой почве соответственно составляют 40, 50 и 25 %. Обращает на себя внимание большое значение доверительного интервала погрешности для количества групп в указанном диапазоне рK_a (таблица 3.9). Возможно, это связано с наиболее прочным удерживанием почвой соединений, содержащих эти группы и затрудненным их переходом в жидкую фазу.

Распределение кислотных групп по 1-4 полосам спектра в образцах дерново-подзолистой глееватой, дерново-подзолистой глеевой почв одинаково (r = 0.93, P = 0.95). В органогенном горизонте автоморфной почвы отмечена низкая доля группировок с рK_a 3.5-3.8. Этот вывод находится в соответствии с данными, полученными при изучении состава низкомолекулярных кислот (рисунок 3.8).

Таким образом, экспериментально доказана возможность использования сертифицированного оборудования для определения углерода органических соединений в водных вытяжках почв. Рекомендованные приемы стандартизованы, экологичны и экспрессны. Предложены новые методики определения низкомолекулярных органических кислот почв методом хромато-масс-спектрометрии. Усовершенствована технология количественного анализа низкомолекулярных органических кислот почв методом газовой хроматографии в виде дериватов. Адаптирована компьютерная программа, позволяющая рассчитывать константы кислотности и количество кислотно-основных ионногенных групп твердой и жидкой фаз почв.

Выявлены зональные (подзональные) особенности образования водорастворимых низкомолекулярных кислот автоморфных суглинистых почв в ряду средняя тайга – северная тайга – южная тундра. Специфика среднетаежных типичных подзолистых почв выражается в повышенном содержании алифатических незамещенных кислот с рK_a 4-6.

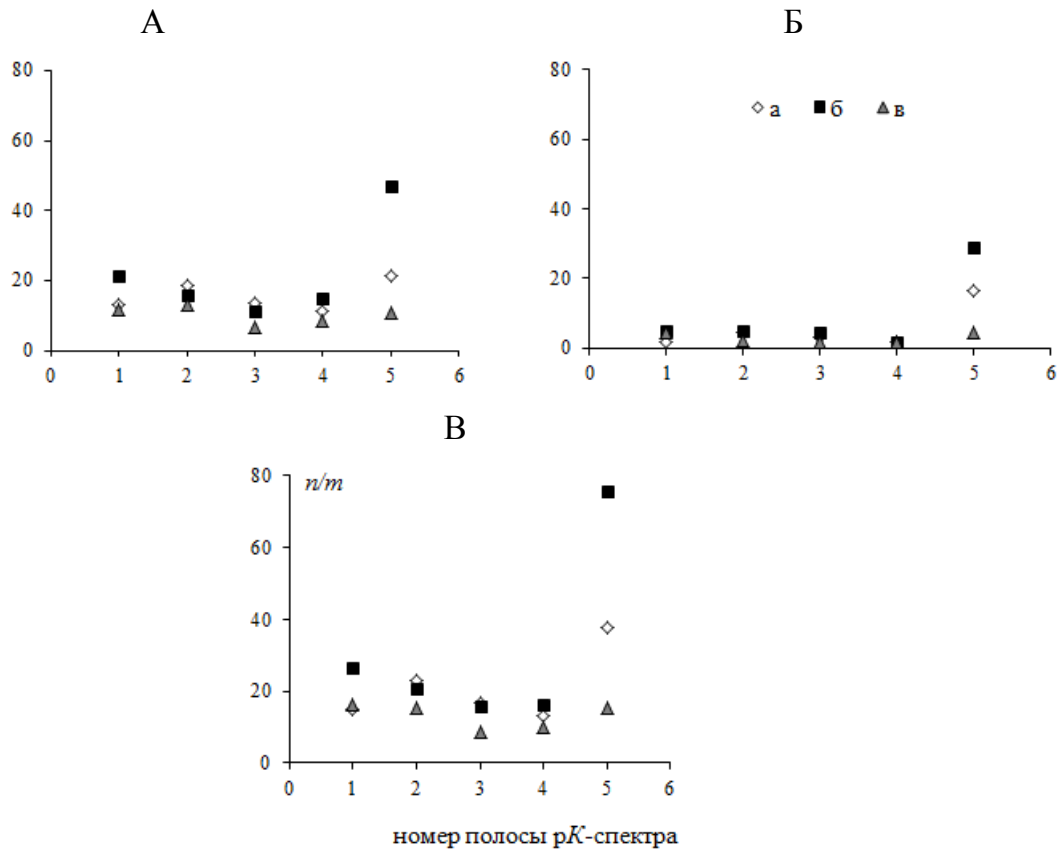


Рисунок 3.8 – Количество кислотных групп (*n/m*, ммоль/к) водных вытяжек (А), промывных вод (Б) и суммарное их количество (В) в образцах органогенных горизонтов по интервалам pK_a: а – дерново-подзолистая неоглеенная почва, б – дерново-подзолистая глееватая почва, в – дерново-подзолистая глеевая почва

Подзональной особенностью глееподзолистых почв северной тайги является высокое разнообразие и количество органических оксикислот, обладающих наиболее низкими значениями pK_a. Накопление последних определяется низкой скоростью их окисления до многоосновных карбоновых кислот, а также их дегидратацей до непредельных кислот в условиях слабой испаряемости и более высокой влажности, по сравнению с типичными подзолистыми почвами. Снижение содержания кислот при переходе от глееподзолистых почв к тундровым поверхностно-глеевым обусловлено криогенными процессами, резким уменьшением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов в связи с жестким температурным режимом, а также изменением качества и количества органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации. В гидроморфных рядах с увеличением увлажнения суглинистых почв, принадлежащих тем или иным зонам (подзонам),

происходит увеличение разнообразия, количества ароматических и алифатических оксикислот, снижение набора алифатических незамещенных кислот и образование наиболее сильных (прежде всего, щавелевой) кислот, что связано с разницей водного режима, определяющего различия видового состава живого напочвенного покрова и комплекса микромицетов автоморфных и полугидроморфных почв. Увеличение степени гумификации органических веществ независимо от увлажнения и зональной принадлежности почв приводит к снижению содержания углерода органических соединений и низкомолекулярных кислот в водных вытяжках почв. Методом pK-спектроскопии в водных вытяжках органогенных горизонтов дерново-подзолистых почв, различающихся уровнем увлажнения, выявлено присутствие пяти групп соединений, содержащих кислотные группировки, имеющие значения pK_a 3.5-9.8. Показано, что при исследовании состава и свойств водорастворимых компонентов почвы необходимо учитывать, что при отделении водной вытяжки от твердой фракции они частично (на 20-30 %) удерживаются влажной почвой и не переходят в раствор, причем соотношение компонентов в вытяжке и оставшихся в осадке различно. В большей степени удерживаются влажным остатком соединения, имеющие в своем составе группировки с pK_a 9.6-9.8.

ГЛАВА 4. ИСТОЧНИКИ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ (pH_{KCl})

Изучая обменную кислотность почв, невозможно не заметить тесную связь ее источников и биоклиматических условий формирования этих почв. Выявление природы кислотности проводили, опираясь на первый фрагмент базы данных (таблица 2.5), обобщающий свойства таежных почв, различающихся по составу почвообразующих пород, гранулометрическому составу, степени выраженности оподзоленности, гидроморфизма и дернового процесса.

4.1. Метрологическая оценка методики раздельного определения H^+ и Al^{3+} в составе обменной кислотности почв

В главе 1 показано, что общая обменная кислотность представляет собой сумму количеств эквивалентов ионов H^+, Al^{3+}, Fe^{3+} и Mn^{2+}, способных извлекаться из почвы раствором хлорида калия и взаимодействовать с гидроксидом натрия:

$$H_{об} = \frac{n(1/z\,M^{z+}) + n(1/1H^+)}{m},\ \frac{n(1/z\,M^{z+})}{m} = \frac{n(1/3\,Al^{3+}) + n(1/3Fe^{3+}) + n(1/2Mn^{2+})}{m}. \quad (4.1)$$

Как правило, содержание алюминия (III) в почвах, способного обмениваться на ионы калия, значимо больше, чем железа (III) и марганца (II), и поэтому обменную кислотность, обусловленную подвижными ионами металлов, относят, как правило, только к Al (III). Однако в данном разделе часть общей обменной кислотности, не связанной с H^+, отнесена не только к Al (III), а ко всем кислотным катионам металлов и обозначена $\frac{n(1/z\,M^{z+})}{m}$. Метрологическое исследование методики измерения кислотности потенциометрическим титриметрическим методом проводили с использованием четырех образцов минеральных горизонтов почв Республики Коми.

Определение числа эквивалентности алюминия (III). Ионы Al^{3+} в щелочной среде способны образовывать не только гидроксид алюминия ($z(Al^{3+}) = 3$), но и отрицательно заряженные комплексные ионы – тетрагидроксоалюминат-анионы ($z(Al^{3+}) = 4$). Отдельные стадии образования гидроксида алюминия на кривой титрования раствора хлорида алюминия раствором гидроксида натрия не прослеживаются (рисунок 4.1). При добавлении раствора гидроксида натрия в системе существует равновесие всех форм

алюминия (III), которое постепенно смещается в сторону образования осадка. Осаждение осадка гидроксида алюминия заканчивается при pH = 8.2. При избытке раствора гидроксида натрия из-за малой концентрации гидроксид-ионов амфотерность гидроксида алюминия не проявляется, и, следовательно, число эквивалентности ионов алюминия при измерении кислотности почв потенциометрическим методом равно трем.

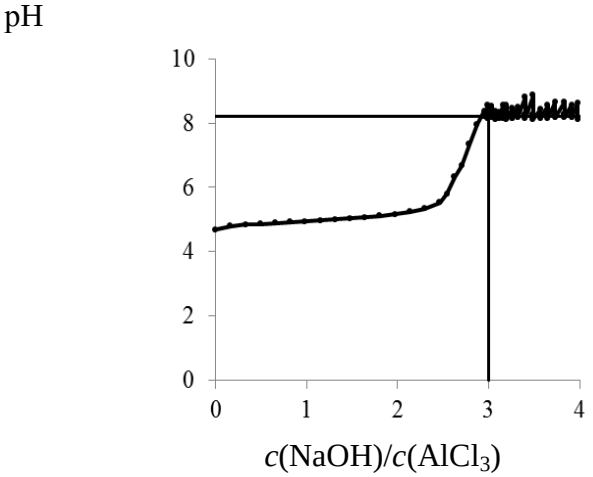


Рисунок 4.1 – Зависимость pH раствора от мольного отношения гидроксида натрия и хлорида алюминия

Оценка прецизионности результатов измерений обменной кислотности почв. Для всех образцов и показателей кислотности по критерию Граббса выполнен контроль выборок измерений на присутствие выбросов (ГОСТ Р ИСО 5725-5-6, 2002), а также проверена гипотеза о нормальном распределении результатов измерений при помощи составного критерия (ГОСТ 8.207, 2006). Анализ показал отсутствие во всех выборках измерений-промахов. Все выборки подчиняются законам нормального распределения. Для оценки прецизионности рассчитали следующие характеристики:

– среднее значение всех результатов измерений показателей кислотности каждого образца почв ($\bar{x}$):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{l=1}^{L} x_l}{L}, \qquad (4.2)$$

где L – число измерений для каждого образца ($l = 1,\ldots, L$)

– абсолютное значение выборочного стандартного отклонения результатов измерений показателей кислотности каждого образца почв ($S(\overset{o}{\Delta})$, ммоль/кг):

$$S(\overset{\circ}{\Delta}) = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}(x_l - \bar{x})^2}{L-1}}; \qquad (4.3)$$

– относительное значение выборочного стандартного отклонения результатов измерений показателей кислотности каждого образца почв ($S(\overset{\circ}{\delta})$, %):

$$S(\overset{\circ}{\delta}) = \frac{S(\overset{\circ}{\Delta})}{\bar{x}}100. \qquad (4.4)$$

Общая обменная кислотность $H_{об}$ в исследуемых образцах почв составляет от 20 до 40 ммоль/кг. Выборочное абсолютное стандартное отклонение измерений $S(\overset{\circ}{\Delta})$ – от 0.9 до 1.6 ммоль/кг (таблица 4.1). Количество обменных ионов H^+ в составе обменной кислотности – от 1.0 до 4.5 ммоль/кг. Для образцов 2-4 абсолютное выборочное стандартное отклонение линейно зависит от количества ионов H^+ в солевом экстракте. В первом образце почвы ($n(H^+)/m$ = 4.3 ммоль/кг) измерения проведены с бóльшей прецизионностью[8]. В этой связи, минимальное значение, выпадающее из общей закономерности, считаем "промахом" и выводим погрешность методики по трем образцам. Для всего диапазона удельного количества обменных ионов H^+ в почвах относительное стандартное отклонение измерений равно $S(\overset{\circ}{\delta}) = 21\ \%$ (рисунок 4.2).

Таблица 4.1 – Характеристики прецизионности

	Определяемый показатель											
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Образец 1			Образец 2			Образец 3			Образец 4		
$\bar{x}$, ммоль/кг	20.2	4.2	16.0	36.9	2.2	34.7	19.9	3.7	16.2	40.0	1.1	38.9
$S(\overset{\circ}{\Delta})$, ммоль/кг	1.6	0.5	2.0	1.0	0.4	1.1	0.9	0.8	1.3	1.6	0.24	1.6
$S(\overset{\circ}{\delta})$, %	8	12	12	2.7	18	3	4	22	8	4	21	4

Примечание: 1 – $H_{об}$, 2 – $\frac{n(1/1H^+)}{m}$, 3 – $\frac{n(1/z\,M^{z+})}{m}$; $\bar{x}$ – среднее значение.

[8] Меньшей прецизионности соответствует большее стандартное отклонение измерений физической величины.

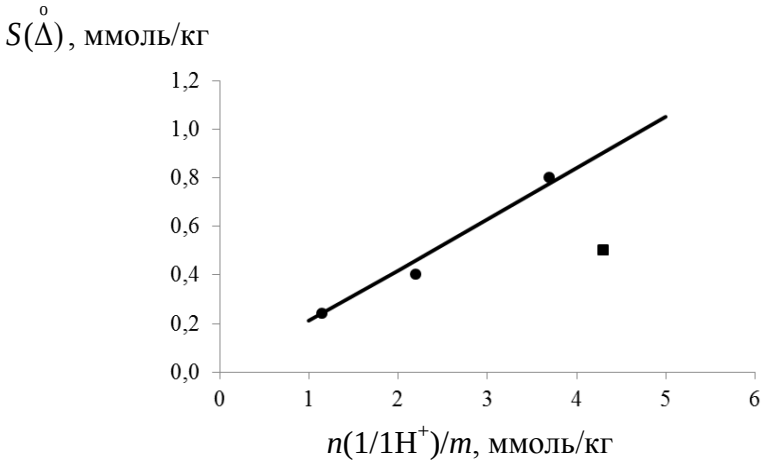


Рисунок 4.2 – Зависимость абсолютного выборочного стандартного отклонения от обменной кислотности почв, обусловленной ионами H^+ (относительное – $S(\overset{o}{\delta}) = 21\,\%$)

Закономерности изменения характеристики прецизионности измерений показателя кислотности в исследуемых образцах почв, обусловленного ионами металлов, аналогичны общей кислотности, так как доля ионов H^+ в общей кислотности составляет от 3 до 20 %. Однако вследствие косвенного измерения данного показателя, прецизионность измерений немного ниже. Максимальное значение абсолютного выборочного стандартного отклонения для общей кислотности равно 1.6 ммоль/кг, для кислотности, обусловленной ионами металлов – 2.0 ммоль/кг.

Оценка правильности результатов измерений обменной кислотности почв. Правильность измерений характеризуют две составляющие систематической погрешности: математическое ожидание – разность измеренного значения показателя кислотности и опорного; неисключенная – погрешность аттестованных характеристик средств измерений. В России стандартные образцы с аттестованным показателем «обменная кислотность» отсутствуют, а для импортных образцов почв значения обменной кислотности получены в других условиях (экстрагент – раствор хлорида бария). В этой связи математическое ожидание систематической составляющей погрешности оценивали сравнением результатов измерений, полученных в одних и тех же солевых вытяжках из почв двумя методами: потенциометрическим и атомно-эмиссионным. За опорное значение принимали количество эквивалентов ионов металлов, измеренных на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SPECTRO ARCOS (ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98, 1999). При расчете $n(1/z$

M^{z+}) использовали следующие числа эквивалентности: $z(Al^{3+}) = 3$; $z(Fe^{3+}) = 3$; $z(Mn^{2+}) = 2$ (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Количество эквивалентов металлов в почвах, измеренное атомно-эмиссионным (1) и потенциометрическим (2) методами

Метрологические характеристики	Количество эквивалентов элементов в KCl-вытяжке из почв, $\bar{n}(1/zM^{z+})/m$ [1)], ммоль/кг				
	1				2
	Al	Fe	Mn	Al, Fe, Mn	Al, Fe, Mn
Образец 1					
$\bar{n}(1/zM^{z+})/m$, ммоль/кг	11.2	0.025	2.88	14.1	16.0
$S(\overset{\circ}{\Delta})$, ммоль/кг	0.4	0	0.09	0.4	2.0
$S(\overset{\circ}{\delta})$, %	3	0	3	3	12
Образец 2					
$\bar{n}(1/zM^{z+})/m$, ммоль/кг	28.4	0.1	2.8	31.2	34.7
$S(\overset{\circ}{\Delta})$, ммоль/кг	1.5	0	0.1	1.7	1.1
$S(\overset{\circ}{\delta})$, %	5	0	5	5	3
Образец 3					
$\bar{n}(1/zM^{z+})/m$, ммоль/кг	12.0	0.01	2.08	14.1	16.2
$S(\overset{\circ}{\Delta})$, ммоль/кг	0.3	0	0.05	0.3	1.3
$S(\overset{\circ}{\delta})$, %	2.4	0	2.2	2.3	8
Образец 4					
$\bar{n}(1/zM^{z+})/m$, ммоль/кг	35.4	0.07	0.76	36.3	38.9
$S(\overset{\circ}{\Delta})$, ммоль/кг	0.5	0	0.01	0.5	1.6
$S(\overset{\circ}{\delta})$, %	1.3	0	1.9	1.4	4

Примечание: [1)]среднее значение кислотности почвы, обусловленное ионами металлов.

Абсолютное значение математического ожидания систематической составляющей погрешности ($\hat{\Delta}$, ммоль/кг) рассчитывали по формуле:

$$\hat{\Delta} = \left| \frac{n_1(\frac{1}{z}M^{z+})}{m} - \frac{n_2(\frac{1}{z}M^{z+})}{m} \right|, \qquad (4.5)$$

где $\frac{n_1(1/z\,\mathrm{M}^{z+})}{m}$ и $\frac{n_2(1/z\,\mathrm{M}^{z+})}{m}$ – суммарное количество эквивалентов ионов алюминия, железа (III) и марганца (II), измеренное атомно-эмиссионным (1) и потенциометрическим (2) методами.

Математическое ожидание систематической составляющей погрешности измерения кислотности почв, обусловленной ионами металлов, оцененное потенциометрическим методом, для образцов почв 1-4 равно: 13, 11, 15, 7 % соответственно. Следует отметить, что потенциометрическим методом результаты измерений количества эквивалентов ионов металлов, для всех образцов выше, чем атомно-эмиссионным. Вероятно, это связано с тем, что молярная концентрация ионов металлов в солевом растворе составляет 0.006-0.016 моль/дм^3, а их активность еще ниже (в солевом растворе c(KCl) = 1 моль/дм^3 коэффициент активности трехвалентных катионов не превышает $\gamma = 3\cdot10^{-5}$, двухвалентных – 10^{-2}, одновалентных – 0.3). Поэтому для осаждения их из раствора требуется избыток гидроксид-ионов.

Относительное значение математического ожидания систематической составляющей погрешности ($\hat{\delta}$, %) равно:

$$\hat{\delta} = \frac{\hat{\Delta}}{\frac{n_1(\frac{1}{z}\mathrm{M}^{z+})}{m}} 100\,. \qquad (4.6)$$

Неисключенная составляющая систематической погрешности представляет собой суммарную погрешность средств измерения. Ее источниками при определении общей обменной кислотности и кислотности, обусловленной ионами металлов, являются аттестация стандартного раствора гидроксида натрия, мерных цилиндров, пипетки, бюретки, весов. Перечисленные составляющие в виде физических величин x входят в формулу расчета части относительной систематической погрешности:

$$\theta = k\sqrt{\sum_{n=1}^{N}\delta_n^{\,2}}\,, \qquad (4.7)$$

где δ_n – относительная погрешность измеряемой величины соответствующим n-ым средством измерения; k = 1.1 – коэффициент, вводимый для перехода к усредненному трапецеидальному распределению (P = 0.95) при суммировании погрешностей средств измерений, имеющих различное равномерное прямоугольное распределение.

При измерении общей обменной кислотности и обусловленной ионами металлов данная погрешность незначима – $\theta \leq 1.9$ %. При измерении кислотности почв, определяемой кислотами, она составляет от 2.5 до 8 %, так как на титрование аликвотной части солевой вытяжки из почв расходуется 2.0-0.65 см^3 титранта (пределы погрешности объема, измеряемого бюреткой $\Delta = \pm 0.05$ см^3).

Показатель правильности измерений всех характеристик кислотности, приписанный методике (Δ_c, ммоль/кг), находили по формуле:

$$\Delta_c = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{K} \Delta_{ck}^{\ 2}}{K}}, \qquad (4.7)$$

где Δ_{ck}, ммоль/кг – систематическая составляющая погрешности измерений показателей кислотности для k-го образца почвы.

Средние значения границ абсолютной погрешности, характеризующей правильность измерений общей кислотности почв и обусловленной ионами металлов – $\Delta_c = \pm 3$ ммоль/кг; кислотами – Δ_c от ± 0.15 до ± 0.8 ммоль/кг (относительной – $\delta_c = \pm 15$ %).

Оценка точности результатов измерений обменной кислотности почв. Характеристика точности измерений кислотности почв ($\pm\Delta$, ммоль/дм^3, $P = 0.95$) учитывает прецизионность ($S(\overset{\circ}{\Delta})$, ммоль/дм^3) и правильность (Δ_c, ммоль/дм^3) измерений:

$$\pm\Delta = z\sqrt{S(\overset{\circ}{\Delta})^2 + \frac{\Delta_c^2}{3}}, \quad z = \frac{1{,}96S(\overset{\circ}{\Delta}) + \Delta_c}{S(\overset{\circ}{\Delta}) + \frac{\Delta_c}{\sqrt{3}}}. \qquad (4.8)$$

При оценке обменной кислотности почв потенциометрическим методом значимы обе составляющие точности результатов измерений. Диапазон измерений количества эквивалентов компонентов, обусловливающих обменную кислотность почв, ммоль/кг:

– кислот и ионов металлов – $\frac{n(1/z\,\mathrm{M}^{z+}) + n(1/1\mathrm{H}^+)}{m}$ от 10.0 до 50.0 включ.;

– кислот – $\frac{n(1/1\mathrm{H}^+)}{m}$ от 1.00 до 5.0 включ.;

– ионов металлов – $\frac{n(1/z\,\mathrm{M}^{z+})}{m}$ от 10.0 до 50.0 включ.

Этим диапазонам в солевых вытяжках соответствует молярная концентрация эквивалентов: кислот и ионов металлов – от 0.004 до 0.02 моль/дм^3, кислот – от 0.0004 до 0.002 моль/дм^3.

Границы абсолютной погрешности, характеризующей точность измерений общей кислотности почв и обусловленной ионами металлов – $\Delta = \pm 5$ ммоль/кг (относительной – δ от 50 до 10 %); кислотами – Δ от ±0.4 до ±2 ммоль/кг (относительной – $\delta = \pm 40$ %) для $P = 0.95$.

Высокие погрешности измерений общей кислотности почв и обусловленной ионами металлов вблизи нижней границы диапазона связаны со сложным механизмом образования осадков в разбавленных растворах при высокой ионной силе раствора. Об этом четко свидетельствует относительное расхождение результатов измерений молярной концентрации эквивалентов ионов металлов в солевых вытяжках, полученных двумя методами: потенциометрическим, в основе которого лежит образование гидроксидов металлов, и атомно-эмиссионным – излучение атомов металлов в любом валентном состоянии (рисунок 4.3).

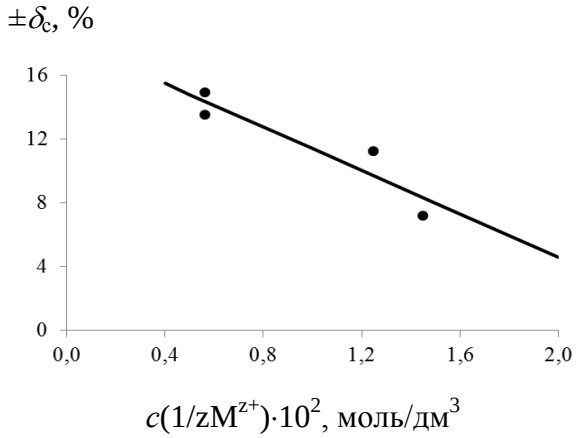


Рисунок 4.3 – Относительное расхождение результатов измерений молярной концентрации эквивалентов ионов металлов (алюминия, железа, марганца) в солевых вытяжках из почв потенциометрическим и атомно-эмиссионным методами

Требования к показателям точности измерений. Исследованная методика измерений обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 4.3. Для общей кислотности и кислотности, обусловленной ионами металлов, характеристики погрешности не зависит от измеренного значения, они постоянны (аддитивны) для любого значения. Для

кислотности, обусловленной ионами H^+ характеристики погрешности мультипликативны – прямо пропорционально зависят от их содержания.

Таблица 4.3 – Диапазон измерений, значения показателей внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений

Показатель	Диапазон измерений	Показатель внутрилабораторной прецизионности (абсолютное значение стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}(\Delta)$	Показатель правильности (абсолютное значение систематической составляющей погрешности при $P = 0.95$), $\pm\Delta_{сл}$	Показатель точности[1)] (границы абсолютной погрешности при $P = 0.95$), $\pm\Delta_{л}$
	ммоль/кг			
$\frac{n(1/z\,M^{z+}) + n(1/1H^+)}{m}$	от 10.0 до 50.0 включ.	1.6	3.3	**4.6**
$\frac{n(1/1H^+)}{m}$	от 1.00 до 5.0 включ.	$0.21\,\frac{n(1/1H^+)}{m}$	$0.15\,\frac{n(1/1H^+)}{m}$	**0.43** $\frac{n(1/1H^+)}{m}$
$\frac{n(1/z\,M^{z+})}{m}$	от 10.0 до 50.0 включ.	2.0	2.8	**4.8**

Примечание: [1)] показатель точности рассчитан по результатам измерений, полученным в условиях внутрилабораторной прецизионности.

По результатам выполненных экспериментальных исследований Центром метрологии и сертификации «Сертимет» УрО РАН в соответствие с Федеральным законом № 102 от 26 июня 2008 г. проведена метрологическая аттестация данной методики (Методика измерений…, 2013). Методика регламентирована в документе № 88-17641-094-2013 (Приложения 4, 5).

4.2. Органогенные горизонты почв

В трех органогенных горизонтах с $pH_{KCl} \leq 4.0$ из сорока семи (34 разреза) ионы алюминия и его гидроксокомплексы разной основности являются главным источником кислотности, определяющим значения $pH_{KCl,}$. Это составляет 6 % общего количества образцов. Именно эти объекты попадают в ограниченную пунктирными линиями область графика (рисунок 4.4А). Данные образцы помечены индексом [«a»] в столбце

$pH^{экс}$ таблицы 4.4, содержание Al^{3+} в них равно $n(1/3\,Al^{3+})/m$ =104-394 ммоль/кг. Для основного же массива образцов $pH^{Al\text{-}т} > pH^{экс}$, следовательно, $(a_{H_3O^+})^{Al^{3+}-т} < (a_{H_3O^+})^{экс}$, т.е. количества Al^{3+}, как кислоты по Бренстеду-Лоури, не достаточны для создания реальных значений pH_{KCl}. Следовательно, активность протонов в KCl-вытяжках обусловлена растворимыми фульвокислотами и неспецифическими кислотами, образование которых определяется сочетанием биоклиматических условий. Данные о содержании органических кислот в фильтратах KCl-суспензий органогенных горизонтов почв отсутствуют.

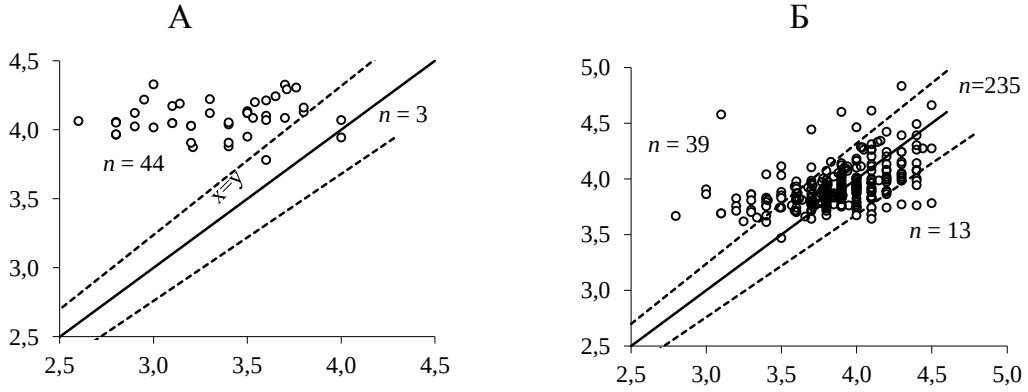


Рисунок 4.4 – Взаимосвязь между и значениями pH_{KCl} органогенных (А) и минеральных (Б) горизонтов почв: *по горизонтали* – экспериментальные ($pH^{экс}$), *по вертикали* – расчетные по модели значения pH ($pH^{Al\text{-}т}$)

Источником обменной кислотности являются также ионы Fe^{3+}, содержание которых в KCl-вытяжках органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв таежной зоны Республики Коми вне зависимости от их генезиса составляет 0.05-0.11 ммоль/дм^3 (Воробьева, 1995; Huertas et al., 1998; Лаптева и др., 2001). Ионы Fe^{3+} по сравнению с Al^{3+} являются более сильной кислотой: при значениях pH_{KCl} 2.5-3.0 соотношения концентраций алюминия (III) и железа (III), при которых донорские качества ионов, как кислот по Бренстеду-Лоури, эквивалентны, соответственно равны 370-170. Возможность присутствия обменного Fe^{3+} в почвах до сих пор не вполне ясна. В литературе существуют противоречивые сведения (Зонн, 1954), однако существует мнение, что Fe^{3+} наряду с Al^{3+} способно давать заметный вклад в почвенную кислотность (Thomas, Hargrov, 1984). В KCl-вытяжках из органогенных горизонтов количество Fe^{3+}, как и Al^{3+}, должно обуславливаться не столько обменными формами,

Таблица 4.4 – Экспериментальные ($pH^{экс}$) значения pH_{KCl} органогенных горизонтов почв

Под-зона	Почва / порода	Разрез	Горизонт (глубина)	$pH^{экс}$	Источник
Северная и крайнесеверная тайга	Глееподзолистая / С[1)]	56	А0 (0-6)	3.76	глава 2
		57	А0 (0-8)	3.71	Шамрикова и др., 2007
	Торфянисто-подзолисто-глееватая / С	58	А01 (0-10)	3.14	глава 2
		58	А02 (10-18)	3.21	глава 2
		170-З	А01 (0-6)	3.10	Почвы Печорского…, 1978
		170-З	А02 (6-10)	3.20	
		104	А0 (0-10)	3.50	Забоева, 1989
		20	А01 (0-12)	3.20	
		20	А02 (12-16)	4.00 [a]	
		184	А02 (5-15)	3.40	
		77	А0 (0-12)	3.50	
		171-З	А01 (0-10)	3.40	Почвы Печорского…, 1978
		171-З	А02 (10-21)	3.40	
		170-З	А01 (0-6)	3.10	Забоева, 1975
		170-З	А02 (6-10)	3.20	
	Торфянисто-подзолисто-глеевая иллювиально-гумусовая /СП[2)]	171	А01 (0-10)	3.00	Почвы Коми АССР, 1958
		171	А02 (10-15)	3.30	
		171	А04 (25-30)	3.60 [a]	
	Торфянисто-подзолисто-глеевая иллювиально-гумусовая / П[3)]	199-З	А01 (0-15)	2.90	Почвы Печорского…, 1978
		199-З	А03 (22-28)	2.90	
		199-З	А02 (15-22)	2.80	
	Глее-подзолистая / С	151-ПВ	А0 (0-8)	3.30	
	Глее-подзол пропитанно-гумусовый / П	88-З	А0 (0-2)	3.50	
Средняя тайга	Торфянисто-подзолисто-глееватая / С	П8-98	О1 (0-8)	3.54	Шамрикова и др., 2002
		П8-98	О2 (8-12)	3.65	
		П11-96	А0g (0-5)	3.60	Шамрикова и др., 2003 б
		П8-96	О1 (0-6)	3.60	
		П8-96	О2 (6-10)	3.40	
		П8-96	О3 (10-14)	3.30	
		В12-94	О1 (0-8)	3.60	Путеводитель…, 2002
		В12-94	О2 (8-12)	3.50	
		54	А01 (0-8)	2.95	глава 2
		54	А02 (9-16)	2.80	глава 2
		55	А0 (0-9)	3.53	глава 2
		20	А0 (0-10)	3.00	Почвы Коми АССР, 1958
		253	А01 (0-10)	4.00 [a]	
		253	А02 (10-15)	3.90	
		75	А0 (0-12)	3.10	
	Глее-сильноподзолистая / С	83	А0 (0-8)	3.80	
	Подзолистая глееватая / С	15	О (0-3)	2.80	Канев, 2001
		15	Т (3-6)	2.80	

		15	AT (6-8)	2.60	
	Подзолистая слабоглееватая – С	11	AT (5-7)	3.60	
	Подзолистая глубокоглееватая – С	14	AT (0-4)	4.00	
Южная тайга	Дерново-подзолистая глееватая – С	Тр. 4	AT (0-1.5)	3.80	
	Дерново-подзолистая слабоглееватая – С	Тр. 2	O (0-2)	3.70	
		Тр. 2	AT (2-6)	3.70	

Примечание: Здесь и далее: [1)]суглинок, [2)]супесь, [3)]песок, [a] – пояснения в тексте.

сколько соединениями, способными растворяться, либо диссоциировать при этих условиях. В природе жидкая фаза почв содержит ионы железа (II) и (III), причем их количество в кислых почвах, периодически подвергающихся переувлажнению, может быть значительным (Воробьева, 1998).

Активность H^+, образующихся в результате протолиза ионов железа (III), определяется содержанием анионов органических и неорганических кислот, значениями pH раствора. Если принять во внимание лишь наличие последнего фактора, то содержание $c(Fe^{3+})$ = 0.11 ммоль/дм^3 при pH 4.0 определяет активность протонов, равную 0.04, а при pH 2.6 – 0.25 ммоль/дм^3. Активность H^+, образовавшихся при гидролизе указанных количеств Fe^{3+} с одной стороны и активность H^+, освобождающихся при диссоциации гликолевой кислоты (как наиболее сильной pK_a = 3.2 среди определенных нами методом ГХ/МС, глава 3), с другой – величины одного порядка. Следовательно, в KCl-вытяжках со значениями pH 2.5-3.0 наряду с кислотами в продуцировании протонов заметную роль играют ионы железа (III), причем в таких почвах их вклад больше, чем вклад Al(III), и тем выше, чем ниже значения pH растворов.

Помимо ионов Fe^{3+} среди катионов, экстрагируемых в значительных количествах из почв раствором KCl и участвующих в кислотно-основных равновесиях, могут быть, например, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, константы кислотности которых соответственно равны 14.8, 12.6, 11.5 и 10.1 (таблица 1.1). Выраженность свойств катионов, как кислот по Бренстеду-Лоури, в представленном ряду закономерно возрастает. Ионы Mn^{2+} встречаются в органогенных горизонтах подзолистых почв (Соколова и др., 1997; Шамрикова и др., 2002). Расчет активности ионов водорода, обусловленной протолитической реакцией $Mn(H_2O)_4^{2+} + H_2O \leftrightarrow Mn(H_2O)_3OH^+ + H_3O^+$ ($(a_{H_3O^+})^{Mn^{2+}-т}$) выполняется по формуле (Ушакова, 1984):

$$(a_{H_3O^+})^{Mn^{2+}-т} = \sqrt{K_{a11}^{Mn^{2+}} \cdot a_{Mn^{2+}} + K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-10.1} \cdot a_{Mn^{2+}} + 10^{-14}} \approx 10^{-7} \ , \qquad (4.9)$$

где $K_{a11}^{Mn^{2+}}$ – константа ионизации; $K_{H_2O} = 10^{-14}$ – константа автопротолиза воды; $a_{Mn^{2+}}$ – активность Mn^{2+}; $a_{Mn^{2+}} = c_{Mn^{2+}} \cdot f$.

Данный случай является примером, когда приходиться учитывать два источника протонов – протолит и растворитель (вода). Связано это с тем, что активность протолита и его K_a настолько малы, что их произведение оказывается менее 10^{-14} (т.е. вода является более сильным источником протонов) соответственно $(a_{H_3O^+})^{Mn^{2+}-т} \approx (a_{OH^-})^{Mn^{2+}-т} \approx 10^{-7}$ (моль/дм^3). Следовательно, ионы марганца (II) проявляют столь слабые свойства кислот, что практически не оказывают влияния на значение pH раствора. Аналогичный вывод касается Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Содержание в вытяжках Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Mn^{2+} близкó к количеству анионов кислот (если пренебречь содержанием ионов Al^{3+}, Fe^{3+}, NH_4^+, анионов минеральных кислот). В соответствии с теорией Бренстеда-Лоури, анионы органических и неорганических кислот, переходящие в раствор из твердой фазы почвы проявляют оснóвные свойства. В растворе они образуются в результате необратимой диссоциации солей (сильных электролитов): $Me_xAn_y \rightarrow xMe^{y+} + yAn^{x-}$. Второй механизм появления анионов – обратимая диссоциация комплексных ионов, где анионы являются лигандами. При протолизе (гидролизе) эти анионы обеспечивают поступление в раствор гидроксогрупп – $An^- + H_2O \leftrightarrow HAn + OH^-$ и частично нейтрализуют ионы H^+, образовавшиеся в результате протолиза (диссоциации) кислотных компонентов. Роль оснований-анионов тем выше, чем большей константой K_b (меньшей K_a) они характеризуются (Воробьева, 1982). Активность гидроксогрупп, образующихся при протолизе анионов слабых органических кислот, таких, например, как производные фенолов и аминокислоты с $pK_b \approx 4$ определяется по уравнению:

$$(a_{OH^-})^{An^- -т} = \sqrt{K_{b11} \cdot a_{An^-}} = \sqrt{10^{-4.0} \cdot a_{An^-}} \ , \qquad (4.10)$$

где $K_{b11} = 10^{-4.0}$ – средняя константа основности фенолов (таблица 1.1); a_{An^-} – активность аниона или аминокислоты.

Доля углерода фенолов, полифенолов и продуктов их гидролиза в общем углероде водорастворимых органических соединений подстилок подзолистых почв

составляет около 60 % (Фролова, 1963). По нашим данным, количество водрастворимых ароматических оксикислот – производных фенолов в таежных почвах может достигать 0.1 ммоль/дм^3. Сведения о содержании аминокислот в почвах весьма ограничены. Нарастание гидроморфизма приводит к резкому увеличению аминокислот в твердой фазе почвы (Зайдельман, 2003). По данным М.М. Умаровова и И.В. Асеева (1971), максимальное содержание аминокислот главным образом свойственно верхним горизонтам болотных почв и составляет менее 0.1 ммоль/дм^3 в пересчете на глутаминовую кислоту. Ее доля среди всех аминокислот может достигать 90 % (Зайдельман, 2003). Однако вопрос, насколько можно переносить результаты изучения аминокислот, выделенных из твердой фазы почвы при довольно жесткой обработке, на соединения, переходящие в KCl-вытяжку из органогенных горизонтов, требует специального изучения.

Другой группой оснóвных компонентов растворов KCl являются анионы относительно сильных органических кислот ($1 < pK_a < 7$). Активность гидроксогрупп в этом случае рассчитывали по уравнению (Ушакова, 1984):

$$(a_{OH^-})^{An^- \text{-т}} = \sqrt{K_b \cdot a_{An^-} + K_{H_2O}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} \cdot a_{An^-} + K_{H_2O}} \approx 10^{-7}, \qquad (4.11)$$

где K_b (K_a) – константа основности (кислотности) соединения, a_{An^-} – активность соли.

Из уравнения видно, что анионы таких органических кислот, участвуя в реакции протолиза, проявляют столь слабые свойства оснований, что не оказывают влияния на значение pH раствора. Таким образом, важнейшим источником компонентов, имеющих оснóвные свойства, являются анионы соединений типа фенолов – феноляты.

Резюмируя сказанное, для органогенных горизонтов почв выделили зоны значений pH_{KCl}, в которых источниками активности протонов, являются различные компоненты (рисунок 4.5). Важнейшими компонентами, определяющими обменную кислотность, являются растворимые фульвокислоты и неспецифические кислоты, а в наиболее кислых образцах – ионы Fe^{3+}. Обобщение данных об органогенных горизонтам почв, различающихся по составу почвообразующих пород, степени выраженности оподзоленности, гидроморфизма, дернового процесса и зональной принадлежности, в целом не позволило выявить устойчивых специфичных критериев (подзона, порода, уровень увлажненности), определяющих преобладание того или иного кислотного

компонента. Решающее значение имеет природа кислотных соединений, определяемая комплексом биоклиматических условий.

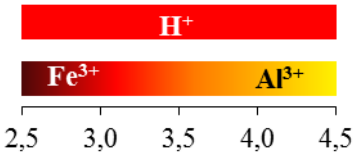


Рисунок 4.5 – Источники активности протонов, обуславливающих pH_{KCl} почв.

По горизонтали – pH_{KCl}

4.3. Минеральные горизонты почв

Для оценки источников обменной кислотности в минеральных горизонтах почв было использовано 287 горизонтов шестидесяти пяти разрезов почв. Для подавляющего большинства (82 %) с учетом коэффициента вариации выполняется равенство $pH^{Al\text{-}т} \approx pH^{экс}$ (рисунок 4.4Б). Это образцы почв, различающихся гранулометрическим составом, степенью выраженности дернового процесса, оподзоленностью и гидроморфизмом. Данные свидетельствуют, что обменную кислотность минеральных горизонтов почв определяют ионы алюминия (III) и его гидроксомономеры. Полученные результаты подтверждают выводы В.А. Чернова (1947) о главном носителе обменной кислотности минеральных горизонтов почв.

Однако у 39 образцов минеральных горизонтов почв (15 % от общего их количества) расчетные и экспериментальные значения pH не тождественны; точки, соответствующие этим образцам расположены выше выделенной зоны 1 и для них выполняется неравенство $pH^{Al\text{-}т} > pH^{экс}$. Для этих горизонтов, представляющих собой часть фактического материала, привели численные значения pH_{KCl} (таблица 4.5). В указанных горизонтах «возможности» Al^{3+}, как кислоты по Бренстеду-Лоури, недостаточны для создания реальных значений pH_{KCl}, причем большее различие $pH^{Al\text{-}т}$ и $pH^{экс}$ свойственно образцам, имеющих значения pH 2.8-3.2. Следовательно, существуют иные кислотные компоненты, определяющие значения pH_{KCl}. Таковым источником могут быть протоны, титруемые в растворах KCl при определении обменной кислотности и называемые «обменный водород (I)». В большей мере это относится к

Таблица 4.5 – Экспериментальные значения pH_{KCl} ($pH^{экс}$) минеральных горизонтов почв

Под-зона	Почва / порода	Разрез	Горизонт, глубина	$pH^{экс}$	Источник
Крайнесеверная тайга	Гумусово-железистый подзол / П	374	A1A2 (2-10)[а]	3.0	Почвы Коми АССР, 1958
		374	A2 (10-15)[в]	4.0	
		374	B (15-25)[б]	3.1	
	Иллювиально-гумусовый подзол / П	16	A2 (6-17)[а]	3.3	
	Глееподзолистая / С	56-01	A2g (6-12)[б]	3.34	Беляев и др., 1965
		56-01	B1 (35-60)[б]	3.59	глава 2
	Торфяно-подзолисто-глеевая иллювиально-гумусовая / П	199-З	A2 (28-36)[а]	3.7	Почвы Печорского…, 1965
Северная тайга	Торфяно-подзолисто-глеевая иллювиально-гумусовая / П	161	Bh1 (25-30)[а]	4.1	Почвы Коми АССР, 1958
	Торфянисто-подзолисто-глееватая иллювиально-гумусовая / П	363	A2 (20-25)[а]	3.7	
	Глееподзолистая / С	57-01	A2g (9-16)[б]	3.3	Шамрикова и др., 2007
	Торфянисто-подзолисто-глееватая / С	6	AhA2g (12-17)[а]	3.1	Почвы Печорского…, 1965
	Торфянисто-подзолисто-глееватая иллювиально-гумусовая / С	З-П	Bh (30-40)[а]	3.3	
Средняя тайга	Типичная подзолистая / С	В10-94	A1A2h (5-7)[а]	3.3	Путеводитель…, 2002
		В10-94	B3 (100-120)[а]	4.5	
		10В-П	$A2_1$ (4-12)[а]	3.6	Шамрикова и др., 2005 а
	Подзолистая поверхностно-глееватая / С	10-В-П	A2hg (5-6)[а]	3.4	
	Подзолистая слабоглееватая / С	11	El (7-16)[б]	3.0	Канев, 2001
	Подзолистая глееватая / С	15	Elg (9-14)[б]	2.8	
		15	El(Bf)g (15-20)[а]	3.4	
		15	Elgf (20-28)[б]	3.5	
		15	ElBTg (30-38)[б]	3.4	
		15	BTg (40-50)[б]	3.2	
		15	BTg (52-60)[б]	3.2	
		15	BTg2 (60-70)[б]	3.2	
		15	BTg3 (90-100)[а]	3.5	
	Подзолистая глубокоглееватая / С	13	El (5.5-11)[б]	3.4	
	Подзолистая глубокоглееватая / С	14С	El (12-28)[б]	3.4	
	Торфянисто-подзолисто-глееватая / С	70-В	A2g (10-15)[а]	3.3	Материалы по почвам…, 1972
		39-ВС	A2g (13-18)[а]	3.4	
		20	BC (50-60)[б]	3.5	Почвы Коми АССР, 1958
		75	BC (60-70)[а]	3.5	
		54-01	A2hg (16-	3.25	глава 3

			25)[в]		
		8-В-П	Cg (120-130)[а]	4.3	Шамрикова и др., 2005 а
Южная тайга	Слабодерново-подзолистая / С	15	В2 (65-75)[в]	3.6	Процессы в цлинных…, 1991
	Дерново-подзолистая / С	47-Р	В2 (60-70)[в]	3.5	Таежные почвы…, 1985
		47-Р	В3 (90-100)[в]	3.6	
		47-Р	С (145-155)[в]	3.9	
		69-Р	А1А2 (4-6)[а]	3.1	
		69-Р	В2 (50-60)[в]	3.5	

Примечание. [а, б, в] – пояснения в тексте.

элювиальным горизонтам, в которые мигрируют различные органические кислоты. Рассчитали теоретические значения pH, определяемые присутствием в растворе собственно обменного водорода (I), найденного по методу Соколова ($pH^{Н-т}$):

$$pH^{Н-т} = (-\lg a_{H_3O^+})^{Н-т} = -\lg (c_{H^+} \cdot f), \qquad (4.12)$$

где $a_{H_3O^+}$ – активность ионов H^+; c_{H^+} – концентрация иона в KCl-вытяжке (моль/дм^3); f – коэффициент активности иона.

Оказалось, что при учете обменного водорода (I) образцы, для которых расчетное значение $pH^{Al-т}$ выше экспериментального разделились на три группы. Первая группа – образцы, в которых теоретические значения $pH^{Н-т} \approx pH^{экс}$ с учетом коэффициента вариации (в таблице 4.5 они помечены индексом «а»). Данный факт свидетельствует, что реальные значения pH_{KCl} определяет обменный водород (I). Это преимущественно элювиальные по илу горизонты, характеризующиеся значениями pH_{KCl} 3.0-3.7 и содержанием обменного водорода (I) до 3.00 ммоль/кг. Вторая группа – образцы, у которых не только $pH^{Al-т}$, но и $pH^{Н-т}$ превосходят $pH^{экс}$, в таблице 4.5 эти образцы помечены индексом «б». В этих образцах экспериментальные значения pH_{KCl} определяют иные кислотные компоненты (не обменный Al^{3+} и его гидроксокомексы и не обменный H^+). Более сильной кислотой по сравнению с ионами Al^{3+} являются ионы Fe^{3+}, а также карбоксильные группы органических кислот: малеиновой, салициловой, фумаровой, щавелевой, винной, лимонной, идентифицированные нами в органогенных горизонтах методом ГХ/МС (глава 3), а также наиболее сильнокислотные функциональные группы фульвокислот (Рязанов, Лодыгин, 2001). Расчет активности ионов водорода, образующихся в результате обратимой диссоциации разбавленных растворов слабых кислот ($HAn \leftrightarrow H^+ + An^-$) осуществляется по формуле (Ушакова, 1984):

$$a_{H_3O^+} = \sqrt{K_a \cdot a_{HAn}}, \quad (4.13)$$

где K_a – константа кислотности кислоты, a_{HAn} – активность кислоты.

Однако суммарное содержание водорастворимых низкомолекулярных кислот в минеральных горизонтах подзолистых почв чрезвычайно мало́, определяется порядком мкмоль/дм^3 (Van Hees et al., 1999, 2005), что дает меньшие значения $a_{H_3O^+}$ по сравнению с Fe^{3+}. Помимо перечисленных кислотных компонентов среди катионов, экстрагируемых в заметных количествах из образцов почв раствором KCl и участвующих в кислотно-основных равновесиях, могут быть Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Mn^{2+}. Вместе с тем, как и в органогенных горизонтах, указанные ионы проявляют столь слабые свойства кислот, что практически не оказывают влияния на значение pH растворов.

Таким образом, можно предполагать, что в рассматриваемых минеральных горизонтах важнейшим кислотным компонентом являются ионы Fe^{3+}. Эти образцы характеризуются наиболее низкими значениями pH_{KCl} 2.8-3.6, причем в этой группе отсутствуют образцы горизонтов почв южной тайги, а также образцы автоморфных почв средней тайги. По крайней мере, одной из причин более активного участия ионов железа в создании обменной кислотности почв северной тайги является накопление наиболее сильных алифатических оксикислот, мигрирующих вглубь профиля в условиях промывного водного режима и мобилизующих в раствор ионы железа (рисунок 4.5).

В KCl-вытяжках минеральных горизонтов кроме кислотных компонентов, присутствуют компоненты, обладающие осно́вными свойствами. Одним из главных элементов в валовом содержании минеральных горизонтов почв является кремний (IV) (Забоева, 1975; Таежные почвы…, 1985; Почвы Европейского…, 1989; Канев, 2001). В почвах его соединения представлены в основном SiO_2 и солями кремниевых кислот – силикатами и алюмосиликатами. Растворимость аморфного SiO_2 в воде ($SiO_2 + H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4$) при pH 3.0 составляет 1.25 ммоль/дм^3, при pH 5.0 – около 3.4 ммоль/дм^3. Растворимость кварца в 10 раз ниже (Орлов, 1992). В растворе хлорида калия растворимость малорастворимых соединений кремния (IV) должна повышаться (солевой эффект). Ортокремневая кислота может быть также продуктом гидролиза некоторых минералов, например, каолинита: $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O \leftrightarrow 2H_4SiO_4 + 2$

$Al(OH)_3$ (Орлов, 1992). Количество кремния (IV) в лизиметрических водах поверхностно-переувлажненных почв может быть сопоставимо с содержанием Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{3+} (Говоренков, 1973; Пономарева, Сотникова, 1972; Шоба, 1978; Сотникова, 1984). Т.С. Зверева с соавторами (1991) также указывали на мобилизацию соединений кремния (IV) в кислых почвах с поверхностным типом увлажнения. Содержание Si^{4+} в лизиметрических водах минеральных горизонтов подзолистых почв Республики Коми в разные годы колеблется от 0.1 до 0.8 ммоль/дм^3 (Подзолистые почвы…, 1980). Активность гидроксогрупп, образующихся при протолизе аниона ортокремневой кислоты – $H_3SiO_4^-$ + H_2O ↔ H_4SiO_4 + OH^-, рассчитывается следующим образом (Ушакова, 1997):

$$(a_{OH^-})^{H_3SiO_4^-\text{-т}} = \sqrt{K_{b1} \cdot a_{H_3SiO_4^-}} = \sqrt{10^{-4.1} \cdot a_{H_3SiO_4^-}}\,, \qquad (4.14)$$

где $K_{b1} = 10^{-4.1}$ – константа основности ортокремневой кислоты (Лурье, 1989).

Аналогичный расчет активности гидроксогрупп осуществляется для анионов слабых органических кислот с $pK_b \approx 4$ (раздел 4.2). Однако в водных вытяжках органогенных, и тем более минеральных горизонтов, таежных почв содержание феноловых и аминокислот ниже, чем кремневой кислоты. Следовательно, важнейшим осно́вным компонентом вытяжек, обеспечивающих поступление в раствор гидроксогрупп при протолизе, являются анионы $H_3SiO_4^-$. Это предположение косвенно подтверждает следующий факт. В лизиметрических водах иллювиальных горизонтов отмечено максимальное количество кремния (IV) (Сотникова, 1984). Именно иллювиальные горизонты являются преобладающими в таблице 4.3 (10 из 13) и имеют значения $pH^{экс}$ = 4.0-4.5. Вероятно, присутствующие в растворе анионы $H_3SiO_4^-$ компоненты частично нейтрализуют H^+, образовавшиеся в результате протолиза кислотных компонентов. Меньшие значения $pH^{Н\text{-т}}$ по сравнению с $pH^{экс}$ характерны и третьей группе горизонтов, помеченных в таблице 4.6 «в».

Данный факт свидетельствует о том, что в указанных образцах кислотные свойства водорода (I) выше, чем алюминия (III). Однако «контролируют» реальные значения pH вытяжек осно́вные компоненты, вероятно $H_3SiO_4^-$. Данная группа в основном представлена иллювиальными горизонтами, характеризующимися значениями pH_{KCl} 3.3-4.0 и содержанием обменного водорода (I) до 11 ммоль/кг.

Таблица 4.6 – Экспериментальные значения pH_{KCl} ($pH^{экс}$) минеральных горизонтов почв

Подзона тайги	Почва / порода	Разрез	Горизонт, глубина	$pH^{экс}$	Источник
Крайне-северная	иллювиально-гумусовый подзол / П	16	B2 (35-45)	4.1	Почвы Коми АССР, 1958
	глеево-подзолистая / С	151-ПВ	A2g (8-18)	4.1	Беляев и др., 1965
		151-ПВ	B1 (20-30)	4.0	
Северная	глеево-сильноподзолистая / С	83	B1 (15-20)	4.1	Почвы Коми АССР, 1958
		83	B2 (25-30)	4.1	
		83	B2 (40-50)	4.2	
	торфянисто-подзолисто-глееватая / С	20	A2g (20-40)	4.1	Процессы в целиных…, 1991
		104	A2Bg (15-20)	4.3	
		104	B (20-40)	4.4	
Средняя	типичная подзолистая / С	B10-94	BA2 (45-60)	4.4	Путеводитель…, 2002
Южная	торфянисто-подзолисто-глееватая / С	255	BC (95-100)	4.4	Почвы Коми АССР, 1958
		254	Bg (55-60)	4.4	
		253	A2g (20-25)	4.5	

4.4. Метод p*K*-спектроскопии в изучении обменной кислотности почв

Объектами исследования были водные суспензии минеральных горизонтов глееподзолистой почвы, а также прокаленного при температуре 500 °С в течение 5 часов образца горизонта A2g. При прокаливании разлагаются практически все органические соединения, и происходит дегидратация минеральных компонентов почвы. Выровненные усредненные кривые титрования водных суспензий образца горизонта A2g глееподзолистой почвы до и после прокаливания представлены на рисунке 4.6.

Минеральные горизонты глееподзолистой почвы имеют своеобразное сочетание органических и минеральных компонентов, обладающих кислотными группировками. В горизонтах почвы A2g, A2h и A2B все кислотные центры разделяются по значениям pK_a на пять, в горизонтах B2 и Cg – на четыре группы. После прокаливания в образце A2g выделено только три группы, имеющих $pK_a \approx 5$, 7 и 10. Суммарная молярная доля первых двух составляет 15 % общего их количества (таблица 4.6). Можно

предположить, что оставшиеся кислотные центры принадлежат оксидам алюминия, железа и кремния (Рязанов, Дудкин, 2003; Essington, 2004).

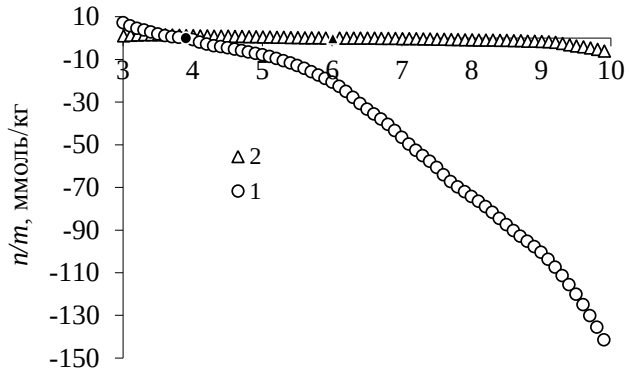


Рисунок 4.6 – Выровненные усредненные кривые титрования водных суспензий образца горизонта A2g глееподзолистой почвы до (1) и после (2) прокаливания

Полное исчезновение первой, третьей и частичное второй полосы в pK-спектре почвы горизонта A2g после прокаливания связано с разложением органических соединений, отсутствие четвертой полосы – потерей –OH-группировок аморфных гидроксидов Fe^{3+} и Al^{3+}, а также части наиболее плохо окристаллизованных глинистых минералов, пятой полосы – фенольных группировок органических кислот. Кроме того, длительное прокаливание могло привести к частичному разрушению кристаллических решеток каолинита с соответствующей потерей гидроксо-групп на боковых сколах.

Кислотность всех изучаемых горизонтов глееподзолистой почвы обусловлена присутствием солей различных органических кислот (p$K_{a1\text{-}3}$ от 3.9 до 7.0), а также минеральными компонентами (Рязанов, Дудкин, 2003; Essington, 2004). Четко разделить по значениям pK_a группировки –COOH на вторую и третью группы невозможно (рисунок 4.7), так как при перемещении вниз по профилю почвы природа органических соединений, формирующих эти группы кислотных центров, изменяется: –COOH второй группы соединений в горизонте A2g имеют p$K_{a2} \approx 5.5$, в более глубоких горизонтах идет постепенное накопление более слабых кислотных группировок (для горизонта Cg p$K_{a2} \approx$ 6.7). Появление третьей группы (p$K_{a3} \approx 7.0$) только в верхних горизонтах (A2g, A2h, A2B), вероятно, связано с тем, что –COOH входят в состав макромолекул гумусовых кислот, которые не проникают в нижние горизонты.

Для оценки связей между показателями кислотности и рассчитанными по программе количествами кислотных группировок провели корреляционный анализ (P = 0.95, таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Значения рK_{ai} групп кислотных группировок (над чертой) горизонтов глееподзолистой почвы и количества группировок (n_i/m, ммоль/кг) им соответствующие (под чертой)

Образцы	$\frac{\text{p}K_{a1}}{n_1/m}$	$\frac{\text{p}K_{a2}}{n_2/m}$	$\frac{\text{p}K_{a3}}{n_3/m}$	$\frac{\text{p}K_{a4}}{n_4/m}$	$\frac{\text{p}K_{a5}}{n_5/m}$
A2g (прокаленный)	–	5.0 / 1.3(9.9)[1)]	6.8 / 0.6(4.6)	–	9.9 / 11.2(85.5)
A2g	3.9 / 12.2(7.5)	5.5 / 11.1(6.8)	6.7 / 43.2(26.6)	8.1 / 30.0(18.5)	9.5 / 66.0(40.7)
A2h	4.0 / 27.0(15.2)	5.8 / 23.8(13.4)	7.0 / 24.6(13.9)	8.4 / 26.0(14.7)	9.5 / 76.0(42.8)
A2B	4.1 / 19.3(14.4)	6.0 / 33.6(25.1)	7.1 / 22.1(16.5)	8.4 / 17.0(12.7)	9.5 / 42.0(31.3)
B2	4.2 / 22.4(20.3)	6.2 / 21.3(19.3)		8.5 / 31.5(28.6)	9.5 / 35.0(31.8)
Cg	4.5 / 14.0(17.4)	6.7 / 15.0(18.7)		8.6 / 25.6(31.8)	9.6 / 25.8(32.1)

Примечание: [1)] в скобках – *молярная доля, x_i (%)*, ▭ – группировки, определяющие гидролитическую кислотность, ▭ – группировки, определяющие обменную кислотность.

Наиболее высокими коэффициентами корреляции характеризуются ряды, отражающие зависимость между

– обменной кислотностью и количеством кислотных центров с р$K_{a2\text{-}4}$ – $n_{2\text{-}4}/m$ (r = 0.995);

– гидролитической кислотностью и $n_{2\text{-}5}/m$ за исключением группировок с рK_{a2} 5.8 горизонта A2h (r = 0.989).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что обменную кислотность определяют группы, имеющие рK_a 5.0-8.6, гидролитическую, кроме того, более слабокислотные группы с рK_a 9.5-9.6 (за исключением рK_{a2} 5.8 горизонта A2h). Следовательно, данные таблицы 4.6 наглядно демонстрируют различия в составе

кислотных компонентов, обуславливающих разные виды потенциальной кислотности почв, что согласуется с полученными ранее выводами.

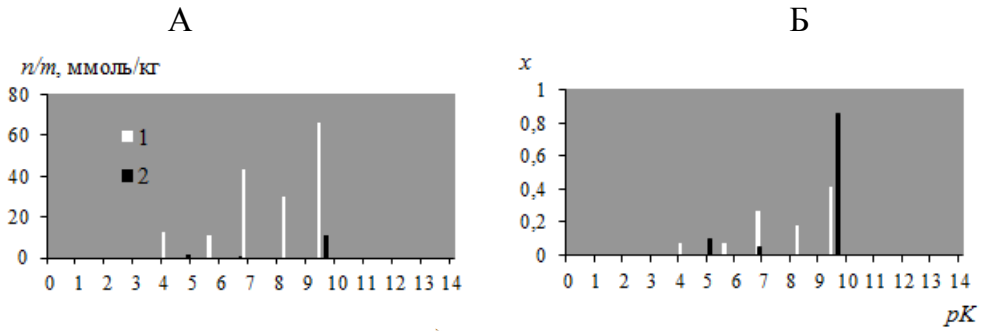


Рисунок 4.7 – p*K*-спектры водных суспензий образца горизонта A2g глееподзолистой почвы до (1) и после (2) прокаливания: *n/m* – количество кислотных группировок (А), *x* – их молярная доля (Б)

Таким образом, разработана термодинамическая модель и предложена схема, позволяющая определять ведущие источники обменной кислотности почв (pH_{KCl}) при определенных диапазонах значений pH. Показана особая роль соединений Fe^{3+} в создании обменной кислотности органогенных и элювиальных горизонтов почв, имеющих значения pH солевых вытяжек менее 3.2. Горизонты с такой кислотностью встречаются в почвах различного генезиса северной и крайнесеверной тайги и тундры, а также в полугидроморфных суглинистых почвах средней тайги. Именно до глубин элювиальных горизонтов этих почв в основном происходит водная миграция новообразованных ароматических, а также наиболее сильных алифатических оксикислот, обладающих высокой комплексообразующей способностью. Здесь в большей степени происходит изменение состава породы и мобилизации железа. Важнейшим источником кислотности в минеральных горизонтах с $pH_{KCl} < 4.5$ являются ионы Al^{3+}, в органогенных горизонтах кислотность определяется, главным образом, неспецифическими кислотами и растворимыми фульвокислотами, роль ионов Al^{3+}, как кислоты, согласно классическому химическому пониманию термина «кислотность», невелика. Существенное значение в кислотно-основных равновесиях иллювиальных горизонтов с pH_{KCl} 4.0-4.5 может принадлежать ионам $H_3SiO_4^-$.

Методом p*K*-спектроскопии в образцах минеральных горизонтов глееподзолистой почвы Республики Коми определено наличие 4-5 групп с pK_a 3.9-9.9, участвующих в кислотно-основных равновесиях. Выявлены значения pK_a групп соединений,

определяющих гидролитическую и обменную кислотность. Установлены различия в составе кислотных компонентов, обуславливающих разные виды потенциальной кислотности почв.

Центром метрологии и сертификации «Сертимет» Уральского отделения РАН по результатам исследований проведена аттестация методики раздельного определения Al^{3+} и H^{+} в составе обменной кислотности почв, основанной на косвенном определении ионов алюминия по разности общей кислотности вытяжки и остаточной кислотности после связывания ионов алюминия вытяжки фторид-ионами (свидетельство об аттестации № 88-17641-094-01.00076-2013 от 31.10.1023, Кондатенок и др., 2013). Определены значения показателей внутрилабораторной прецизионности для различных диапазонов содержания компонентов обменной кислотности.

ГЛАВА 5. ПОКАЗАТЕЛИ КИСЛОТНОСТИ АВТОМОРФНЫХ СУГЛИНИСТЫХ ПОЧВ ТАЕЖНОЙ И ТУНДРОВОЙ ЗОН РЕСПУБЛИКИ КОМИ: ВАРЬИРОВАНИЕ, ИЗМЕНЧИВОСТЬ, ПАРНЫЕ СВЯЗИ

5.1. Варьирование, изменчивость показателей

Рассматривая изменчивость и взаимные зависимости показателей кислотности почв, невозможно не остановиться на связи почвы с составом и функционированием биоты. Уже в процессе формирования почвенно-растительного покрова осуществляется самое тесное взаимодействие почвы с биотическим компонентом, без которого невозможен сам процесс почвообразования. При этом свойства образующихся почв во многом определяются разнообразием и деятельностью живых организмов. В свою очередь, сформировавшиеся почвы с присущими им характеристиками, в том числе кислотностью, в значительной степени определяют состав биоты и являются важным условием ее существования и функционирования в пределах распространения данного почвенного таксона (Соколова и др., 2011). Выявление варьирования и парных связей показателей кислотности выполняли, используя второй фрагмент базы данных (таблица 2.5) – сведения об основных генетических горизонтах автоморфных суглинистых почв тайги и тундры.

Оценка варьирования показателей кислотности почв необходима при проведении почвенно-химического мониторинга и инженерно-экологических изысканиях. В отечественной литературе большинство исследований по варьированию показателей кислотности касается суглинистых подзолистых почв, а также Al-Fe гумусовых подзолов таежной зоны центральных и северо-западных районов европейской части России (Абрамова, 1947; Забоева, 1975; Карпаческий, 1977; Строганова и др., 1979; Холопова, 1982; Соколова, 1993; Васенев, Таргульян, 1995; Коробова, 1996; Соколова и др., 1997; Соколова и др., 2001; Регуляторная…, 2002; Лукина и др., 2002, 2003; Самсонова, 2007; Копцик и др., 2007; Караванова, Малинина, 2009). Результаты исследований зарубежных авторов в основном относятся к лесным почвам разных типов (Gersper, 1972; Griffiths, 1994; Praslova et al., 2000; Seibert et al., 2007). По данным большинства источников пространственное варьирование значений pH в верхних горизонтах подзолистых почв характеризуется значениями коэффициентов вариации (*V*)

в интервале 1-10 %. Гидролитическая и обменная кислотность в различных генетических горизонтах почв имеют значения коэффициентов вариации, измеряемые десятками процентов и более (Абрамова, 1947; Карпаческий, 1977; Дмитриев, Самсонова, 1979; Строганова и др., 1979; Соколова, 1993; Соколова и др., 1997; Соколова и др., 2001). Единые закономерности изменения степени неоднородности свойств почв с глубиной отсутствуют (Дмитриев, Самсонова, 1979; Самсонова, 2007).

Общее пространственное варьирование показателей почв определяется свойством объекта, аналитической ошибкой и размерами участка опробования. Последний фактор обычно отражает разное число учитываемых макронеоднородностей (Самсонова, 2007). Среди них наибольшую роль играют пестрота почвообразующих пород, микрорельеф, образованный под влиянием ветровалов (в лесных биогеоценозах), определяющие пространственную изменчивость условий дренажа и пестроту растительного покрова. Парцеллярное строение биогеоценозов, даже на участках без выраженного микрорельефа, также вносит большой вклад в неоднородность почвенных свойств (Карпаческий, 1977). Тенденции к возрастанию неоднородности по мере увеличения почвенного ареала для различных свойств могут принципиально отличаться (Дмитриев, Николаенко, 1996).

Наряду с пространственным варьированием, показатели кислотности почв подвержены временной, в том числе и сезонной, изменчивости. Так, сезонные колебания значений pH суспензий почв, определенных в течение одного вегетационного периода, могут достигать двух единиц. Аналогичный разброс значений pH может наблюдаться в образцах, взятых в один и тот же срок, но в годы с разными погодно-климатическими условиями (Абрамова, 1947).

Соотношение размаха пространственного и временного варьирования показателей может изменяться в зависимости от особенностей почв и условий почвообразования конкретной территории. Так, варьирование обменной кислотности в лесных дерново-подзолистых почвах по сезонам года может превышать пространственную вариабельность, в то время как для содержания обменных катионов эти значения сопоставимы (Холопова, 1982). По мнению ряда авторов (Строганова, 1979; Коробова, 1996; Соколова и др., 2001), в лесных подзолистых почвах наиболее сильное влияние на изменчивость pH водной и солевой вытяжек оказывают климатические условия года наблюдений и меньшее – пространственное и сезонное варьирование.

Изучение изменчивости показателей кислотности почв северных регионов России проводилось в тундровой зоне Средней Сибири (Васильевская, 1980), Республике Коми, где большая часть исследований была приурочена к таежной зоне и, в меньшей степени, к тундровой (Русанова, 1970; Забоева, Русанова, 1972). Коэффициент вариации гидролитической кислотности в сильноподзолистых почвах составляет 27-63, в глееподзолистых почвах он существенно ниже и равен 17-18 %. Коэффициент вариации обменной кислотности в сильноподзолистых почвах равен 23-34 % (Забоева, Русанова, 1972). Пространственное варьирование pH лизиметрических вод тундровых почв Республики Коми характеризуется коэффициентом вариации от 1 до 13 %, а изменение значений этого показателя в течение вегетационного периода – $V < 10$ % (Арчегова, 1972). Подобные результаты получены для значений pH водных вытяжек тундровых почв Средней Сибири (Васильевская, 1980). Более сильное варьирование свойственно значениям pH вод, отобранных в одни и те же сроки в разные годы – коэффициент вариации достигает 15 % (Арчегова, 1976; Биогеоценотические исследования…, 1979). Аналогичные выводы сделаны Джерспером для почв на мысе Барроу (Аляска) (Gersper, 1972). Следовательно, в отдельные годы и в таежных, и в тундровых почвах временно́е варьирование показателей кислотности может быть выше пространственного.

Таким образом, несмотря на наличие отдельных публикаций, для территории Республики Коми проблема варьирования показателей кислотности таежных и тундровых почв изучена недостаточно (Мажитова, Пастухов, 2009). Определение варьирования, изменчивости и согласованности показателей кислотности проводили, используя второй фрагмент базы данных (таблица 2.5).

Результаты статистической обработки материалов базы данных

Разрезы почв базы данных, которые использовали для оценки варьирования, расположены в пределах больших территорий таежной и тундровой зон. Полученные результаты характеризуют варьирование показателей на трех уровнях почвенного покрова в соответствии с принятой в почвоведении системой иерархических уровней: горизонт, тип (подтип), зона (подзона) (Воронин, 1979; Розанов, 1983) и отражают не только пространственное, но и временное варьирование показателей, поскольку пробоотбор образцов проведен в различные годы и месяцы полевых сезонов.

Результаты статистической обработки материалов, включенных в базу данных, свидетельствуют, что распределения значений исследованных показателей всех горизонтов почв не отличаются от нормального с вероятностью P = 0.98 (Приложение 6). Для распределений всех исследуемых признаков коэффициенты асимметрии и эксцесса оказались статистически незначимы. Значения критерия Бартлетта для каждого из показателей генетических горизонтов почв таежной и тундровой зон указывают на однородность дисперсий полученных выборок. Поэтому была возможность проводить сравнение показателей для разных почв и горизонтов по их средним арифметическим значениям. При выявлении достоверности различий между почвами и горизонтами учитывали погрешность, связанную с аналитической ошибкой. Оценка встречаемости значений pH водной и солевой вытяжек проведена по полигонам относительных частот (рисунок. 5.1).

pH водной вытяжки. В органогенных горизонтах средние значения pH водной вытяжки снижаются в ряду: $П_д$ (5.29) > П (4.70) ≥ $Т^{пг}$ (4.68) > $П^г$ (4.46). Достоверные различия средних арифметических значений наблюдаются между группой органогенных горизонтов $П_д$ и $Т^{пг}$ почв и группой П и $П^г$ почв (P = 95 %). Внутри каждой из этих групп различия незначимы. Показатели варьирования ниже в дерново-подзолистых и глееподзолистых по сравнению с типичными подзолистыми и тундровыми поверхностно-глеевыми почвами. В первом случае разница между значениями лимитов составляет 1.2-1.3 ед. pH, межквартильный размах равен 0.4-0.5 ед. pH, коэффициент вариации – 6-8 %, во втором эти значения равны соответственно 1.8-1.9 ед. pH, 0.7 ед. pH и 11-12 %.

Горизонт A1A2 дерново-подзолистой почвы имеет среднее значение pH водной вытяжки 5.04 и характеризуется самыми высокими в профиле показателями варьирования: разница между значениями лимитов составляет 1.8 ед. pH, межквартильный размах – 0.8 ед. pH, коэффициент вариации – 10 %. В элювиальных горизонтах наблюдается закономерное снижение pH водной вытяжки в ряду: $П_д$ (4.97) > П (4.69) > $П^г$ (4.50). Достоверные различия выявляются только между горизонтами дерново-подзолистых и глееподзолистых почв. Минимальным варьированием характеризуется горизонт A2($П_д$). Разница между значениями лимитов и коэффициенты вариации составляют соответственно 1.3 ед. pH и 7 %. В типичных подзолистых и глееподзолистых почвах эти значения равны соответственно 1.6-1.8 ед. pH и 9 %.

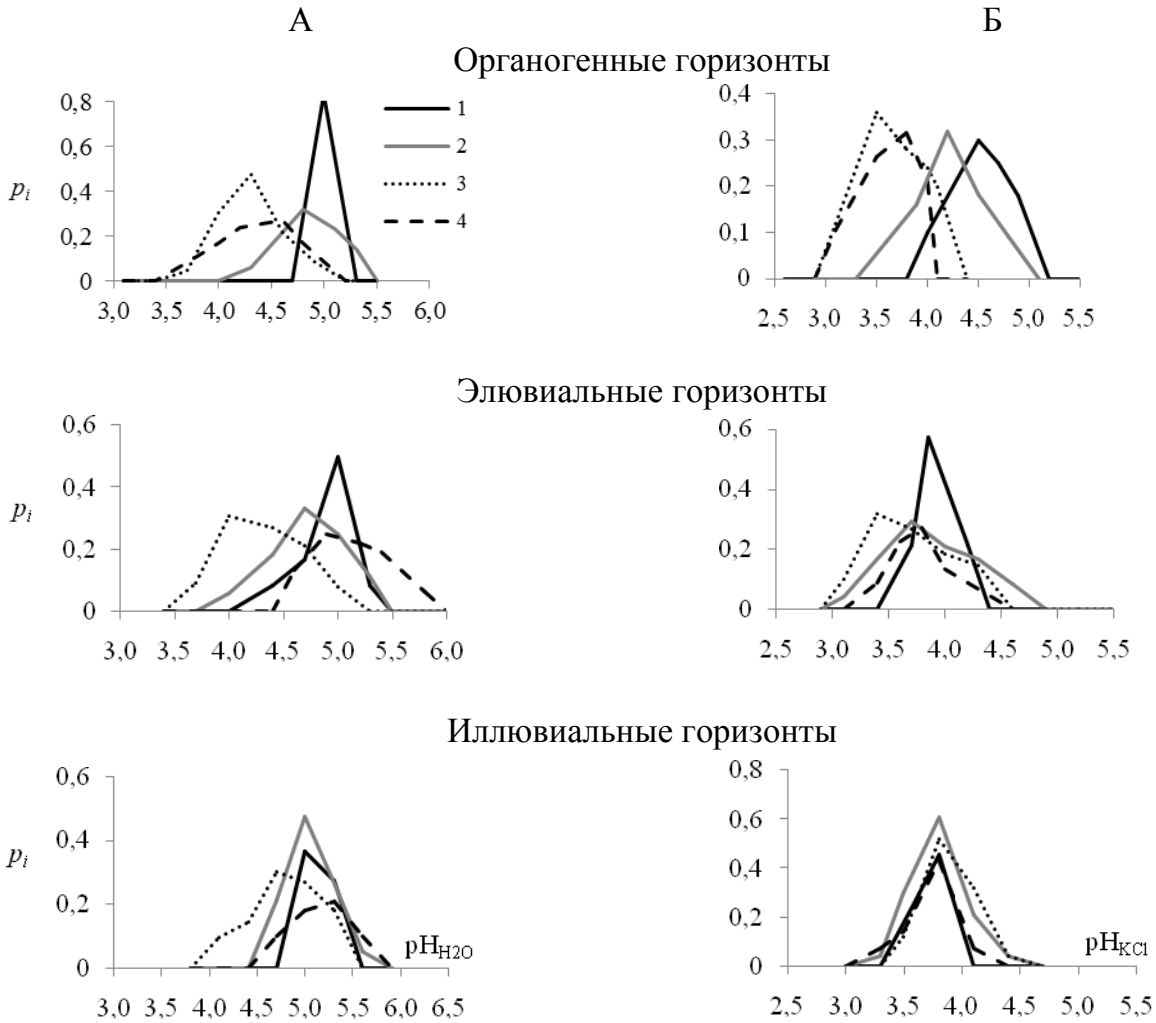


Рисунок 5.1 – Полигоны распределения относительных частот p_i по классам значений pH (x_i): А – pH_{H2O}, Б – pH_{KCl} для дерново-подзолистых (1), типичных подзолистых (2) глееподзолистых (3), тундровых поверхностно-глеевых (4) почв

Межквартильный размах во всех почвах равен 0.5 ед. pH. Глеевые горизонты тундровой почвы имеют среднее значение pH водной вытяжки, равное 5.27, что выше, чем в горизонтах А2 любого из подтипов подзолистых почв. Вместе с тем, достоверные различия выявляются только при сравнении горизонтов А2(П) и А2($П^г$).

Среднее значение pH_{H2O} иллювиальных горизонтов глееподзолистых почв составляет 4.72, что значимо ниже по сравнению с горизонтами В2 остальных почв, где pH_{H2O} выше 5. Разница между значениями лимитов составляет 1.3-1.7 ед. pH, межквартильный размах равен 0.4-0.5 ед. pH, коэффициент вариации – 4-7 %. В целом варьирование pH_{H2O} в иллювиальных горизонтах всех подзолистых почв ниже, чем в вышележащей части профилей. В почвах тундровой зоны варьирование pH водной

вытяжки значительно выше, разница между лимитами достигает 2 ед. pH, межквартильный размах – 0.6 ед. pH, *V* = 11 %.

pH солевой вытяжки. Значимая разница между pH солевой вытяжки почв разных зон и подзон свойственна только органогенным горизонтам, средние значения pH_{KCl} снижаются в ряду: $П_д$ (4.46) > П (4.03) > $Т^{пг}$ (3.61) ≥ $П^г$ (3.47). При переходе от дерново-подзолистых к типичным подзолистым почвам pH снижается на 0.43 и далее к глееподзолистым на 0.56 ед. pH. Значения pH_{KCl} глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв достоверно не различаются. Межквартильный размах всех почв составляет 0.4-0.5 ед. pH. Разница между значениями лимитов в $П_д$ и П почвах составляет 1.6-1.7 ед. pH, *V* = 10.5-13.7 %, а в $П^г$ и $Т^{пг}$ почвы соответственно 1.1-1.2 ед. pH и 9 %. Среднее значение pH_{KCl} горизонта A1A2($П_д$) равно 4.03. Показатели варьирования pH солевой вытяжки, как и для pH водной вытяжки, данного горизонта самые высокие в профиле. Разница между величинами лимитов составляет 1.9 ед. pH, межквартильный размах – 0.7 ед. pH, коэффициент вариации – 13 %. В элювиальных горизонтах средние значения pH солевой вытяжки равны 3.6-3.9, минимальным варьированием характеризуется горизонт A2 ($П_д$). Разница между значениями лимитов и коэффициент вариации составляют соответственно 0.8 ед. pH и 5.6 %. В почвах северной тайги и тундры эти величины равны 1.2 ед. pH и 9 %. Максимальные показатели варьирования свойственны элювиальным горизонтам среднетаежных почв – 1.6 ед. pH и 11.2 %. Межквартильный размах во всех почвах около 0.5 ед. pH. Средние значения pH солевой вытяжки в горизонтах B2 3.8-4.1. Варьирование этого показателя ниже по сравнению с элювиальной частью профиля. Разница между значениями лимитов составляет 0.8-1.3 ед. pH, межквартильный размах около 0.5 ед. pH, коэффициент вариации – 5-9 %.

Обменная кислотность. Органогенные горизонты дерново-подзолистых почв характеризуются наименьшей обменной кислотностью (24.9 ммоль/кг). Зональная и подзональная принадлежность не влияет на ее значения в подстилках остальных почв (≈ 60 ммоль/кг). Наибольшим варьированием характеризуются типичные подзолистые и тундровые поверхностно-глеевые почвы: межлимитный размах равен 105, межквартильный – 38 ммоль/кг, коэффициент вариации – 50 %. Более низкие показатели варьирования у дерново-подзолистых и глееподзолистых почв соответственно 13-30, 60 ммоль/кг, 32-45 %. Средние значения обменного H^+ в составе

обменной кислотности в дерново-подзолистых почвах (8.88) достоверно ниже по сравнению с остальными почвами, значимо не различающимися между собой (14-20 ммоль/кг). Межлимитный размах наиболее существенен в типичных подзолистых (53), несколько ниже в глееподзолистых (50), далее тундровые поверхностно-глеевые (32) и дерново-подзолистые (17 ммоль/кг). Межквартильный размах всех объектов близок 9-19 ммоль/кг, коэффициент вариации высок 80-100 %. При общей тенденции к повышению средних значений обменного Al^{3+} (ммоль/кг): $П_д$ (21.0) < П (30.3) < $П^г$ (41.6) < $Т^{пг}$ (49.1), достоверных различий между первыми двумя, а также вторыми двумя почвами не отмечено. Межлимитный размах также увеличивается в направлении с юга на север соответственно 33, 49, 73 и 84 ммоль/кг, межквартильный размах отличается незначительно 23-30 ммоль/кг, коэффициент вариации – 51-61 %.

В элювиальных горизонтах обменная кислотность повышается в ряду (ммоль/кг): $П_д$ (32) < $Т^{пг}$ (33.5) < П (56.0) < $П^г$ (70.6). Значимых различий между элювиальными горизонтами дерново-подзолистых и тундровых поверхностно-глеевых, а также типичных подзолистых и глееподзолистых почв не обнаружено. Однако, значения первой пары горизонтов почв значимо ниже значений второй. Межлимитный размах элювиальных горизонтов почв существенно отличается (ммоль/кг): $П_д$ (34) < $П^г$ (86) ≈ $Т^{пг}$ (87) < П (109.2). Коэффициенты вариации первых двух почв 32-37 %, вторых – 50-55 %. Межквартильный размах составляет 26-46 ммоль/кг.

Характер изменения обменной кислотности в иллювиальных горизонтах аналогичен элювиальным, но разница выражена менее существенно (ммоль/кг): $П_д$ (22.3) < $Т^{пг}$ (27.8) < П (51.8) < $П^г$ (58.9). Различия $П_д$ и $Т^{пг}$ значимы по сравнению с П и $П^г$. Наибольшим и наименьшим межлимитным размахом характеризуется почвы средней и южной тайги – 111 и 20 ммоль/кг соответственно. Аналогичная последовательность почв наблюдается при характеристике межквартального размаха: 40, ≈ 30 и 8 ммоль/кг. Коэффициенты вариации близки у типичных подзолистых и тундровых почв ≈ 60 % и у дерново- и глееподзолистых – 32-37 %. В минеральных горизонтах типичной подзолистой почвы достаточно выражены различия между средним арифметическими значениями обменной кислотности и ее медианами. Возможно, это связано с максимальной широтной протяженностью подзоны среднетаежной и выраженной изменчивостью данного показателя в пределах таежной зоны, что обуславливает высокую вариабельность обменной кислотности в почвах.

Максимальное варьирование обменной кислотности в большинстве почв отмечено в горизонтах В – предположительно вследствие неравномерного выщелачивания карбонатов из покровного суглинка на предыдущих стадиях развития почвенных профилей.

Гидролитическая кислотность. Наиболее высокие средние значения гидролитической кислотности свойственны органогенным горизонтам. Средние значения снижаются в ряду (ммоль/кг): $П^{г}$ (660.9) > П (636.6) > $Т^{пг}$ (476.8) > $П_{д}$ (305.6). Для первых двух почв ряда различия не значимы. Различные параметры варьирования обнаруживают разные тенденции вариабельности гидролитической кислотности в зависимости от зональной и подзональной принадлежности. Межлимитный размах составляет ряд (ммоль/кг): П (991) > $Т^{пг}$ (767) > $П^{г}$ (538) > $П_{д}$ (419), межквартильный П (353) > $Т^{пг}$ (253) > $П_{д}$ (204) > $П^{г}$ (148). Максимальные коэффициенты вариации у дерново-подзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв ≈ 50 %, более низкие значения у типичных подзолистых (44 %) и глееподзолистых (25 %).

В горизонте A1A2 дерново-подзолистой почвы средние значения составляют 139.4 ммоль/кг. Межлимитный размах равен 147, межквартильный – 28 ммоль/кг, коэффициент вариации – 32 %. В элювиальных горизонтах гидролитическая кислотность снижается в ряду (ммоль/кг): $П^{г}$ (148.0) > П (100.7) > $Т^{пг}$ (80.0) > $П_{д}$ (70.5). Значимого различия между горизонтами A2($П_{д}$) и G($Т^{пг}$) не отмечено, более низкие значения свойственны элювиальным горизонтам типичных подзолистых почв и еще достоверно более низкие – глееподзолистых. По значениям межлимитного и межквартильного размахов эти горизонты составляют ряд (ммоль/кг): П > $П^{г}$ > $Т^{пг}$ > $П_{д}$ и соответственно равны 176, 122, 77 и 57 (лимиты), 58, 45, 36, и 21 (квартили). Коэффициенты вариации убывают в ряду (%): П (51) > $П_{д}$ (32) > $Т^{пг}$ (29) > $П^{г}$ (26). Максимальной вариабельностью также характеризуется типичные подзолистые почвы.

В иллювиальных горизонтах достоверные различия между почвами разных зон и подзон отсутствуют (средние значения варьируют в пределах 70-108 ммоль/кг). В пределах подзолистой зоны есть тенденция к повышению вариабельности с юга на север. Низким межлимитным и межквартильным размахом характеризуются иллювиальные горизонты почв южной тайги соответственно 37 и 16, для северных регионов показатели варьирования выше: ≈120 и 32-46 ммоль/кг. Коэффициент

вариации также минимален у дерново-подзолистых почв, ряд следующий (%): $П_д$ (20) < $П^г$ (32) < П (38) < $Т^{пг}$ (46).

Полное сходство иллювиальных горизонтов всех изученных почв по статистическим показателям может быть объяснено палеогеографической историей данной территории. В то время, когда она вся до побережья была покрыта лесом, формировались сходные по всем показателям иллювиальные горизонты. При изменении климата, появлении разных зон и подзон эти горизонты проявили себя как наиболее консервативные, прежде всего, из-за сходства их глинисто-минералогического состава, сложения, физических и физико-химических свойств (Александровский, 1983).

Для большинства показателей кислотности почв – $pH_{H2O,}$ pH_{KCl} и $H_{гид}$ (за исключением обменной кислотности) максимальное варьирование наблюдается в верхних горизонтах. Уменьшение варьирования показателей кислотно-основного сотояния подзолистых почв с глубиной было отмечено ранее (Карпачевский, 1977; Холопова, 1982). Причиной тому, возможно, является функционирование биоты. Так, существенно различаются свойства почв в ризосфере и внеризосферном пространстве (Drever, 1994; Drever, Stillings, 1997; Gorban et al., 1998; Arocena et al., 1999; Arocena, Glowa, 2006). Эти различия становятся особенно контрастными, если на корневых системах растений присутствуют эктомикоризные грибы. В частности, под насаждением ели обыкновенной почва в ризосфере характеризуется более высоким содержанием углерода органических соединений, более высоким содержанием и обменных оснований и обменной кислотности (Gorban et al., 1998). Концентрация низкомолекулярных органических кислот в растворе в ризосфере может на порядки превышать их концентрацию в растворе, получаемом из почвы вне ризосферы (Drever, 1994; Drever, Stillings, 1997).

Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями, рассчитанная по гидролитической кислотности. В органогенных горизонтах средние значения изменяются в ряду (%): $П_д$ (53.9) > П (31.5) $\geq$ $Т^{пг}$ (31.1) > $П^г$ (20.0). Значимые различия между тундровыми поверхностно-глеевыми и типичными подзолистыми почвами отсутствуют. Почвы средней и северной тайги характеризуются минимальным варьированием всех показателей: межлимитный и межквартильный размах соответственно 24-34 и 10 %, коэффициент вариации ≈ 35 %. Более высокая вариабельность свойственна тундровым (45, 19 и 45 %) и дерново-подзолистым почвам

(соответственно 55, 35 и 42 %). В горизонте А1А2($П_д$) среднее значение степени насыщенности составляют 31.1, межлимитный и межквартильный размах – соответственно 42 и 15, коэффициент вариации – 50 %.

Наиболее низкие средние значения степени насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями присущи элювиальным горизонтам глееподзолистых почв (8 %). Элювиальные толщи остальных почв по средним значениям этого показателя значимо не различаются (21-27 %). Горизонты А2 глееподзолистых почв характеризуются низким межлимитным (14 %) и межквартильным (3 %) размахом. Эти показатели в элювиальных горизонтах всех остальных почв существенно выше, соответственно ≈ 33 и 17 %. Коэффициенты вариации элювиальных горизонтов всех почв близки – 45-56 %. Средние значения степени насыщенности иллювиальных горизонтов максимальны в дерново-подзолистых – 67, в остальных почвах значимо ниже – 50-54 %. Межлимитный и межквартильный размахи типичных подзолистых и глееподзолистых составляют соотвественно 24 и 10, дерново-подзолистых – 38 и 12 , тундровых поверхностно-глеевых – 29 и 8 %. Коэффициент вариации всех иллювиальных горизонтов равны 18-20 %.

Изменение кислотно-основных свойств почв по зонам и подзонам

pH водной и солевой вытяжек. В почвах подзолистой зоны во всех горизонтах при продвижении с юга на север от дерново-подзолистых к глееподзолистым почвам выявлено отчетливое закономерное снижение значений pH водной и солевой вытяжек органогенных горизонтов (рисунок 5.1). Данный факт можно объяснить особенностями биологического круговорота Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+}, участвующих в нейтрализации кислотных компонентов в почвах разных зон и подзон. Суммарное количество этих элементов, ежегодно поступающих с растительным опадом на единицу площади, в средней и южной тайге в 2.5-3.5 раза выше, чем в северной тайге и в тундре (соответственно 52-56 и 15-20 кг/га) (Родин, Базилевич, 1965; Игнатенко и др., 1973; Подзолистые почвы…, 1980).

Аналогичная закономерность изменения pH водных вытяжек при перемещении в пределах таежной зоны свойственна элювиальным горизонтам, но выражена в меньшей степени по сравнению с органогенными. В тундровых поверхностно-глеевых почвах в качестве элювиальных горизонтов рассматриваются верхние минеральные горизонты G,

несколько обедненные илом. Эти горизонты характеризуются значительно более высокими средними значениями pH водной вытяжки (5.27) по сравнению с подзолистыми горизонтами типичных подзолистых (4.69) и глеподзолистых почв (4.50). Эту особенность можно объяснить совместным влиянием нескольких факторов.

Глеевые горизонты тундровых почв характеризуются отсутствием структуры и обладают очень малой пористостью – даже невысокое содержание влаги приводит к заполнению всех пор водой (Игнатенко, 1979). Аккумуляция влаги в этой части профиля объясняется наличием моховой подстилки, предохраняющей верхние слои от физического испарения, большой водоудерживающей способностью, низкой водопроницаемостью и преобладанием связанных форм влаги (Иванова, Полынцева, 1952; Полынцева, 1952; Арчегова, Забоева, 1974; Игнатенко, 1979; Кононеко, 1986). Эти факторы определяют застойный режим глеевых горизонтов (Кононеко, 1986; Атлас почв…, 2010), а их тиксотропные свойства препятствуют нисходящей миграции весьма разбавленных почвенных растворов в течение всего теплого периода. Содержание углерода водорастворимых органических соединений, определяющих актуальную кислотность, в тундровых почвах в 2.0-2.5 (Арчегова, 1972), 4-5 раз (рисунок 3.2) ниже по сравнению с почвами таежной зоны. Указанные особенности водного режима тундровых почв препятствуют выносу катионов, результатом чего может быть снижение актуальной кислотности. Повышению значений pH может способствовать и процесс восстановления Fe^{3+} и Mn^{4+}, свойственный глеевым горизонтам и сопровождающийся поглощением протонов в соответствии с реакцией: $Fe(OH)_3 + 2H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 1/4O_2 + 5/2\ H_2O$ (Авдонькин, 2005). В результате pH_{H2O} повышается, а pH_{KCl} остаются низкими вследствие наличия обменного Al^{3+}.

Имея максимальные значения pH_{H2O} среди элювиальных горизонтов, $G(T^{пг})$ по значениям pH_{KCl} достоверно не отличается от горизонтов A2 подзолистой зоны. Причины такого сочетания свойств могут заключаться в следующем. По сравнению с органогенным слоем глеевые горизонты тундровых поверхностно-глеевых почв отличаются повышенными концентрациями Fe^{3+} и Al^{3+} в лизиметрических водах (Арчегова, 1976). Относительно иллювиальных горизонтов в них также отмечено увеличение содержания подвижных Fe^{3+} и Al^{3+}, экстрагируемых раствором HCl с молярной концентрацией c = 0.2 моль/дм^3 (метод Кирсанова), на фоне выноса валовых форм этих элементов (Арчегова, Забоева, 1974). Некоторые авторы (Иванова,

Полынцева, 1952; Игнатенко, 1979) считают подобное распределение форм элементов результатом восходящих криогенных миграций к фронту промерзания. Можно предполагать, что кислотно-основные свойства глеевых горизонтов обуславливаются не столько органическими соединениями, образующимися в подстилке, сколько минеральными компонентами. Возможно, в глеевых горизонтах присутствуют обменные сильнокислотные компоненты (например, соединения Fe^{3+}), которые определяют низкое значение pH_{KCl} даже при их небольшом содержании (обменная кислотность низкая), но не переходят в жидкую фазу водной суспензии при определении pH водной вытяжки (pH_{H2O} высокие). Зональная и подзональная принадлежность практически не влияет на значения pH иллювиальных горизонтов: pH_{H2O} 4.7-5.1, pH_{KCl} 3.5-3.9.

Обменная и гидролитическая кислотность. В почвах подзолистой зоны во всех горизонтах при продвижении с юга на север от дерново-подзолистых почв к глееподзолистым наблюдается закономерное повышение обменной кислотности. Однако различия средних значений этого показателя в органогенных горизонтах почв южной тайги достоверно ниже этого показателя в почвах северных частей, которые между собой по этому показателю значимо не отличаются. Не обнаруживается достоверных различий по значению обменной кислотности между горизонтами A2($П_д$) и G($Т^{пг}$), а также между элювиальными горизонтами почв средней и северной тайги. Вместе с тем, в последнем случае наблюдается значимое превышение этого показателя над соответствующими значениями в горизонте A2($П_д$) и G($Т^{пг}$). Иллювиальным горизонтам свойственны такие же закономерности, но выраженные менее ярко.

Обменные H^+ и Al^{3+}. Содержание обменного H^+ в органогенных горизонтах типичных подзолистых почв достоверно выше по сравнению с дерново-подзолистыми, различия в количестве обменного Al^{3+} в этих горизонтах отсутствуют. Следствием этого являются более высокие значения обменной кислотности и соответственно более низкие pH_{KCl}. Сопоставление комплекса свойств ($H_{об}$, H^+, Al^{3+}, pH_{KCl}) органогенных горизонтов глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв свидетельствует о сходстве природы обменной кислотности, так как нет значимых различий ни по одному из рассматриваемых признаков. Сравнение свойств горизонтов органогенных горизонтов типичных подзолистых почв с глееподзолистыми и тундровыми поверхностно-глеевыми выявило достоверное различие лишь для pH солевой вытяжки. Этот показатель для почв

средней тайги значимо выше по сравнению с почвами северных регионов. Из этого можно заключить, что количество обменного H^+ в органогенных горизонтах почв тундры, северной и средней тайги одинаково, но две последние почвы характеризуются наличием более сильнокислотных обменных функциональных групп. В подстилках дерново-подзолистых почв по сравнению с органогенными горизонтами глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых достоверно ниже и содержание обменного H^+, и содержание обменного Al^{3+}; результатом чего является значительно более низкая обменная кислотность и более высокие значения pH_{KCl}.

Обменная кислотность в минеральных горизонтах со значениями $pH_{KCl} < 4.5$ почв определяется Al^{3+}, находящимися преимущественно в межпакетных позициях лабильных минералов. Нами был оценен возможный вклад гумусовых кислот в обменную кислотность элювиальных горизонтов. Содержание углерода органических соединений в горизонтах $A2(П_д)$ и $G(Т^{пг})$ составляет 0.1-1.4, а в горизонтах A2(П) и $A2(П^г)$ – 0.4-3.0 % (Почвы Коми АССР, 1958; Почвы Печорского…, 1965; Забоева, 1975; Игнатенко, 1979; Генетические особенности, 1981; Продуктивность подзолистых…, 1989; Канев, 2001; Путеводитель…, 2002; Шамрикова и др., 2002, 2003 а). Доля гумусовых кислот глеевых горизонтов тундровых почв составляет 40 % (Барановская, 1952), для горизонтов А2 таежных почв – 51-53 % (Забоева, Русанова, 1972). Содержание карбоксильных групп гумусовых кислот в подзолистых почвах составляет 5.5 моль/кг (Орлов, 1992). В результате – гумусовые кислоты могут содержать 10-30 ммоль/кг почвы карбоксильных групп, что составляет 10-100 % обменной кислотности. В действительности вклад гумусовых кислот в обменную кислотность будет существенно ниже, так как определенная часть сорбционных центров кислот занята не H^+, а Ca^{2+} и Mg^{2+} и Al^{3+}. Кроме того, в KCl-вытяжках (при их реальных значениях pH) существенная часть карбоксильных групп гуминовых и фульвокислот не диссоциирует, т.е. не отдает протон.

Связь между обменной кислотностью и содержанием углерода органических соединений в образцах элювиальных горизонтов почв характеризуется коэффициентом корреляции r = 0.83 (рисунок 5.2), при введении в выборку глеевых горизонтов коэффициент корреляции не меняется. Вместе с тем значения r для элювиальных горизонтов дерново-подзолистых, типичных подзолистых, глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв соответственно составляют 0.62, 0.86, 0.76 и

0.37. Это свидетельствует о том, что в большей степени обменную кислотность определяет содержание органических соединений в горизонтах А2(П) и А2($П^{г}$). В горизонтах А2($П_{д}$) и особенно G($Т^{пг}$), имеющих низкую обменную кислотность, этот показатель зависит главным образом от природы органических соединений. Однако следует отметить, что в глеевых горизонтах возможна высокая погрешность определения углерода органических соединений, т.к. реально определяется окисляемость, а потому часть реагента расходуется на окисление недоокисленных соединений Fe и Mn.

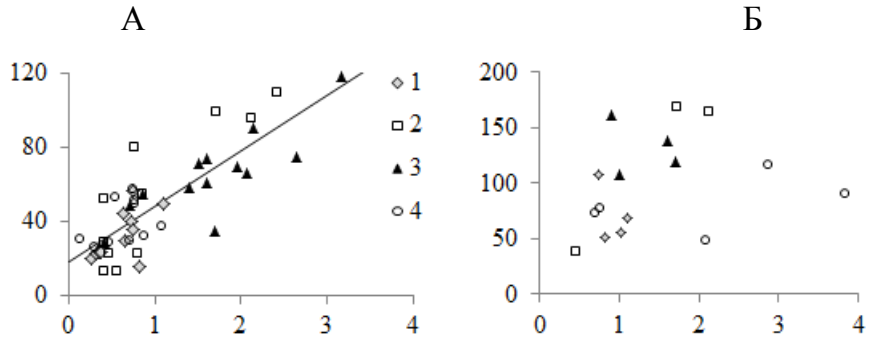


Рисунок 5.2 – Содержание общего углерода органических соединений ($\acute{\omega}(C_{общ})$, %; *по оси абсцисс*) и обменная (А) и гидролитическая (Б) кислотность ($n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг; *по оси ординат*) дерново-подзолистых (1), типичных подзолистых (2), глееподзолистых (3), тундровых поверхностно-глеевых (4) почв

Гидролитическая кислотность. Гидролитическая кислотность в органогенных горизонтах на порядок превышает обменную, в минеральных горизонтах – вдвое. Факторы, определяющие соотношение обменной и гидролитической кислотности почв, рассмотрены в главе 2. Коэффициент корреляции между содержанием углерода и гидролитической кислотностью в этих горизонтах таежной зоны равен 0.70, включение в выборку глеевых горизонтов снижает коэффициент корреляции до 0.26.

Таким образом, анализ обменной и гидролитической кислотности органогенных горизонтов изучаемых почв выявил влияние широтной зональности на природу органических соединений, обуславливающих кислотность почв. Органогенные горизонты дерново-подзолистых почв характеризуются минимальным количеством как слабо-, так и сильнокислотных обменных компонентов. Органогенные горизонты северной тайги и тундры не различаются по содержанию источников потенциальной кислотности разной силы. Подстилки средней тайги занимают промежуточное

положение: количество сильнокислотных обменных компонентов соизмеримо с южной тайгой, слабокислотных центров – с северной тайгой и тундрой.

Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями по гидролитической кислотности. Элювиальные горизонты всех четырех групп почв характеризуются наименьшими значениями данного показателя – 8-27 %. В органогенных горизонтах $Q_{гид}$ несколько выше – 20-54 %. Иллювиальные горизонты наиболее насыщены – 54-67 %. В органогенных горизонтах почв подзолистой зоны наблюдается значимое снижение степени насыщенности от южной тайги к северной, в элювиальных горизонтах снижение незначимо.

Оценка сходства исследованных почв методом кластерного анализа

По средним значениям показателей кислотности почв (pH_{H2O}, pH_{KCl}, $H_{об}$, $H_{гид}$, $Q_{гид}$) построены дендрограммы сходства горизонтов и разрезов почв (рисунок 5.3). Все горизонты четко разделились на три группы: органогенные, элювиальные и иллювиальные. В пределах таежной зоны наиболее существенно различаются органогенные горизонты. Это обусловливается тем, что от южнотаежных к северотаежным почвам значительно снижаются pH_{H2O}, pH_{KCl}, степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса и повышаются обменная и гидролитическая кислотность. Кислотные свойства элювиальных горизонтов почв таежной зоны также меняются в широтном градиенте, но в меньшей степени, чем в органогенных. В направлении с юга на север выражено снижение pH_{H2O} и некоторое увеличение обменной и гидролитической кислотности. Глеевый горизонт тундровых почв оказывается более близок к горизонтам A1A2 и A2 дерново-подзолистых почв. Эти горизонты значимо не различаются по значениям pH_{KCl}, обменной кислотности и степени насыщенности. По этим же показателям обнаруживают сходство и элювиальные горизонты почв средней и северной тайги. Указанные подгруппы значимо различаются между собой по значениям pH_{H2O}, обменной и гидролитической кислотности. Свойства иллювиальных горизонтов почв разных зон сходны, различия выражаются в значимо более высоких значениях обменной кислотности иллювиальных горизонтов глееподзолистых почв и степени насыщенности основаниями горизонтов B2 дерново-подзолистых почв. Аналогичные выводы получены при анализе показателей кислотно-основного состояния основных генетических горизонтов суглинистых почв

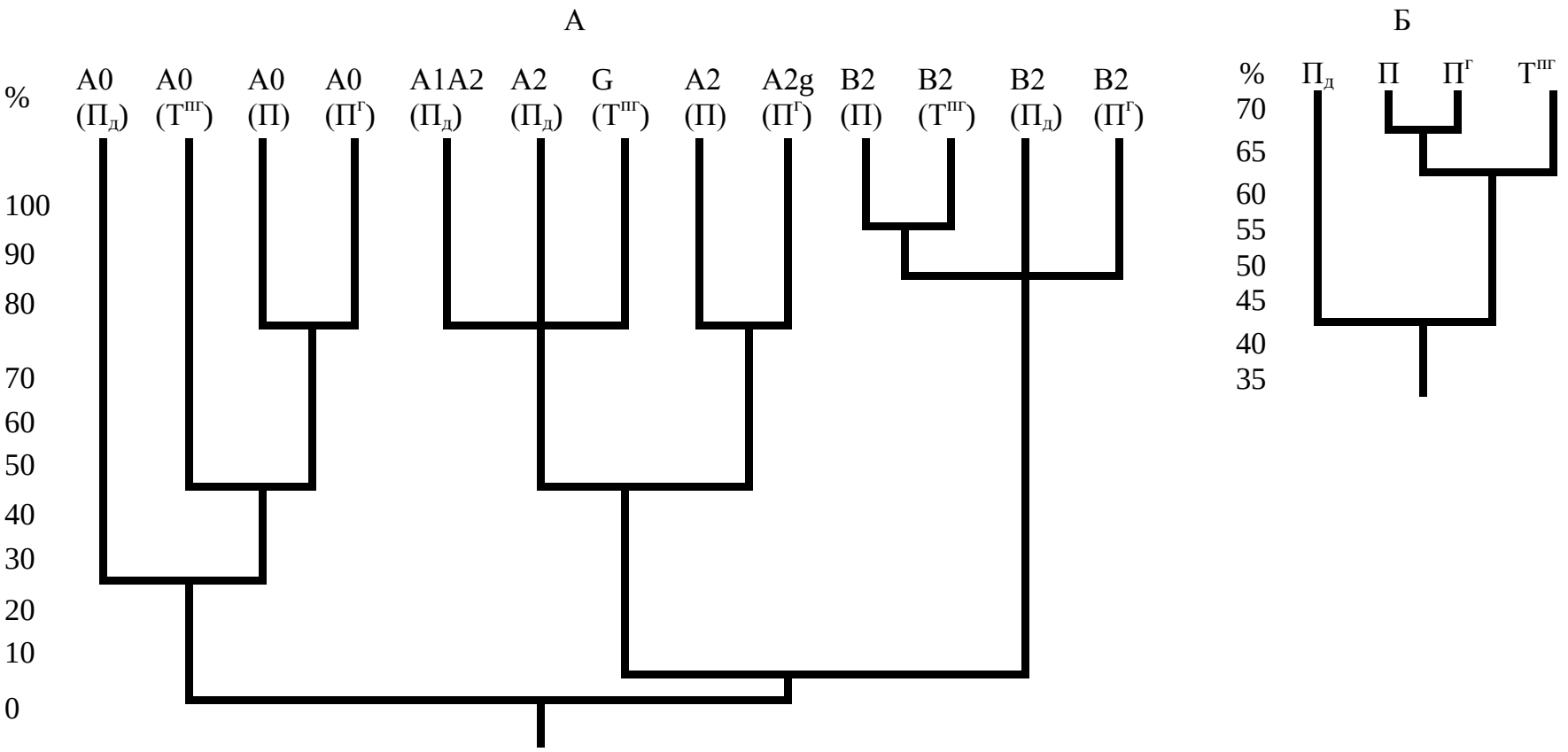


Рисунок 5.3 – Дендрограммы сходства горизонтов (А) и разрезов (Б) почв

средней тайги Республики Коми разногоуровня увлажнения (Певный, Соколова, 1997). Авторами показано, что различие свойств наиболее заметно проявляется в органогенных горизонтах и практически отсутствует в иллювиальных.

Органогенные и элювиальные горизонты дерново-подзолистых почв обнаруживают наименьшее сходство с одноименными горизонтами других таежных почв. В этой связи профиль дерново-подзолистых почв значительно отличается от почв северных районов (независимо от того, рассматриваются ли горизонты A1A2 или нет). Наиболее близки типичные подзолистые и глееподзолистые почвы, тундровые поверхностно-глеевые схожи с ними в меньшей степени.

Таким образом, автоморфные суглинистые почвы средней и северной тайги оказались ближе к автоморфным почвам тундровой зоны, чем к южно-таежным почвам. Такой вывод, вероятно, связан с высокой вариабельностью показателей в пределах средней тайги и ограниченностью выборок почв тайги южной. Наибольшие отличия показателей кислотности почв диагностируются в органогенных горизонтах. Причины различий связаны, в большей мере, с характером органических остатков, поступающих на почву и с условиями их разложения. На всех исследованных автоморфных таежных почвах формируются сходные по составу древостои, однако, типичные подзолистые и глееподзолистые почвы встречаются только под моховым покровом (Иванова, 1952; Забоева, 1975; Канев, 2001). Вместе с тем, типичные подзолистые и глееподзолистые почвы встречаются только под моховым покровом (Иванова, 1952; Забоева, 1975). В южной тайге же в напочвенном покрове наряду с моховой растительностью значительную роль играют травянистые растения (Иванова, 1952; Канев, 2001). По мнению Л.Е. Родина и Н.И. Базилевич (1965), травы отличаются самым высоким содержанием химических элементов, прежде всего, K, Ca и Mg (8-10 %), мхи этими элементами существенно обеднены – менее 3 %. Кроме того, в дерново-подзолистых почвах минерализация органических остатков, в процессе которой освобождаются катионы, протекает наиболее активно.

5.2. Взаимосвязи между различными показателями

Более глубокому пониманию природы кислотности почв способствует поиск зависимостей между отдельными показателями (Шамрикова, Соколова, 2013).

Взаимосвязь между значениями pH водной и солевой суспензий

Как правило, $pH_{KCl} < pH_{H2O}$ (Авдонькин, 2005), поскольку при одном и том же разбавлении в раствор KCl переходят не только водорастворимые, но и обменные кислотные компоненты. В органогенных горизонтах таковыми являются ионы H^+, вытесненные K^+ из функциональных групп органических веществ, а также ионы Al^{3+} (и, возможно, Fe^{3+}), которые, подвергаясь протолизу, способствуют дополнительному подкислению вытяжек; в минеральных горизонтах – это преимущественно обменный Al^{3+} (Чернов, 1947).

В органогенных горизонтах подзолистых почв источником Al^{3+}, переходящего в KCl-вытяжку, являются алюмоорганические соединения (раздел 1.2). Диссоциации металлоорганических комплексных соединений в солевой вытяжке способствуют более низкие по сравнению с pH_{H2O} значения pH_{KCl}. По данным Д.В. Федорковского с соавторами (2005), в горизонте Т1 (свежий моховой очес) торфянисто-подзолисто-глееватой почвы могут наблюдаться близкие значения этих показателей, что, вероятно, связано с переходом в раствор из растительного материала органических кислот, в равной мере растворимых как в водной, так и в солевой вытяжках. В нижележащих органогенных горизонтах Т2 и Н значения $pH_{KCl} < pH_{H2O}$, так как в них возрастает роль собственно обменных H^+ и Al^{3+}, что можно объяснить образованием гумусовых кислот с соответствующими функциональными группами.

В минеральных горизонтах понижение pH_{KCl} по сравнению с pH_{H2O} связано с вытеснением из почвенного поглощающего комплекса преимущественно Al^{3+} и его гидроксокомплексов разной основности и, в меньшей степени, H^+ (Чернов, 1947). Кроме того, появление Al^{3+} в KCl-вытяжках при pH < 4.2 может быть связано с растворением прослоек гидроксида Al^{3+} в почвенных хлоритах (Толпешта, Соколова, 2009), составляющих значительную долю илистой фракции элювиальных горизонтов подзолистых почв.

Изучение взаимосвязи между разными видами кислотности на образцах горизонтов подзолистых почв, различающихся гранулометрическим составом, степенью выраженности дернового процесса, оподзоленности и гидроморфизма, выявило, что соотношение pH_{KCl} и pH_{H2O} для объединенного массива органогенных и минеральных горизонтов характеризуется коэффициентом корреляции $r = 0.89$ ($P = 0.95$) (Авдонькин, 2005). Снижение pH при переходе от pH_{H2O} к pH_{KCl} в разных почвах и горизонтах

происходит неодинаково, так как степень снижения определяет природа кислотных компонентов. В почвах, имеющих кислую реакцию, разница в значениях pH тем выше, чем кислее почва (Соколова, 1993). В подзолистых альфегумусовых почвах Чехии коэффициент корреляции между pH_{H2O} и pH_{KCl} органогенных горизонтов составляет 0.75, минеральных – 0.82 ($P = 0.95$) (Boruvka et al., 2005).

Органогенные горизонты. Во всех почвах и горизонтах $pH_{H2O} > pH_{KCl}$. Вся совокупность горизонтов характеризуется тесной прямой линейной корреляцией между указанными показателями (рисунок 5.4), что можно объяснить, прежде всего, закономерностями процессов катионного обмена. Содержание любого катиона в обменной форме при прочих равных условиях возрастает с увеличением его концентрации в равновесном растворе (Орлов, 1992). Поскольку в данном случае H^+ вытесняется K^+, можно ожидать линейную зависимость между концентрацией H^+ в растворе и в почвенном поглощающем комплексе. При этом тангенс угла наклона в некоторой мере отражает селективность почвы по отношению к H^+ по сравнению с K^+. В этом случае близость тангенса угла наклона к единице свидетельствует о равной селективности органогенных горизонтов к K^+ и H^+.

Наиболее высокие коэффициенты корреляции между pH_{H2O} и pH_{KCl} наблюдаются в дерново-подзолистых и типичных подзолистых почвах (0.91 и 0.84 соответственно). Можно предполагать, что в KCl-вытяжках из органогенных горизонтов дерново-подзолистых почв, растворяются соединения, которые переходят в водные вытяжки, и дополнительно в эту вытяжку вытесняются обменные кислотные компоненты. Среднее значение pH_{KCl} этих объектов равно 4.46 (Шамрикова и др., 2011 б). В типичных подзолистых почвах, возможно, не все органические соединения, которые перешли в водную вытяжку, вытеснялись в солевую, так как при среднем значении pH_{KCl} 4.03 их растворимость может снижаться (Макаров, Недбаев, 1994, Кислотные осадки…, 1999). Роль Al^{3+} в понижении pH_{KCl} в типичных подзолистых и, особенно, в дерново-подзолистых почвах по сравнению с водной вытяжкой (но не в создании обменной кислотности по Соколову), вероятно, невелика (раздел 4.1). Основная форма Al^{3+} в вытяжках из подстилок – комплексные Al-органические соединения. В интервале значений pH 4-5 наибольшая доля Al^{3+} в общем его содержании представлена комплексами с щавелевой, салициловой (Van Hees, Lundstrom, 2000; Tani et al., 2001), а также с фульвокислотами (Agren, 1991).

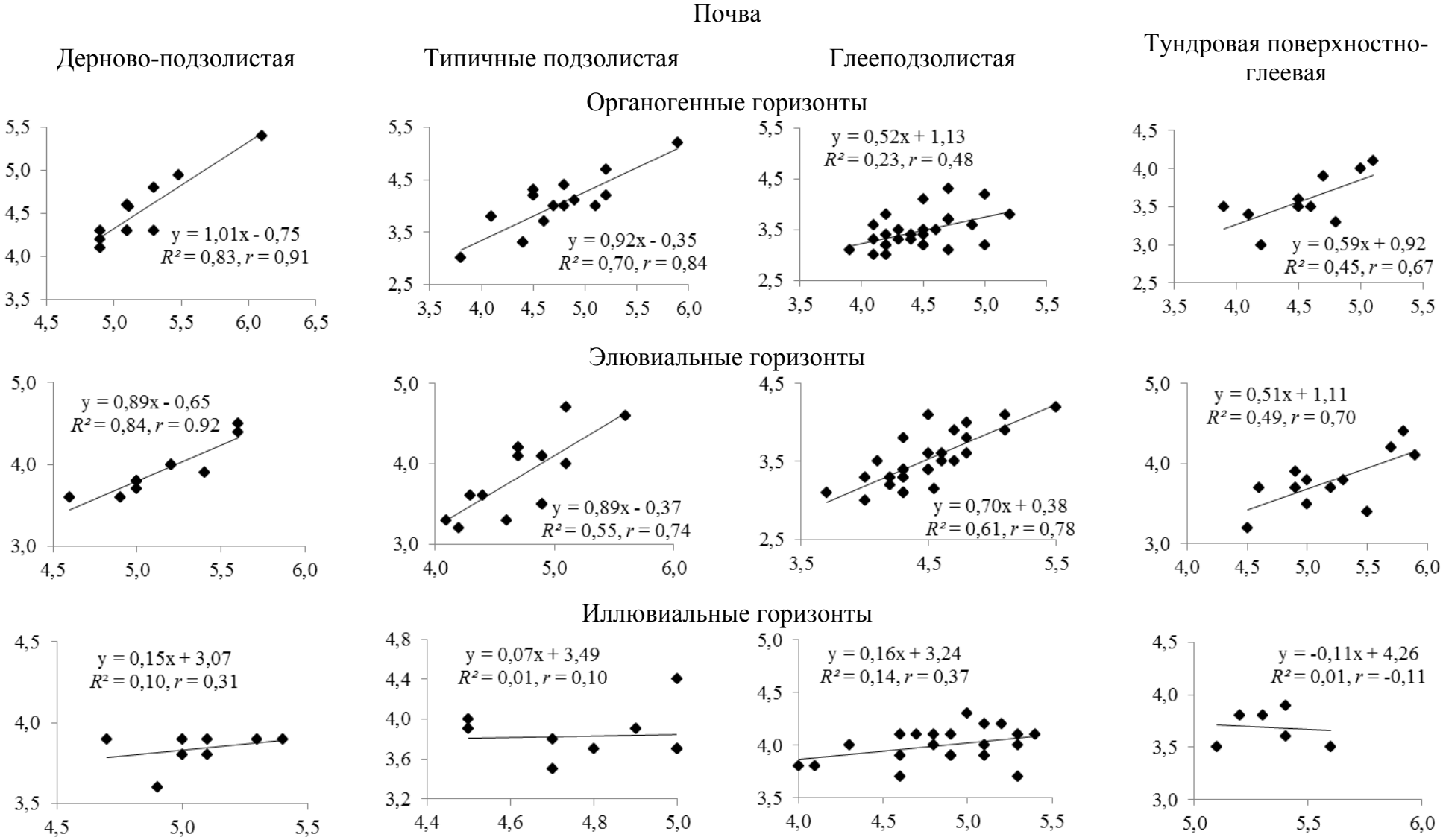


Рисунок 5.4 – Взаимосвязи значений pH_{H2O} (*ось абсцисс*) и pH_{KCl} (*ось ординат*)

Таким образом, ионы Al^{3+} оказываются не способными к протолизу с образованием H^+. Ионы K^+ лишь в небольшой степени вытесняют Al^{3+} (вероятно, Fe^{3+}) из функциональных групп органических соединений (Hargrov, Thomas, 1984). При переходе от $П_д$ и П к $П^г$ и $Т^{пг}$ почвам зависимость между значениями pH_{H2O} и pH_{KCl} остается прямой и формально может быть аппроксимирована линейным уравнением регрессии. Однако коэффициенты корреляции между этими показателями резко снижаются от первой пары почв ко второй. Тангенсы углов наклона прямых уменьшаются от 0.9-1.0 до ~ 0.5 (Приложение 7). Выявленные различия между почвами южной и средней тайги, а также северной тайги и тундры, касающиеся как pH_{H2O} и pH_{KCl}, так и связей между ними, объясняются разницей биоклиматических условий, определяющих параметры биологического круговорота. $П_д$ и П почвы по сравнению $П^г$ и $Т^{пг}$ характеризуется значительно большим количеством «оснóвных» катионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+), вовлекаемых в биологический круговорот (Родин, Базилевич, 1965; Игнатенко и др., 1973; Забоева, 1975; Подзолистые почвы, 1980) и принимающих участие в нейтрализации органических кислот. Поэтому содержание обменного H^+, вытесняемого в солевую вытяжку из органогенных горизонтов, в дерново-подзолистых и типичных подзолистых почвах невелико. Следовательно, значения pH_{KCl} в них выше, чем в органогенных горизонтах глееподзолистых и тундровых подзолисто-глеевых почв (раздел 5.1). Ионы Al^{3+} в KCl-вытяжке присутствуют в незначительных количествах, обеспечивая лишь небольшое снижение pH_{KCl} за счет протолиза. В органогенных горизонтах более кислых почв северной тайги и тундры содержится гораздо меньше оснóвных катионов (Родин, Базилевич, 1965; Игнатенко и др., 1973; Подзолистые почвы…, 1980). Кроме того, эти почвы по сравнению с типичными подзолистыми содержат более сильные низкомолекулярные водорастворимые органические кислоты (рисунок 3.2). В результате в солевую вытяжку переходит существенно больше обменного H^+, что обеспечивает снижение pH_{KCl}.

Согласно B. Ulrich (1983), Л.А. Воробьевой (1998) значение pH, при котором в почвенном растворе появляются ионы алюминия равно 4.2, ионы железа – 3.2. На графиках для значительной части точек, принадлежащих в основном глееподзолистым и тундровым поверхностно-глеевым почвам (рисунок 5.4), значения pH_{KCl} ниже критических для подвижности Al^{3+}, а отдельных точек и Fe^{3+} значений pH. В этих образцах Al^{3+} и Fe^{3+} освобождаются из комплексных соединений с органическими

лигандами и переходят в раствор, где вступают в реакцию протолиза с образованием H^+. Таким образом, «пусковым механизмом» различий между дерново-подзолистыми и типичными подзолистыми почвами, а также глееподзолистыми и тундровыми поверхностно-глеевыми почвами являются разное количество и источники H^+, вытесняемых K^+ в солевую вытяжку, а также разная кислотная сила соединений, переходящих в соответствующие вытяжки.

Справедливость этих рассуждений подтверждается данными И.И. Толпешты и Т.А. Соколовой (2009). Содержание Al^{3+} в органогенных горизонтах автоморфных подзолистых почв, определенного непосредственно в KCl-вытяжке методом ICP, на один-три порядка ниже по сравнению с полугидроморфными, более кислыми почвами. Вероятно, в глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах, имеет место два механизма перехода Al^{3+} в солевую вытяжку. Первый – это катионный обмен, второй – освобождение ионов алюминия из Al-органических комплексных соединений. Наличие второго механизма приводит к снижению корреляции между pH_{H2O} и pH_{KCl} в глееподзолистых и тундровых поверхностно-глевых почвах по сравнению с дерново-подзолистыми и типичным подзолистыми. При такой постановке проблемы вновь встает вопрос, насколько Al^{3+}, вытесняемый в KCl-вытяжку из органогенных горизонтов почв северной тайги и тундры, можно называть обменным? Очевидно, этот вопрос требует дополнительного исследования и обсуждения.

Элювиальные горизонты. В элювиальных горизонтах всех исследованных почв, так же как и в органогенных, между pH_{H2O} и pH_{KCl} выявляется прямая линейная корреляция (Приложение 7), поскольку эта зависимость в значительной мере контролируется реакцией катионного обмена. При этом значения pH_{H2O} и pH_{KCl} элювиальных горизонтов дерново-подзолистых почв ниже, чем в органогенных, в типичных подзолистых и глееподзолистых почвах примерно такие же, а в тундровых поверхностно-глеевых почвах несколько выше (раздел 5.1). Эту особенность тундровых почв можно связать частично с условиями затрудненного дренажа, а частично – с развитием восстановительных процессов в горизонтах G, которые могут сопровождаться поглощением протонов.

В минеральных горизонтах главным источником обменной кислотности является ионы Al^{3+}, а также гидроксомономеры и гидроксополимеры Al разной основности и соответственно с разного заряда. Эти ионы вытесняются K^+ в раствор KCl и, вступая в

реакцию протолиза, становятся источником протонов. В исследованных почвах, имеющих значения pH в интервале от ≈ 4.5 до 6.0, при взаимодействии с раствором KCl в действительности имеет место не парный обмен ($K^+ \leftrightarrow Al^{3+}$), а обмен с участием трех и более моно- и поликатионов с разными зарядами. Роль обменного H^+ в элювиальных горизонтах невелика, хотя полностью исключать ее нельзя, так как в этих горизонтах содержится определенное количество гумусовых кислот, на функциональных группах которых может присутствовать обменный H^+.

При рассмотрении связей между pH_{H2O} и pH_{KCl} элювиальных горизонтов почв можно ожидать растворения некоторых алюмо-содержащих компонентов в солевой вытяжке. Особенно это касается глееподзолистых почв. При значениях pH_{KCl} в почвах (3.6-4.4 в дерново-подзолистых, 3.1-4.7 в типичных подзолистых, 3.0-4.4 в глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах), возможно, происходит частичное растворение прослоек гидроксида Al^{3+} почвенных хлоритов, составляющих значительную часть тонких фракций в элювиальных горизонтах этих почв (Арчегова, Забоева, 1974; Подзолистые почвы…, 1980). Именно процессом растворения алюмосодержащих соединений можно объяснить снижение коэффициентов корреляции между pH_{H2O} и pH_{KCl} при переходе от дерново-подзолистых (0.92) к остальным почвам (0.70-0.78), имеющим существенно более кислую реакцию в солевой вытяжке.

Иллювиальные горизонты. В горизонтах В исследованных почв согласованность pH_{H2O} и pH_{KCl} отсутствует, как для отдельных почв, так и для выборки в целом (Приложение 7). Очевидно, во всех почвах источники кислотности в водных и солевых вытяжках различны. Значения pH_{KCl} определяются наличием в почвенном поглощающем комплексе гидроксокомплексов Al^{3+}, так как в составе обменной кислотности преобладает именно этот ион. Источником pH_{H2O} могут быть угольная кислота, органические кислоты и Al^{3+}. Однако содержание органических кислот и ионов Fe^{3+} в водных вытяжках из подзолистых почв средней тайги в 20-40 раз ниже по сравнению с органогенными горизонтами, а потому их участие незначительно (Шамрикова и др., 2002). Отсутствие связи между показателями также можно объяснить, исходя из общетеоретических принципов, сформулированных Ю. Одумом (1975). Развитие природных систем сопровождается усложнением, усилением и увеличением числа связей между компонентами системы и соответственно – между показателями. Придерживаясь этой точки зрения, можно рассматривать иллювиальные

горизонты как наименее преобразованные процессами почвообразования. Следовательно, эти горизонты находятся на более ранних стадиях развития почвенной системы. Меньшая степень их трансформации почвенными процессами проявляется в отсутствии или пониженном содержании компонентов, являющихся прямым продуктом почвообразования и определяющих наличие связей между pH_{H2O} и pH_{KCl} в вышележащих горизонтах. К таким компонентам относятся органические и Al-органические соединения, а также минералы группы почвенных хлоритов.

Взаимосвязь между обменной кислотностью и активностью H^+ в KCl-вытяжках, рассчитанной по pH_{KCl} с учетом разбавления (ммоль/кг)

При сопоставлении этих двух показателей используется один и тот же реагент (раствор KCl с молярной концентрацией c = 1 моль/дм^3) и одинаковое соотношение почва : раствор. Значения $a(H^+)_{KCl}$ соответствуют концентрации протонов в диссоциированном состоянии при том равновесном значении pH, которое устанавливается в вытяжке KCl. Поэтому данные кислотные компоненты в KCl-вытяжке можно рассматривать как наиболее сильнокислотные. При определении обменной кислотности вытяжка дополнительно титруется до pH 8.2, т.е. учитывается еще и количество более слабокислотных компонентов. По этой причине первый показатель в большинстве случаев существенно ниже второго (Соколова и др., 2007).

В органогенных горизонтах высокие значения обменной кислотности по сравнению с активностью протонов в KCl-вытяжках связаны с титрованием органических кислот и Al^{3+}, освободившихся в процессе диссоциации алюмоорганических комплексов. При этом происходит последовательное повышение основности растворенных гидроксокомплексов Al^{3+} и, возможно, Fe^{3+} (Ritchie et al., 1982). В этих горизонтах только небольшая часть Al^{3+}, связанного с органическим веществом, переходит в KCl-вытяжку (Hargrov, Thomas, 1984). В минеральных горизонтах превышение обменной кислотности над $a(H^+)_{KCl}$ вызвано присутствием в KCl-вытяжках Al^{3+} (возможно, Fe^{3+}) и их гидроксокомплексов, основность которых также повышается в процессе титрования основанием. Поэтому зависимость буферной способности KCl-вытяжек минеральных горизонтов почв средней тайги от кислотности (Шамрикова и др., 2002) близка к взаимосвязи растворимости $Al(OH)_3$ и значений pH (Орлов, 1992). По данным А.А. Авдонькина (2005) коэффициент корреляции между

активностью, рассчитанной по pH_{KCl}, и экспериментально определенной обменной кислотностью равен 0.88. При этом доля H^+ в исходной KCl-вытяжке в общем количестве компонентов, титруемых до pH 8.2, невелика. Аналогичные данные получены для основных генетических горизонтов торфянисто-подзолисто-глееватой суглинистой почвы южной тайги (Федорковский и др., 2005).

В данной работе расчет средней доли H^+ в исходной KCl-вытяжке от общего количества кислотных компонентов, титруемых до pH 8.2, находили следующим образом. Сначала определяли долю в каждом отдельно взятом горизонте почвенного профиля, затем рассчитывали среднее значение этого показателя для того или иного горизонта почв разных зон (подзон).

Органогенные горизонты. Доля H^+ в исходной KCl-вытяжке от общего количества кислотных компонентов, титруемых до pH 8.2, минимальна в дерново-подзолистых почвах (4 %), в типичных подзолистых, тундровых поверхностно-глеевых и глееподзолистых она повышается (до 9 и 19 % соответственно). Эти данные свидетельствуют о закономерном повышении содержания растворимых сильнокислотных обменных компонентов в органогенных горизонтах автоморфных суглинистых почв в пределах таежной зоны с юга на север.

В органогенных горизонтах дерново-подзолистых почв связь между обменной кислотностью и активностью протонов в KCl-вытяжках отсутствует (Приложение 8). Очевидно, в этих почвах обменная кислотность представлена почти исключительно слабокислотными компонентами с pK_a от ~ 4.46 (среднее значение pH_{KCl}, раздел 5.1). Таковыми могут быть, например, карбоксильные и спиртовые функциональные группы растворимых фульвокислот и низкомолекулярных органических кислот, а также алюминий (III) в форме $Al(OH)_2^+$. Данные компоненты при значении pH солевой вытяжки находятся в недиссоциированном состоянии, при определении обменной кислотности в процессе титрования депротонируются.

Более сильнокислотные обменные компоненты в этих почвах, по всей вероятности, нейтрализованы оснóвными катионами, что объясняется особенностями биологического круговорота в связи с наличием травянистой растительности (Иванова, 1952; Канев, 2001). Количество новообразованных кислот в почвах южной тайги по сравнению с почвами средней может быть снижено также в связи с уменьшением биомассы грибов, участвующих в кислотообразовании (Хабибуллина, 2009).

В глееподзолистых и тундровых поверхносстно-глеевых почвах между обменной кислотностью и $a(H^+)_{KCl}$ наблюдается значимая прямая линейная корреляция, r = 0.68-0.74 (рисунок 5.5). Следовательно, в этих почвах доля сильнокислотных обменных компонентов в обменной кислотности выше, чем в дерново-подзолистых, что связано с составом биоты и ее функционированием в определенных биоклиматических условиях. Глееподзолистые почвы характеризуются высокой активностью микроскопических и, возможно, эктомикоризных грибов и дефицитом катионов, ежегодно поступающих в почву и на ее поверхность с растительным опадом (Иванова, 1952; Канев, 2001; Хабибуллина, 2009). Эти обстоятельства определяют наибольшее содержание низкомолекулярных органических кислот и наиболее сильных в том числе в жидкой фазе KCl-суспензий почв северной тайги (Шамрикова и др., 2013).

Элювиальные горизонты. В минеральных горизонтах доля сильнокислотных компонентов снижается до 1-2 %, что сравнимо с минеральными горизонтами торфянисто-подзолисто-глееватой и подзолистой почв центральной части России (Федорковский и др., 2005). Высокая корреляция обменной кислотности и активности протонов в KCl-вытяжках связана с единством источников кислотности (ионами алюминия) обоих показателей. Обменная кислотность определяется титрованием ионов алюминия до образования частицы $Al(OH)_4^-$. Активность протонов, измеряемых в KCl-вытяжке, является результатом протолиза тех же ионов Al^{3+}.

В элювиальных горизонтах наиболее высокие коэффициенты корреляции между обменной кислотностью и активностью протонов ($r \approx 0.7$) отмечены в дерново-подзолистых и типичных подзолистых почвах. Значения тангенса угла наклона на порядок выше по сравнению с этим показателем в уравнениях, рассчитанных для органогенных горизонтов. Это свидетельствует о существенном снижении доли сильнокислотных компонентов в общей титруемой кислотности. В глееподзолистых почвах коэффициент корреляции снижается до 0.52, что можно объяснить бóльшим участием органических кислот в формировании обменной кислотности. При этом в глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почвах корреляция между экспериментально определенной обменной кислотностью и активностью протонов в KCl-вытяжках значительно менее тесная, чем в дерново-подзолистых и типичных подзолистых почвах (Приложение 8). Отсутствие достоверной корреляции между этими показателями кислотности в глеевых горизонтах тундровых поверхностно-глеевых почв

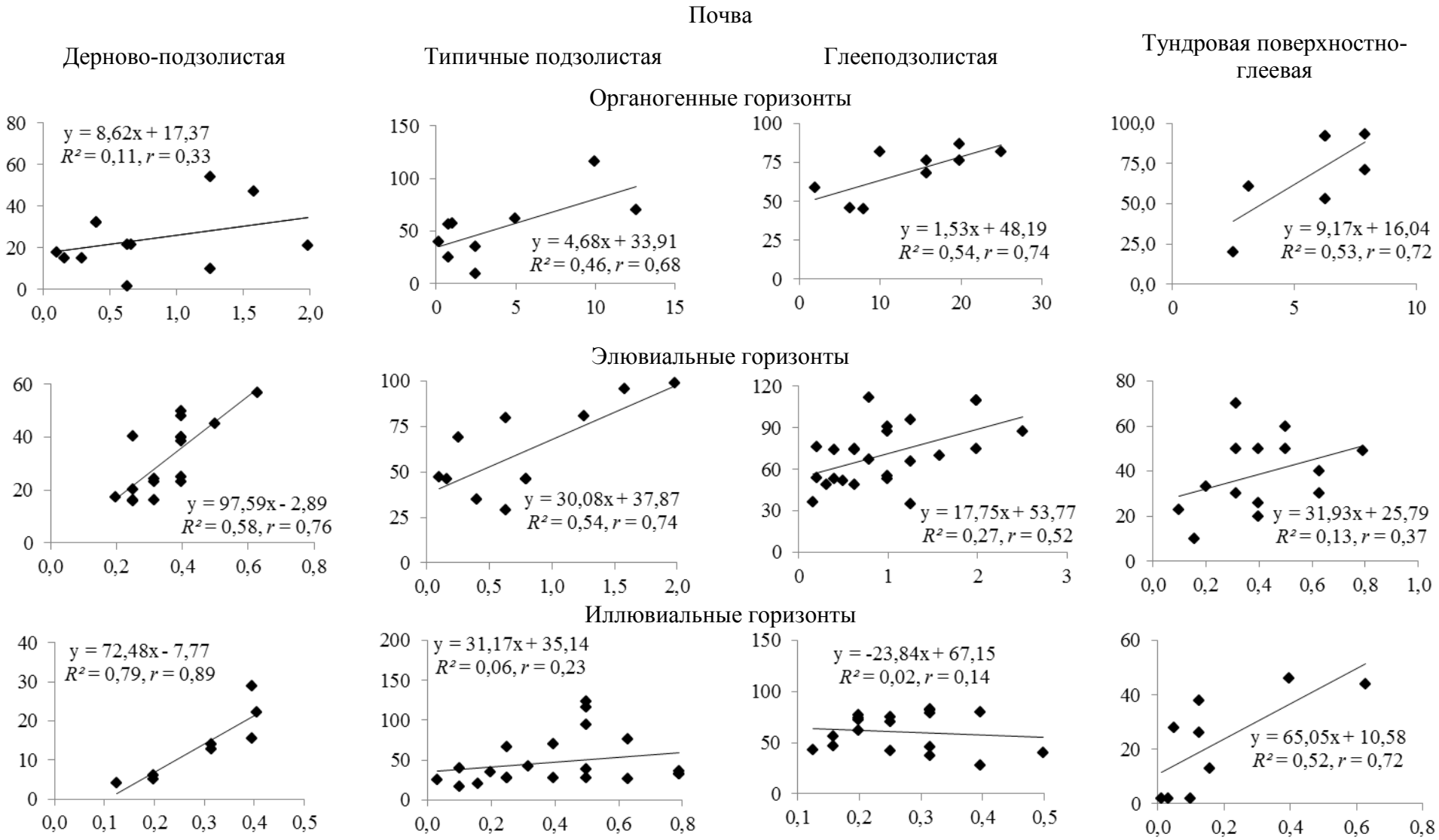


Рисунок 5.5 – Взаимосвязи между активностью H^+ в KCl-суспензиях, рассчитанной по pH_{KCl} (ммоль/кг, *ось абсцисс*) и обменной кислотностью (ммоль/кг, *ось ординат*)

может объясняться участием соединений железа в формировании обменной кислотности, концентрация которых как в растворе, так и в обменной форме может существенно варьировать по сезонам года и годам наблюдений. Возможно, что в тундровых поверхностно-глеевых почвах присутствует большее количество Fe^{2+}-органических комплексных соединений. В этом случае вероятны две причины отсутствия корреляции: во-первых, образование H^+ при переходе Fe^{2+} в Fe^{3+} в процессе титрования, во-вторых, расходование части H^+ на протонирование лигандов исходных Fe^{2+}-органических комплексов. Однако высказанная гипотеза требует дополнительных исследований.

Иллювиальные горизонты. В иллювиальных горизонтах значимая прямолинейная корреляция между обменной кислотностью и активностью протонов в KCl-вытяжках наблюдается только в дерново-подзолистых почвах (r = 0.89), что также объясняется единством источника кислотности при определении обоих показателей. В иллювиальных горизонтах остальных почв связь практически отсутствует из-за слабого их преобразования процессами почвообразования. Возможно, дерново-подзолистые почвы характеризуется более благоприятным термическим режимом – прогреваются большей степени и на большую глубину по сравнению с остальными изучаемыми почвами (Канев, 2001), что может способствовать проработке более мощной толщи породы процессами почвообразования.

Взаимосвязь между обменной и гидролитической кислотностью

Факторы, определяющие соотношение между обменной и гидролитической кислотностью почв представлены в разделе 1.1.

Органогенные горизонты. В органогенных горизонтах доля обменной кислотности от гидролитической не превышает 15 %. Для всей совокупности органогенных горизонтов прямая линейная связь между гидролитической и обменной кислотностью в почвах таежной зоны тесная (r = 0.72, рисунок 5.6). Наиболее высокая корреляция между этими показателями наблюдается в глееподзолистых почвах, несколько ниже – в типичных подзолистых и дерново-подзолистых почвах. Наименьшая связь между гидролитической и обменной кислотнстью – в тундровых поверхностно-глеевых почвах (r = 0.57), возможно, связана с участием соединений железа в формировании кислотности и развитием восстановительных процессов, которые сопровождаются поглощением H^+.

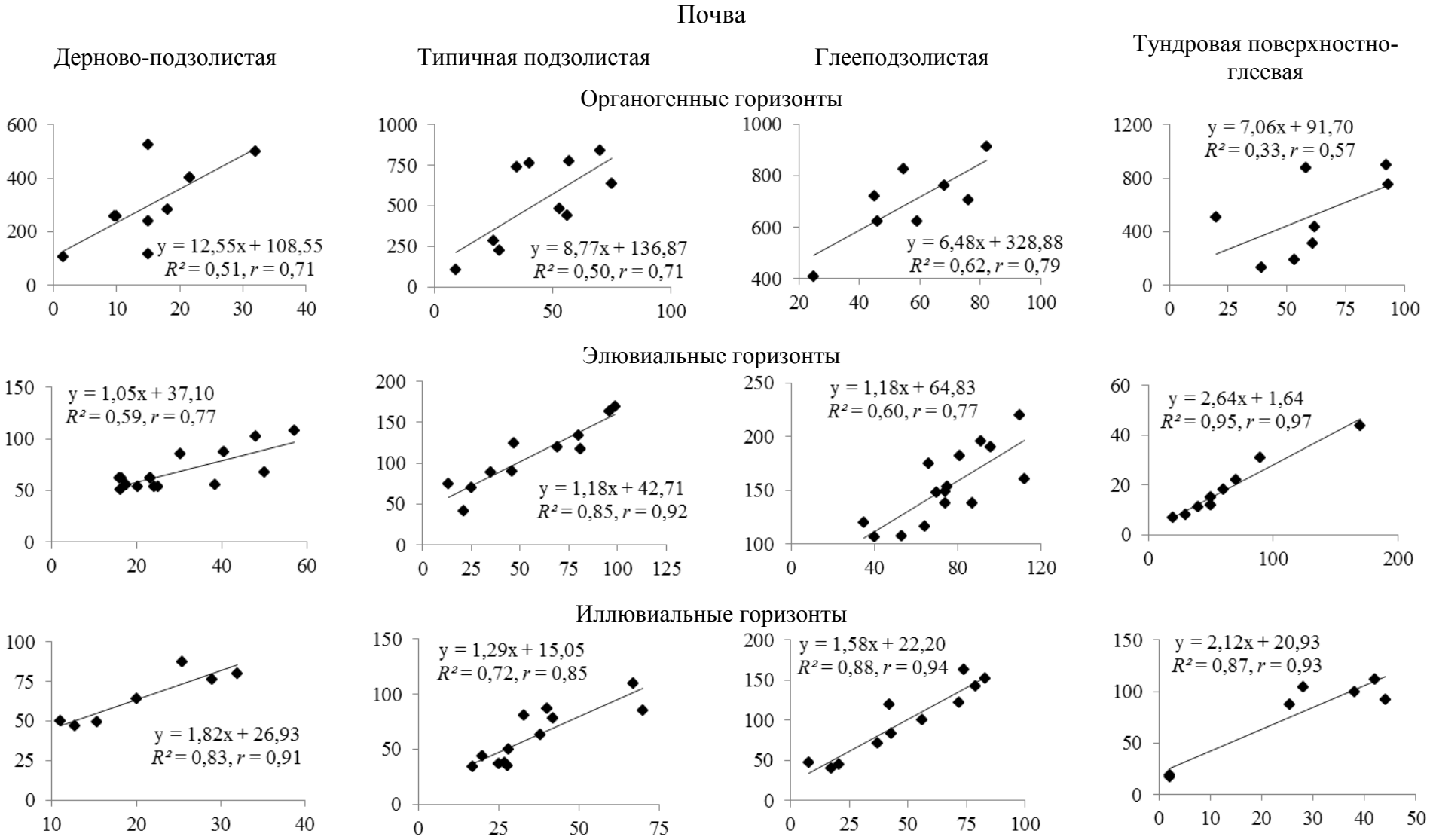


Рисунок 5.6 – Взаимосвязь между обменной (ммоль/кг, *ось абсцисс*) и гидролитической (ммоль/кг, *ось ординат*) кислотностью почв

Значения pH_{KCl} в ряду почв $П_д$ – П – $П^г$ от 4.46 в дерново-подзолистых снижается к 3.47 в глееподзолистых почвах, что увеличивает степень диссоциации Al- и Fe-органических комплексных соединений. По этой причине почти втрое в указанном ряду возрастает обменная кислотность. Гидролитическая кислотность растет несущественно. В результате соотношение гидролитической и обменной кислотности, т.е. тангенс угла наклона в уравнениях линейных регрессий, уменьшается. От дерново-подзолистых к глееподзолистым почвам почти втрое увеличивается значение свободного члена. Свободный член математически соответствует условию, когда обменная кислотность равна нулю, его можно условно считать величиной, соответствующей количеству H^+ на зависимых от pH обменных позициях, т.е. на функциональных группах органических кислот. Эти H^+ титруются в интервале от pH_{KCl} до 8.2. Поскольку количество таких H^+ увеличивается в данном ряду, свободный член в уравнениях регрессии тоже возрастает. Соотношение гидролитической и обменной кислотности (тангенс угла наклона) в регрессионном уравнении для тундровых поверхностно-глеевых почв равен таковому для глееподзолистых. Однако свободный член втрое – меньше, вероятно, за счет более низкого содержания H^+ на зависимых от pH позициях (Приложение 9). В почвах тундровой зоны на природу потенциальной кислотности, а соответственно и параметры уравнения линейной регрессии могут оказывать влияние соединения Fe^{3+}, что, вероятно, определяет близость тангенса угла наклона для глееподзолистых и тундровых поверхностно-глеевых почв.

Элювиальные горизонты. В минеральных горизонтах доля обменной кислотности в гидролитической составляет 30-50 %. В элювиальных горизонтах выявлена прямая линейная корреляция между гидролитической и обменной кислотностью (r = 0.77-0.97). Тангенс угла наклона близок к единице, а свободный член значительно ниже такового в уравнениях, рассчитанных для органогенных горизонтов. Следовательно, в элювиальной толще возрастает количество H^+, вытесняемых с зависимых от pH позиций. В тундровых поверхностно-глеевых почвах свободный член в уравнении регрессии практически отсутствует, что, возможно, связано с влиянием восстановительных процессов на показатели кислотности этих почв.

Иллювиальные горизонты. В иллювиальных горизонтах почв прямая линейная корреляция между гидролитической и обменной кислотностью еще более высокая (Приложение 9), чем в элювиальных (r = 0.85-0.94). Свободные члены в линейных

уравнениях регрессий существенно ниже, чем в элювиальных горизонтах, но численно близки для всех почв.

Выявленные закономерности можно объяснить, наличием единого носителя кислотности – глинистых минералов. Значения тангенса угла наклона, незначительно превышающие единицу, свидетельствуют о том, что существенную часть гидролитической составляет обменная кислотность. Значения pH_{H2O} в горизонтах B2 почв варьируют в пределах 4.72-5.28, т.е. в форме ионов $Al(OH)_2^+$, а в глееподзолистых почвах – также $Al(OH)^{2+}$. Указанные компоненты находятся на поверхности и вмежпакетных пространствах глинистых минералов и должны переходить в KCl и в NaOAc-вытяжки, причем в первую в большей степени, поскольку K^+ по сравнению с Na^+ является более сильным вытеснителем (Авдонькин, 2005). Несмотря на это, гидролитическая кислотность выше обменной, тангенс угла наклона в уравнениях больше единицы, свободный член имеет знак (+). Превышение гидролитической кислотности над обменной обеспечивается кислотными компонентами, которые находятся на зависимых от pH позициях, поэтому переходят в большей степени в вытяжку NaOAc, по сравнению с KCl.

В горизонтах, лишенных органического вещества, такими компонентами являются H^+ гидроксо-групп, находящихся на поверхности частиц гидроксидов Fe и на боковых сколах слоистых глинистых силикатов. Значения pH точки нулевого заряда для гетита и ферригидрита равно 8-9 (Hiemstra et al., 2009; Толпешта, Соколова, 2009), pH NaOAc-вытяжки ниже этих значений, поэтому гидроксо-группы гидроксидов Fe протонированы и не принимают участие в формировании гидролитической кислотности. Вероятно, превышение гидролитической кислотности над обменной обеспечивается реакцией депротонирования силанольных групп на базальных гранях и алюминольных групп на боковых сколах слоистых глинистых минералов. Эти реакции для каолинита осуществляются при значении pH > 5.5 (Huertas et al., 1998; Terte et al., 2006).

Учитывая, что горизонты B2 во всех исследованных почвах слабо преобразованы процессами почвообразования, можно заключить: высокая прямая линейная корреляция между гидролитической и обменной кислотностью есть свойство, прежде всего, почвообразующей породы. Именно поэтому параметры уравнений линейных регрессий оказались весьма близкими в генетически разных и географически разобщенных почвах.

Следует отметить, что закономерности, установленные при оценке взаимозависимостей между показателями кислотности, подтверждаются результатами количественного анализа источников кислотности. В этой связи как параметры уравнений линейных парных регрессий (y = a + b·x – свободный член “a” и угловой коэффициент “b”), так и теснота связи можно считать диагностическими в понимании природы кислотности почв.

Таким образом, составлена база данных, полученных за последние шестьдесят лет, по кислотно-основному состоянию таежных и тундровых автоморфных суглинистых почв и проведена обработка с использованием одномерной и многомерной статистики. Значения коэффициентов вариации pH водной и солевой вытяжек в среднем составляют 8 %, обменной, гидролитической кислотности и насыщенности по почвам и горизонтам – в пределах 10-50 %. Для всех показателей, кроме обменной кислотности, максимальное варьирование наблюдается в верхних горизонтах в связи влиянием биоты, включая микробиоту и корни высших растений. Максимальное варьирование обменной кислотности в большинстве почв свойственно горизонтам B – предположительно вследствие неравномерного выщелачивания карбонатов из покровного суглинка на предыдущих стадиях развития почвенных профилей. Методом кластерного анализа наибольшие различия кислотно-основного состояния почв выявлены между группами органогенных горизонтов, элювиальных горизонтов и горизонтами B. Между отдельными подтипами подзолистых почв максимальные отличия наблюдаются в органогенных, в меньшей степени в элювиальных горизонтах; горизонты B различных почв таежной и тундровой зон по этим признакам достоверно не различаются.

В подзолистой зоне в органогенных горизонтах почв от дерново-подзолистых к глееподзолистым значимо снижаются значения $pH_{H2O(KCl)}$, насыщенность основаниями и повышается потенциальная кислотность почв. Это связано со спецификой образования низкомолекулярных кислот, участием в кислотно-основных равновесиях ионов Fe^{3+}, а также с особенностями биологического круговорота Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+}, участвующих в нейтрализации кислотных компонентов. Аналогичная закономерность, но выраженная в меньшей степени, свойственна элювиальным горизонтам. Анализ разных видов потенциальной кислотности органогенных горизонтов почв выявил влияние широтной зональности на природу органических соединений, ее обуславливающих. Органогенные

горизонты дерново-подзолистых почв характеризуются минимальным количеством как слабо-, так и сильнокислотных обменных компонентов. Органогенные горизонты северной тайги и тундры не различаются по содержанию источников потенциальной кислотности разной силы. Подстилки средней тайги занимают промежуточное положение: количество сильнокислотных обменных компонентов соизмеримо с южной тайгой, слабокислотных центров – с северной тайгой и тундрой.

Рассчитаны парные коэффициенты корреляции между показателями кислотности для основных генетических горизонтов автоморфных таежных и тундровых суглинистых почв. Между pH_{H2O} и pH_{KCl} в органогенных и элювиальных горизонтах для каждой из почв выявлена достоверная прямая линейная корреляция. Теснота связи снижается при переходе от менее кислых дерново-подзолистых почв к более кислым почвам других таксонов, поскольку в условиях сильнокислой реакции в KCl-вытяжках дополнительно растворяется Al^{3+} – в органогенных горизонтах из комплексных соединений, в элювиальных – из прослоек гидроксида Al в почвенных хлоритах. В горизонтах В корреляция отсутствует из-за слабой проработанности материала процессами почвообразования.

Достоверная линейная связь между обменной кислотностью и активностью протонов в KCl-вытяжке, рассчитанной на единицу массы, отсутствует в органогенных горизонтах дерново-подзолистых почв, но выявляется в органогенных горизонтах остальных почв в связи с наличием в них наиболее сильных органических кислот в KCl-вытяжках. В элювиальных горизонтах высокие коэффициенты корреляции между этими показателями во всех почвах таежной зоны объясняются единством источника и состава кислотных компонентов, представленных аква- и аква-гидроксокомплексами Al^{3+}. В горизонтах В значимая корреляция выявлена в дерново-подзолистых почвах и не обнаружена в почвах средней и северной тайги в связи с меньшей проработанностью процессами почвообразования. Повышение значений углового коэффициента в уравнениях зависимостей как по группам горизонтов в пределах таежной зоны, так и при переходе от органогенных горизонтов к элювиальным, свидетельствует о снижении доли сильнокислотных соединений в общей титруемой кислотности. Рост свободного члена указывает на увеличение содержания менее сильных обменных компонентов.

Связь между обменной и гидролитической кислотностью в подзолистых почвах характеризуется высокими коэффициентами корреляции вследствие единого источника

кислотности. В органогенных горизонтах – H^+ и, возможно, Al^{3+}, находящихся на функциональных группах органических кислот, в минеральных – гидроксокомплексов Al^{3+}, находящихся на поверхности и в межпакетных промежутках глинистых минералов. В органогенных горизонтах таежных почв с юга на север в уравнениях регрессий втрое увеличивается значение свободного члена, условно характеризующего необменную кислотность. В этом же ряду снижается угловой коэффициент, что свидетельствует о непропорциональном повышении разных видов потенциальной кислотности в зональном аспекте: темпы роста обменной существенно выше по сравнению с гидролитической. В минеральных горизонтах значения углового коэффициента, лишь незначительно превышающие единицу, показывают близость $H_{гид}$ и $H_{об}$. Параметры уравнений регрессий иллювиальных горизонтов сходны в генетически разных и географически разобщенных почвах.

Параметры уравнений линейных парных регрессий, а также теснота связей между показателями кислотно-основного состояния почв являются диагностическими в понимании природы кислотности почв.

Методом кластерного анализа показано, что наибольшие различия в кислотных свойствах, как и наличие (выраженность) взаимосвязей между этими свойствами ограничиваются преимущественно органогенными и элювиальными горизонтами – зоной наиболее активного влагообмена, миграции водорастворимых кислот, массового распределения корней растений и скопления микробиоты. Отсутствие варьирования кислотных характеристик и связей между ними в иллювиальных горизонтах определяется незначительной их трансформацией этих горизонтов почвенными процессами, что проявляется в отсутствии или пониженном содержании компонентов, являющихся прямыми продуктами почвообразования – органических и Al-, Fe-органических соединений, а также минералов группы почвенных хлоритов.

ГЛАВА 6. ИДЕНТИФИКАЦИЯ БУФЕРНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ХОДЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРАМИ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ (МОДЕЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЫТ)

6.1. Органогенные горизонты

Интерпретация результатов, полученных методом непрерывного потенциометрического титрования водных суспензий для такой многофазной гетерогенной системы, как почва, обычно требует проведения специальных исследований, в которых в ходе непрерывного потенциометрического титрования контролируется изменение состава твердой и жидкой фаз почв (Шамрикова и др., 2002). Поэтому для изучения природы быстро протекающих буферных реакций, происходящих в процессе НПТ при взаимодействии почвы с кислотой и основанием в разных диапазонах значений pH, был проведён модельный лабораторный эксперимент по методике, описанной в главе 2. Объектами исследования были образцы А0, А2 и В2 типичной подзолистой, О1 и О2 торфянисто-подзолисто-глееватой, отобранные в 1998 г. Физико-химические свойства изучаемых образцов и их изменение в процессе титрования представлены в таблицах 6.1-6.5.

Титрование раствором кислоты

Горизонт А0 типичной подзолистой почвы. В горизонте А0 повторное измерение pH_{H2O} и pH_{KCl} после титрования раствором кислоты показало, что по сравнению с аналогичными характеристиками исходной почвы эти значения снизились на 0.31 и 0.75 ед. pH (рисунок 6.1).

При титровании горизонта от pH начальной точки титрования до 3 общее количество поглощенных протонов составило 168 ммоль/кг, что сопровождалось переходом в раствор катионов в количестве 117 ммоль/кг (70 % от количества поглощенных протонов). Среди перешедших в раствор катионов резко преобладает Ca^{2+} (80 % от суммы), в меньших количествах содержатся (в убывающем порядке) Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+} и K^{+} (таблица 6.1).

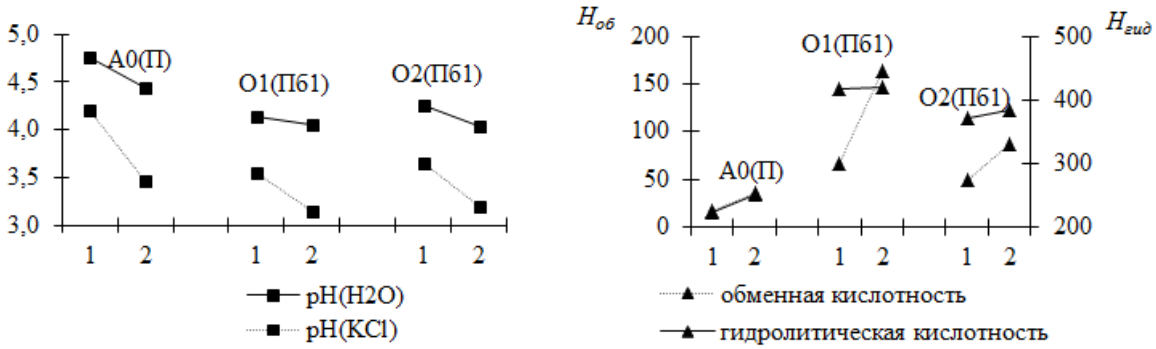


Рисунок 6.1 – Показатели кислотности образцов почв: 1 – исходный образец, 2 – образец, обработанный кислотой

При этом убыль обменных Mg^{2+} и K^{+} из почвенного поглощающего комплекса приблизительно эквивалентна увеличению содержания их в растворе, а снижение содержания обменных Ca^{2+} и Mn^{2+} примерно в 1.5 раза меньше увеличения их количества в растворе. Это сопоставление позволяет заключить, что в процессе титрования кислотой ионы кальция и марганца переходят в раствор не только из обменных форм, но и из других соединений. Такими соединениями для марганца являются, вероятно, органо-минеральные комплексы (Орлов, 1992), для кальция – его оксалаты, содержание которых в органогенных горизонтах лесных почв может достигать 80 г/м^2 , а растворимость возрастает в кислой среде (Cromack, 1979).

В процессе непрерывного потенциометрического титрования в раствор переходит только 25-30 % от исходного количества обменных катионов (рисунок 6.2), что связано с кратковременностью взаимодействия почвы с титрантом. Кроме того, по мере вытеснения из почвенного поглощающего комплекса протоном обменных катионов последние остаются на все более и более селективных к ним обменных позициям, с которых они уже не вытесняются протоном в условиях эксперимента. Не исключена также возможность и вторичных реакций катионного обмена, когда перешедшие в раствор катионы (за счет растворения солей оснований с органическими анионами и диссоциации Al-органических и Mn-органических комплексов) начинают вытеснять протон с обменных позиций, что подтверждается косвенно (Wiklander, Anderson, 1972; Wiklander, 1975).

Таблица 6.1 – Изменение состава твердой и жидкой фаз водной суспензии горизонта А0 типичной подзолистой почвы

Показатели				Интервалы значений pH					
				3-НТТ	НТТ[1)]	НТТ-6	6-8	8-10	Σ[2)] НТТ-10
жидкая фаза	$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг	Ca^{2+}		+93	13	-9	+4	+4	-1
		Mg^{2+}		+11	5	-3	0	+2	-1
		K^{+}		+1	11	-4	-2	-3	-9
		Mn^{2+}		+7	1	-1	+1	0	0
		$Fe^{3+/2+}$		0	0	+1	0	+1	+2
		Al^{3+}		+5	4	+7	-2	+1	+6
		Σ		+117	34	-8	+5	+8	+4
	$\acute{\omega}$, ‰	$C_{ВОС}$		–	3.16	+1.06	+0.91	+5.17	+7.14
твердая фаза	–	pH_{H2O}		4.44	4.75	6.14	6.76	8.10	–
		pH_{KCl}		3.46	4.21	4.66	5.39	6.84	–
	$\acute{\omega}$, ‰	$C_{общ}$[3)]		+46.70	169.50	+6.30	-17.80	-20.30	-31.80
		$C_{ВОС}$[4)]		–	1.18	+0.64	+1.15	+1.90	+3.69
	$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг	обменные катионы	Ca^{2+}	-68	263	+10	-11	-27	-28
			Mg^{2+}	-13	52	+3	-2	+1	+2
			K^{+}	-2	6	+2	+4	+6	+12
			Mn^{2+}	-3	27	-9	-4	-9	-22
			Al^{3+}	+10	14	-5	-5	-2	-12
			H^{+}	+9	3	-1	0	0	-1
			$H^{+}+Al^{3+}$	+19	17	-6	-5	-2	-13
		гидролитическая кислотность		+28	222	-17	-54	-128	-199
		вытяжка Тамма	$Fe^{3+/2+}$	-1	5	-3	-2	-1	-5
			Al^{3+}	-13	14	-3	-5	-6	-14
поглощено H^{+}/OH^{-}, ммоль/кг				+168	–	+103(23)	+139(31)	+201(46)	+443

Примечание. Здесь и далее [1)] начальная точка титрования, [2)] знак суммы, в скобках – % буферности данного интервала значений pH от общей буферности, [3)] массовая доля общего углерода органических соединения, [4)] углерод водорастворимых органических соединений.

В процессе титрования кислотой на 13 ммоль/кг уменьшается содержание оксалатно-растворимого Al^{3+}, на 19 ммоль/кг возрастает содержание обменных Al^{3+} и H^{+} и на 28 ммоль/кг увеличивается гидролитическая кислотность (рисунок 6.1). С учетом того, что в составе жидкой фазы концентрация Al^{3+} тоже возрастает, можно заключить, что под влиянием кислоты происходит диссоциация Al-органических соединений, часть Al^{3+} переходит в раствор, а часть – приобретает большую подвижность и становится обменной, т.е. способной переходить в KCl-вытяжку, чему способствует низкое значение pH вытяжки (3.46).

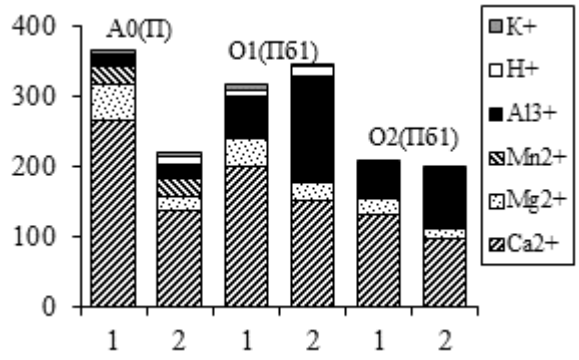


Рисунок 6.2 – Содержание катионов ($n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг) в почвенном поглощающем комплексе образцов почв: 1 – исходный образец, 2 – образец, обработанный кислотой

Убыль обменных катионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}) примерно вдвое превышает увеличение не только обменной, но и гидролитической кислотности. Этот факт можно объяснить совместным влиянием двух факторов. Во-первых, Ca^{2+}, который условно считается обменным, мог переходить в NH_4Cl-вытяжку не только с обменных позиций, но и за счет растворения оксалатов кальция. Поскольку количество оксалатов Ca^{2+} в твердой фазе, как уже упоминалось выше, в процессе непрерывного потенциометрического титрования кислотой снижается, наблюдается уменьшение количества Ca^{2+}, переходящего в эту вытяжку.

Во-вторых, часть протонов, войдя в почвенный поглощающий комплекс, могла закрепиться в нем необменно, т.е. не вытесняться впоследствии K^{+} из раствора KCl, или Na^{+} при обработке NaOAc. Это предположение косвенно подтверждается тем, что количество поглощенных протонов существенно превышает сумму перешедших в раствор катионов, даже если к ней добавить увеличение гидролитической кислотности. Исследования, выполненные методом pK-спектроскопии (Лодыгин, Шамрикова, 1999; Bergelin, 2000), подтвердили, что в составе фульвокислот и неспецифических органических кислот, выделенных из подзолистых почв, присутствуют функциональные группы со значениями pK_a ниже pH НТТ горизонта А0, которые должны протонироваться в процессе титрования этого горизонта кислотой. Количество поглощенных протонов и изменения в составе твердой и жидкой фазы водной суспензии, которые произошли в процессе титрования кислотой горизонта А0 типичной подзолистой почвы, в целом близки соответствующим результатам, полученным С.Е. Ивановой (1999) для органогенного горизонта F подзолистой почвы.

Увеличение содержания углерода органических соединений в составе твердой фазы, после окончания титрования составило около 5 % массы, возможно, что это накопление относительно и связано с преимущественным переходом в раствор других компонентов на фоне снижения подвижности органического вещества при подкислении (Bitton, Boylan, l985; Rampazzo, Winteried, 1992; Макаров, Недбаев, 1994; Кислотные осадки ..., 1999).

Подгоризонт О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы исходно имеют более кислую реакцию, чем А0(П) (рисунок 6.1), что можно объяснить совместным влиянием нескольких факторов. Во-первых, при затрудненном дренаже продуцируются значительные количества более сильных кислот (глава 3). Во-вторых, растительный опад и моховой очес на участках с застоем влаги менее богат катионами (Фролова, 1968) и, наконец, в периодически переувлажненных почвах определенную роль в образовании протонов может играть реакция гидролиза ионов Fe (Brinkman, 1970; Espiau, Pedro, 1986).

Значения pH_{H2O} и pH_{KCl} в процессе титрования кислотой снижаются, но в меньшей степени, чем в горизонте А0(П). Эта закономерность – менее выраженное снижение pH в более кислых почвах по сравнению с менее кислыми при равных кислотных нагрузках – хорошо известна (Falkengren-Grerup, 1987; Ulrich et al.., 1991 и др.). Она обычно объясняется тем, что более кислые почвы, даже при значительных кислотных нагрузках остаются в пределах той же самой алюминиевой буферной зоны, в то время как менее кислые почвы переходят из катионно-обменной буферной зоны в алюминиевую, что сопровождается снижением pH.

В горизонте О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы (таблица 6.2) в целом наблюдается ряд общих черт с горизонтом А0 типичной подзолистой почвы в изменении состава твердой и жидкой фаз водной суспензии в процессе титрования кислотой. Основные отличия между этими горизонтами заключаются в следующем: подгоризонт О1 характеризуется несколько более высоким значением буферности (189 по сравнению с 169 ммоль/кг в горизонте А0); при титровании подгоризонта О1 в раствор переходит больше Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+}, (несмотря на более низкое их содержание в исходном образце) и меньше Mn^{2+} и Al^{3+}, а в составе твердой фазы в большей степени увеличивается обменная кислотность, обусловленная прежде всего Al^{3+} (рисунок 6.1, 6.2). Эти отличия объясняются большим содержанием общего углерода органических

соединений в подгоризонте О1 (39.2 % по сравнению с 17.0 % в горизонте А0) и более кислой реакцией (в этом горизонте 4.14 против 4.75 в горизонте А0). Последнее обстоятельство приводит к большей подвижности Al^{3+} в О1. В исходном образце горизонта А0 типичной подзолистой почвы содержание Mn^{2+}, переходящего в NH_4Cl-вытяжку, более, чем в 5 раз превышает таковое в горизонте О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы, что, возможно, связано с особенностями зольного состава растительности.

Таблица 6.2 – Изменение состава твердой и жидкой фаз водной суспензии подгоризонта О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы

Показатели				Интервалы значений pH					
				3-НТТ	НТТ	НТТ-6	6-8	8-10	∑ НТТ-10
жидкая фаза	$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг	Ca^{2+}		+103	4	+1	+1	+2	+4
		Mg^{2+}		+24	2	0	0	+1	+1
		K^{+}		+4	5	-3	-1	+2	-2
		Mn^{2+}		+1	0	0	0	0	0
		$Fe^{3+/2+}$		+1	1	0	+2	0	+2
		Al^{3+}		+1	6	+5	+2	+1	+8
		∑		134	18	+3	+3	+8	+14
	$\acute{\omega}$, ‰	$C_{ВОС}$		–	2.57	+0.90	+1.46	+5.52	+7.78
твердая фаза	–	pH_{H2O}		4.05	4.14	5.80	6.79	7.87	–
		pH_{KCl}		3.14	3.54	4.14	5.15	6.54	–
	$\acute{\omega}$, ‰	$C_{общ}$		+28.40	392.20	+26.10	-7.60	-11.90	+6.60
		$C_{ВОС}$		–	1.09	+0.81	+1.57	+3.90	+6.28
	$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг	обменные катионы	Ca^{2+}	-49	197	+14	-17	-21	-24
			Mg^{2+}	-12	40	+3	-1	-3	-1
			K^{+}	-4	7	+7	+4	+1	+12
			Mn^{2+}	-2	5	0	-1	-3	-4
			Al^{3+}	+91	57	-35	-9	-8	-52
			H^{+}	+6	9	-5	-1	-1	-7
			$H^{+}+Al^{3+}$	+97	66	-40	-10	-9	-59
		гидролитическая кислотность		+4	416	-61	-111	-162	-334
		вытяжка Тамма	$Fe^{3+/2+}$	-5	42	0	-3	-8	-11
			Al^{3+}	-25	72	-36	-11	-9	-56
поглощено H^{+}/OH^{-}, ммоль/кг				+189	–	+135(25)	+192(35)	+220(40)	+547

Выше уже указывалось, что из подгоризонта О1 в процессе титрования в раствор переходит больше Ca^{2+} и Mg^{2+}, чем из горизонта А0, несмотря на то, что в исходном образце последнего содержание этих элементов существенно выше как в водорастворимой, так и в обменной формах. Вероятно, с увеличением уровня

гидроморфизма ослабляется энергия связи ионов щелочноземельных металлов с твердой фазой почвы. Указанная закономерность, возможно, объясняется особенностями состава растительных остатков, а также большей степенью гумифицированности органического вещества в горизонте А0, обеспечивающей более высокое содержание функциональных групп гуминовых и фульвокислот, прочно связывающих щелочноземельные катионы.

Сравнительный анализ данных таблиц 6.1 и 6.2 показывает, что в горизонте А0 обменная кислотность после титрования кислотой обеспечивается в равной степени H^+ и Al^{3+}, в то время как в О1 наблюдается резкое преобладание Al^{3+}, что согласуется с данными Э.А. Гришиной и Т.А. Барановой (1990). Это явление можно объяснить тем, что в горизонте О1 после окончания титрования кислотой значения pH солевой вытяжки устанавливаются на более низком уровне, чем в горизонте А0 (3.14 по сравнению с 3.46), что приводит к более полной диссоциации Al-органических комплексных соединений в KCl-вытяжке с последующим протонированием органических лигандов и соответственному уменьшению содержания Al^{3+} в оксалатной вытяжке. Вновь возникает вопрос о корректности отнесения алюминия в KCl-вытяжке к обменным форме.

Подгоризонт О2 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы. При переходе от подгоризонта О1 к О2 в исходном образце в полтора раза снижается содержание органического вещества – от 39.2 до 26.4 % и примерно в такой же пропорции снижается количество протонов, поглощенных в процессе непрерывного потенциометрического титрования кислотой – от 189 до 112 ммоль/кг (таблица 6.3). Соответственно уменьшаются количество переходящих в раствор катионов, убыль обменных катионов из почвенного поглощающего комплекса и прибавка в величине обменной кислотности (рисунок 6.2). Ионы марганца в подгоризонте О2 не принимает участия в буферных реакциях.

При анализе данных, приведенных в таблицах 6.1-6.3, обращают на себя внимание различия между исследованными органогенными горизонтами в соотношении прибавок обменной и гидролитической кислотности в результате титрования кислотой: в горизонтах А0 и О2 эти прибавки вполне соизмеримы друг с другом, в то время как в О1 увеличение гидролитической кислотности примерно на полтора порядка меньше увеличения обменной (рисунок 6.1). Это различие можно объяснить тем, что подгоризонт О1 характеризуется наиболее низким значением pH солевой вытяжки, при

котором, как уже указывалось, происходит более полная диссоциация Al-органических комплексов, что приводит к увеличению количества Al^{3+}, определяемого как обменный.

Таблица 6.3 – Изменение состава твердой и жидкой фаз водной суспензии подгоризонта О2 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы

Показатели				Интервалы значений pH					
				3-НТТ	НТТ	НТТ-6	6-8	8-10	∑ НТТ-10
жидкая фаза	$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг	Ca^{2+}		+46	2	-2	+4	+2	+4
		Mg^{2+}		+9	0	0	+1	-1	0
		K^{+}		+2	2	-1	0	+2	+1
		Mn^{2+}		0	0	0	0	+1	+1
		$Fe^{3+/2+}$		+1	0	+1	+5	+3	+9
		Al^{3+}		+2	2	+4	-3	+2	+3
		∑		+67	6	+2	+7	+9	+18
	$\acute{\omega}$, ‰	$C_{ВОС}$		–	1.62	+0.99	+1.27	+4.42	+6.68
твердая фаза		pH_{H2O}		4.03	4.25	6.22	6.50	7.56	–
		pH_{KCl}		3.20	3.65	4.05	4.46	5.74	–
	$\acute{\omega}$, ‰	$C_{общ}$		+66.50	264.30	+33.70	-11.20	-38.30	-15.80
		$C_{ВОС}$		–	0.85	+0.47	+0.44	+3.33	+4.24
	$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг	обменные катионы	Ca^{2+}	-34	128	+3	-3	-25	-25
			Mg^{2+}	-10	24	+1	+2	-5	-2
			K^{+}	-2	5	+1	-1	-4	-4
			Mn^{2+}	0	1	0	0	-1	-1
			Al^{3+}	+35	47	-28	-7	-6	-41
			H^{+}	+2	3	0	-1	-1	-2
			$H^{+}+Al^{3+}$	+37	50	-28	-8	-7	-43
		гидролитическая кислотность		+13	370	-21	-54	-144	-219
		вытяжка Тамма	$Fe^{3+/2+}$	-6	30	-3	-3	-6	-10
			Al^{3+}	-6	67	-10	-12	-4	-26
поглощено H^{+}/OH^{-}, ммоль/кг				+112	–	+61(15)	+108(26)	+243(60)	+412

Следовательно, органогенным горизонтам всех исследованных почв свойственны не только быстрые, но и медленные буферные реакции – об этом свидетельствует повышение pH твердой фазы системы после окончания титрования кислотой до pH 3.

Титрование раствором основания

Горизонты А0, О1, О2. Все органогенные горизонты имеют ряд общих закономерностей в изменении твердой и жидкой фаз водной суспензии в процессе титрования раствором основания. Важнейшая закономерность заключается в том, что общее количество OH^{-}-групп, поглощенное системой значительно больше, чем потеря каких-либо катионов из почвенного поглощающего комплекса или увеличение их

концентрации в растворе (таблицы 6.1-6.3). Это подтверждает вывод, сделанный ранее Т.А. Соколовой с соавторами (Соколова и др., 2001) о том, что основное количество OH^--групп в процессе титрования органогенных горизонтов затрачивается на депротонирование функциональных групп органических кислот. Количество таких групп и соответственно – способность органических веществ к нейтрализации оснований возрастает в процессе обработки NaOH за счет увеличения растворимости этих соединений и изменения конфигурационного состояния их молекул (Davis, Mott, 1981).

Известно, что в диапазоне pH до 7 титруются преимущественно карбоксильные группы, при pH 7-8 буферное действие связано с аминогруппами, свыше 8 – фенольными гидроксилами (Perdue, 1985; Hayes, 1991; Walker et al., 1990; Орлов, 1990 и др.). Препараты фульвокислот, выделенных из торфянисто-подзолисто-глееватой почвы, имеют функциональные группы со следующими значениями pK ионизации pK_{a1} = 2.9, pK_{a2} = 6.2 и pK_{a3} = 9.7 (Лодыгин, Шамрикова, 1999). Существует мнение (Bergelin et al., 2000), что максимум с pK_a = 4.1 на спектрах почвенных растворов, выделенных методов центрифугирования из органогенных горизонтов подзолов, связан с диссоциацией поверхностных карбоксильных групп гумусовых кислот, с pK_a = 5.4 – с освобождением протона при разрыве водородных связей в процессе дезинтеграции гумусовых кислот. Не вполне ясна природа максимума pK_a = 2.6. Идентифицированные в растворах из подзолов Скандинавии низкомолекулярные органические кислоты характеризуются константами ионизации 2.5-3.0, 3.5-4.5 и 5.5-6.0.

Помимо специфических гумусовых кислот и низкомолекулярных органических кислот в водных суспензиях органогенных горизонтов одним из существенных буферных компонентов является лигнин. По данным Л.Н. Фроловой (1968) в горизонте А0 типичной подзолистой почвы содержание лигнина составляет 61 %. Количество карбоксильных групп в неразложившемся лигнине составляет 800-1000 ммоль/кг (Орлов, 1990), феноловых компонентов – до 120 ммоль/кг в пересчете на конифериловый спирт (Kogel, 1986). Нами в данной почве обнаружено Содержание NH_2-групп, входящих в состав гумусовых кислот дерново-подзолистых почв, составляет около 0.8 ммоль на 1 г гумусовых кислот, в пересчете на почву – до 120 ммоль/кг почвы (Орлов, 1990). Раствором NaOH титруются также нерастворимые фенолы, содержание

которых в растительных тканях может достигать 36 ммоль/кг в пересчете на *p*-гидроксибензойную кислоту (Hartley, Buchan, 1979).

В исследованных органогенных горизонтах общее количество OH^--групп, поглощенных в процессе титрования до pH 10, составляет 412-547 ммоль/кг, причем около половины этой величины обеспечивается буферными реакциями в интервале pH 8-10 (таблицы 6.1-6.3). Близкие значения общей буферности и характер ее распределения по интервалам pH были получены ранее для горизонта F подзолистой почвы (Соколова и др., 2001). Сопоставляя эти значения с приведенными выше литературными данными по содержанию различных буферных компонентов, можно заключить, что находящиеся в составе горизонта A0 органические соединения могут обеспечить более высокие значения буферности, чем реально наблюдаемые, особенно в интервале pH от начальной точки титрования до 8. Эта закономерность связана, очевидно, с кратковременным взаимодействием образца с титрантом, при котором не все –COOH и NH_2-группы успевают депротонироваться в процессе титрования.

Вместе с тем, количество OH^--групп, поглощенных в интервале pH 8-10, примерно вдвое выше, чем потенциальная возможность к депротонированию фенольных соединений, содержание которых оценивалось по литературным данным. Указанное несоответствие, во-первых, может быть связано с отличиями объектов исследования по содержанию и составу органических веществ от рассмотренных в литературных источниках. Во-вторых, за счет кратковременного взаимодействия образца с титрантом реакция депротонирования карбоксильных групп продолжает осуществляться в диапазоне значений pH 8-10.

Титрование всех органогенных горизонтов основанием в интервале от pH начальной точки титрования до 6 привело к повышению pH и некоторому увеличению содержания общего углерода органических соединений (причина последнего явления пока не ясна и требует проведения дополнительных исследований), что имело своим результатом создание дополнительных обменных позиций. Поэтому при титровании до pH 6 произошло снижение концентрации Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^+ в растворе и в большинстве случаев эквивалентное повышение их количества в почвенном поглощающем комплексе; снизились также обменная и гидролитическая кислотность. Титрование в интервалах pH 6-8 и 8-10 сопровождалось уменьшением количества органического вещества в твердой фазе вследствие его растворения в условиях щелочной среды. При

этом наблюдалось резкая убыль обменного Ca^{2+} в почвенном поглощающем комплексе в процессе титрования и незначительное увеличение концентрации этого элемента в растворе. Аналогичное изменение наблюдается и в содержании обменных Al^{3+} и Mn^{2+} – их убыль из почвенного поглощающего комплекса больше, чем увеличение содержания в жидкой фазе. Содержание Mg^{2+} в растворе и в почвенном поглощающем комплексе в процессе титрования меняется незначительно, содержание K^{+} в растворе снижается, а в почвенном поглощающем комплексе – увеличивается. Полученные данные можно объяснить следующим образом. В процессе титрования основанием одновременно осуществляются вытеснение обменных Ca^{2+}, Mn^{2+} и Al^{3+} ионами натрия, растворение органического вещества и переход в раствор связанных с органическим веществом Ca^{2+}, Mn^{2+} и Al^{3+}. Последние после диссоциации комплексных соединений в условиях щелочной среды частично осаждаются из раствора в форме малорастворимых гидроксидов. В отношении Al^{3+} это положение подтверждается существенным снижением содержания оксалатно-растворимых соединений этого элемента. Ионы K^{+}, перешедшие в жидкую фазу вследствие растворения солей калия с анионами органических кислот, входят в почвенный поглощающий комплекс на вновь появившиеся за счет повышения pH обменные позиции.

Определенную роль в создании буферности к щелочи может играть также диссоциация Al- и Fe-органических соединений с образованием комплексов более высокой основности например, $Al(OH)L_2$, $Al(OH)_2L$ (Bloom, Mc. Bride, 1979; Hargrove, Thomas, 1982, 1984) и растворение осажденного гидроксида Al^{3+} с образованием частиц $Al(OH)_4^-$, $Fe(OH)^-_4$ (Орлов, 1992), причем Al-органические комплексные соединения по мере возрастания основности ионов Al^{3+} (при pH > 5.0) становятся более растворимыми (Ritchie, Posner, 1982). Таким образом, увеличение содержания Al^{3+} в растворе в интервале от значений pH начальной точки титрования до 6 связано, вероятно, с образованием и частичным переходом в раствор комплексов Al^{3+} более высокой основности.

В процессе титрования органогенных горизонтов основанием в интервале pH от НТТ до 6 заметно снижается обменная кислотность. В процессе дальнейшего титрования до pH 10 она продолжает снижаться, но уже в значительно меньшей степени. Эту закономерность можно объяснить тем, что уже при pH 6 все главные более

сильные кислотные компоненты, переходящие в KCl-вытяжку, оказываются нейтрализованными основанием.

Обратная закономерность наблюдается в отношении гидролитической кислотности, которая в процессе титрования основанием от pH начальной точки титрования до 10 прогрессивно снижается, причем наибольшее ее снижение приходится на интервал наиболее высоких значений pH – от 8 до 10. Эта закономерность связана с тем, что при более высоких значениях pH в диапазоне pH от 8 до 10 титруются гидроксильные группы фенольных соединений, которые растворяются в условиях щелочной реакции. По данным Хартли (Hartley, 1979) щелочью из органогенных горизонтов почв можно экстрагировать до 1-16, а из растительных тканей – до 500 млн$^{-1}$ (или мг/кг) фенолов, среди которых преобладают *p*-гидроксибензойная, протокатехиновая, транскумаровая кислоты. В результате твердая фаза почвы в процессе титрования основанием обедняется фенолами – одним из главных носителей гидролитической кислотности.

Суммарное снижение гидролитичской кислотности в интервале от pH начальной точки титрования до 10 во всех трех исследованных органогенных горизонтах эквивалентно примерно половине количества поглощенных гидроксильных групп. При этом в результате титрования основанием до pH 10 в горизонте A0 нейтрализованной оказывается ~ 90 %, а в подгоризонтах O1 и O2 – соответственно ~ 80 и ~ 60 % исходной гидролитической кислотности. Неполная нейтрализация гидролитической кислотности в процессе непрерывного потенциометрического титрования (несмотря на то, что титрования выполняем до pH 10, а значение pH NaOAc-вытяжки всегда < 8.2), связана с кратковременностью взаимодействия почвы с титрантом. Резкое снижение и обменной, и гидролитической кислотности в процессе титрования основанием органогенных горизонтов связаны не только с нейтрализацией кислотных компонентов, но и с частичным растворением в условиях щелочной реакции органического вещества – главного носителя этих компонентов.

Основное отличие между горизонтами A0 и O1 (таблицы 2.1, 6.1 и 6.2) при их титровании основанием заключается в том, что подгоризонт O1 обладает значительно большей буферностью к основанию – и общей, и по всем интервалам значений pH – вследствие более высокого содержания углерода органических соединений и исходно более кислой реакции и больших значений обменной и гидролитической кислотности.

На основании литературных данных можно также заключить, что при меньшей в целом степени гумификации органического вещества в О1 по сравнению с горизонтом А0 гумусовые кислоты в горизонте О1 характеризуются большим количеством алифатических фрагментов (Слобода, 1972; Орлов, 1992). При переходе от подгоризонта О1 к О2 общее количество поглощенных OH^--групп снижается от 547 до 412 ммоль/кг за счет снижения количества общего углерода органических соединений. Вместе с тем, в подгоризонте О2 по сравнению с горизонтом А0 наблюдается увеличение буферности в интервале значений pH 8-10, что можно объяснить увеличением числа функциональных групп, в том числе и фенольных гидроксилов в процессе гумификации (Stevenson, 1982).

Еще одно отличие между исследованными органогенными горизонтами заключается в поведении оксалатно-растворимых Fe и Al. В исходных образцах содержание этих соединений в подгоризонтах О1 и О2 в несколько раз выше, чем в горизонте А0. В результате титрования основанием до pH 10 в горизонте А0 в составе твердой фазы вообще не остается оксалатно-растворимых Al и Fe, а в подгоризонтах О1 и О2 эти соединения остаются в заметных количествах. Очевидно, в органогенных горизонтах более увлажненных почв оксалатно-растворимые соединения не только присутствуют в больших количествах, но и представлены более прочными комплексными соединениями с органическими лигандами.

6.2. Минеральные горизонты

Титрование раствором кислоты

Буферность к кислоте минеральных горизонтов примерно на порядок ниже буферности органогенных горизонтов (таблица 6.4).

Горизонт А2. Общее количество протонов, поглощенное в процессе титрования кислотой от pH НТТ до pH 3, подзолистого горизонта равно 15.8 ммоль/кг. Это значение близко ранее найденной величине буферности горизонта А2 палево-подзолистой почвы Центрального Лесного Заповедника (Соколова и др., 2001). В процессе титрования вытесняется менее 25 % обменного Ca^{2+}, около половины обменных Mg^{2+} и Mn^{2+} и 10 % обменного K^+, который удерживается на обменных позициях достаточно прочно. Последнее обстоятельство объясняется тем, что основная часть обменных позиций в минеральных горизонтах находится на глинистых минералах и является, поэтому более

селективной к ионам калия. Количество Ca^{2+}, перешедшего в раствор, приблизительно эквивалентно снижению его количества в почвенном поглощающем комплексе. Для Mg^{2+} и K^{+} такой эквивалентности не наблюдается; для выяснения причин этого явления требуются дополнительные исследования. На вытеснение обменных катионов расходуется менее половины всего количества поглощенных протонов. Неполное вытеснение обменных катионов связано, прежде всего, с кратковременным взаимодействием почвы с титрантом.

Таблица 6.4 – Изменение состава твердой и жидкой фаз в горизонтах A2 и B2 типичной подзолистой почвы

Показатели				Горизонты / интервалы pH			
				A2		B2	
				3-НТТ	НТТ	3-НТТ	НТТ
жидкая фаза	$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг	Al^{3+}		+6.2	0.5	+1.2	0.2
		Ca^{2+}		+5.2	1.2	+28.2	2.7
		Mg^{2+}		+0.1	0.4	+12.1	1.2
		K^{+}		+0.3	0.1	+0.6	0.1
		∑		+11.8	2.5	+42.1	4.2
твердая фаза	–	pH_{H2O}		–	4.34	–	4.81
		pH_{KCl}		–	3.78	–	3.80
	$\acute{\omega}$, ‰	$C_{общ}$		–	7.4	–	3.2
		$C_{ВОС}$		-0.12	0.26	-0.09	0.21
	$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг	обменные катионы	Ca^{2+}	-4.1	16.0	-24.7	137.6
			Mg^{2+}	-1.2	2.9	-10.9	46.2
			K^{+}	-0.1	1.3	-0.6	3.6
			Na^{+}	-0.2	0.6	-0.5	1.1
			Mn^{2+}	-0.2	0.5	-0.2	0.9
			Fe^{3+}	0	0	0	0
			Al^{3+}	+0.6	32.2	+2.6	16.9
			H^{+}	+0.2	0.3	+0.7	0.2
			$Al^{3+}+H^{+}$	+0.8	32.5	+3.3	17.1
		гидролитическая кислотность		+0.9	19.1	+0.6	19.5
		вытяжка Тамма	Al^{3+}	-2.8	78.5	-3.2	117.8
			$Fe^{3+/2+}$	-0.5	12.5	-0.2	37.6
поглощено H^{+}, ммоль/кг				+15.8	–	+45.3	–

Около половины общей буферности к кислоте обеспечивается переходом в раствор Al^{3+}, что подтверждает результаты для палево-подзолистой почвы (Соколова и др., 2001). При этом в процессе титрования кислотой до pH 3 в твердой фазе содержание обменного Al^{3+} несколько возрастает, а оксалатно-растворимого – уменьшается. Снижение содержания Al^{3+}, растворимого в вытяжке Тамма, примерно вдвое ниже

увеличения его содержания в растворе. Основываясь на этих экспериментальных данных и анализе литературы (Schwertmann et al., 1987; Brown, 1987; Ulrich et al., 1991; Rampazzo, Winteried, 1992; Stumm, 1992; Funakawa et al., 1993; Макаров, Недбаев, 1994) можно предполагать, что Al^{3+} в растворе в процессе титрования кислотой появляется в результате следующих совместно протекающих реакций. Растворение тонкодисперсных свободных гидроксидов Al^{3+}, растворение прослоек гидроксида Al^{3+} в хлоритизированных минералах, составляющих значительную долю илистой фракции в исследованных подзолистых почвах (Почвообразование ..., 1978; Почвы зоны переброски.., 1983), вытеснение протоном Al^{3+}, находящегося в тетраэдрической сетке трехслойных минералов, по схеме, предложенной Н.Г. Васильевым и Ф.Д. Овчаренко (1977) (рисунок 6.4). Последний процесс, представляющий собой начальную стадию растворения глинистых силикатов, должен приводить к увеличению содержания обменного Al^{3+}, что подтверждается данными таблица 6.4.



Рисунок 6.4 – Изменение форм соединений алюминия (III) при действии кислоты

Другими процессами, приводящими к появлению в растворе Al^{3+}, могут быть диссоциация Al-органических комплексных соединений и реакции катионного обмена. При этом обменный Al^{3+}, вероятно, вытесняется в раствор не столько непосредственно протоном (Brown, 1987), сколько перешедшими в раствор при титровании кислотой ионами щелочноземельных металлов и калия. Малое участие аморфных соединений железа в буферных реакциях связано с тем, что их растворение происходит при более низких значениях pH.

Общее количество поглощенных в процессе титрования горизонта А2 ионов H^+ превышает сумму вытесненных в раствор катионов (таблица 6.4). Возможно, часть протонов расходовалась на протонирование гидроксильных групп, находящихся на поверхности аморфных соединений Fe и Al, на боковых сколах глинистых кристаллитов и на одной из базальных граней каолинита, что приводит к увеличению обменной и гидролитической кислотности. Из литературы известно, что эти реакции осуществляются практически мгновенно (Stumm, 1992).

Горизонт В2 типичной подзолистой почвы. В иллювиальном горизонте В2 по сравнению с подзолистым горизонтом существенно повышается содержание илистой фракции и доля лабильных минералов в составе ила (Почвы зоны переброски.., 1994), что определяет значительное повышение емкости катионного обмена. Кроме того, этот горизонт характеризуется менее кислой реакцией и более высокой степенью насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями (таблица 6.4). Вследствие влияния указанных факторов буферность к кислоте горизонта В2 втрое превышает этот показатель подзолистого горизонта. Преобладающей буферной реакцией в процессе титрования является вытеснение протоном обменных катионов, что подтверждается близостью следующих величин: количества поглощенных протонов, количества вытесненных из почвенного поглощающего комплекса и количества перешедших в раствор катионов.

Некоторое превышение буферности над количеством перешедших в раствор из ППК катионов связано, вероятно, также как и в подзолистом горизонте, с протонированием поверхностных гидроксилов и с замещением протоном Al^{3+} в тетраэдрах трехслойных глинистых минералов с зарядом в тетраэдрической сетке. Указанные процессы приводят к увеличению содержания соответственно обменных H^+ и Al^{3+}.

Титрование раствором основания

Горизонт А2. Общая буферность к основанию при титровании от pH начальной точки титрования до 10 составляет 118 ммоль/кг (таблица 6.5), что существенно выше результатов, полученных С.Е. Ивановой для горизонта А2 палево-подзолистых почв (Иванова и др., 1996). Указанное различие, вероятно, связано с более тяжелым гранулометрическим составом исследованных почв.

В процессе титрования количество поглощенных OH^--групп резко возрастает по мере возрастания pH. В процессе непрерывного потенциометрического титрования в горизонте А2 осуществляется нейтрализация обменных и необменных кислотных компонентов. Из литературы известно (Schwertmann, Jackson, 1964; Kapoor, Goswami, 1978), что при титровании суспензий «кислых» форм глинистых минералов при низких значениях pH титруется находящиеся в системе собственно протоны, а при более высоких значениях pH – протоны, образованные в результате гидролиза вытесненного в раствор Al^{3+} (при pH 4-6) и гидроксополимеров Al^{3+} (при pH > 6). Природа реакций, происходящих в процессе титрования основанием при pH > 6, не вполне ясна и может быть связана не только с нейтрализацией продуктов гидролиза гидроксополимеров Al^{3+}, но и с другими реакциями (Violante, Violante, 1980).

Таблица 6.5 – Изменение состава твердой и жидкой фаз водных суспензий минеральных горизонтов почв

Показатели			А2(П)					В2(П)				
			3-НТТ	НТТ	НТТ-6	6-8	8-10	3-НТТ	НТТ	НТТ-6	6-8	8-10
жидкая фаза, $n(1/zX^{z+})/m$, ммоль/кг	Ca^{2+}		+5.2	1.2	+0.3	+2.6	+1.3	+28.2	2.7	+2.2	+4.2	+21.3
	Mg^{2+}		+0.1	0.4	0	0	0	+12.1	1.2	0	0	+12.0
	K^+		+0.3	0.1	+0.1	+0.2	0	+0.6	0.1	0	+0.2	+0.1
	Al^{3+}		+6.2	0.5	-0.5	0	+0.2	+1.2	0.2	-0.1	+0.2	+0.4
	∑		+11.8	2.2	-0.1	+3.0	+1.7	+42.1	4.1	+2.1	+4.6	+33.8
твердая фаза	$\acute{\omega}(C_{ВОС})$, ‰		-0.12	0.26	+0.62	-0.32	+0.75	-0.09	0.21	-0.05	+0.11	+0.12
	NH_4Cl-вытяжка, $n(1/zX^{z+})/m$, ммоль/кг	Ca^{2+}	-4.1	16.0	-2.8	0	+0.4	-24.7	137.6	-10.2	-1.2	+9.2
		Mg^{2+}	-1.2	2.9	-1.0	0	0	-10.9	46.2	-3.7	-3.0	+5.0
		K^+	-0.1	1.3	0	+1.0	+0.4	-0.6	3.6	+0.1	+1.6	-0.6
		Mn^{2+}	-0.2	0.5	0	-0.2	-0.2	-0.2	0.9	+0.1	-0.6	-0.1
поглощено OH^-, ммоль/кг			+15.8 (100)	–	+3.6 (3)	+33.6 (28)	+81.2 (69)	+45.3 (100)	–	+14.0 (8)	+52.5 (28)	+119.3 (64)

Основываясь на приведенных литературных данных, можно предположить, что при титровании от pH НТТ до pH 6 одна из основных буферных реакций – это нейтрализация обменных H^+ и Al^{3+}, вытесненных из почвенного поглощающего комплекса ионами натрия или перешедшими в раствор ионами щелочноземельных металлов. Вытесненный в раствор и исходно содержащийся в жидкой фазе Al^{3+} при этом осаждается в форме гидроксида, и его содержание в растворе снижается. Буферность в интервале pH от начальной точки титрования до 6 примерно эквивалентна обменной кислотности в исходных образцах (таблица 6.5). В интервале pH 8-10 в растворе в

некотором количестве вновь появляется Al^{3+}, вероятно, вследствие растворения свежеосажденного гидроксида с образованием отрицательно заряженных аквагидроксокомплексов.

Титрование в интервале от pH начальной точки титрования до pH 6 сопровождается вытеснением из почвенного поглощающего комплеса обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} ионами натрия. При этом Mg^{2+} в растворе не обнаруживается, а Ca^{2+} обнаруживается в незначительных количествах. Причина данного несоответствия требует дополнительных исследований. Вместе с тем можно предполагать, что вытесненные в раствор из почвенного поглощающего комплекса катионы осаждаются в форме гидроксидов фосфатов и карбонатов, поскольку при повышении pH за счет диссоциации H_2CO_3 в растворе увеличивается концентрация карбонат-иона (Понизовский и др., 1986).

Титрование в интервалах pH 6-8 и 8-10 сопровождается дальнейшим увеличением содержания Ca^{2+} жидкой фазе без его потери из почвенного поглощающего комплеса. В интервале значений pH 8-10 содержание обменного Ca^{2+} возрастает. Можно предполагать, что в условиях щелочной среды осуществляется растворение осадившихся из раствора фосфатов Ca^{2+} (Понизовский и др., 1986) и некоторых находящихся в составе твердой фазы исходной почвы Ca-содержащих силикатов (Van Breemen, Wielemaker, 1974). Кроме того, в условиях щелочной среды возможен переход в раствор Ca^{2+}, связанного с органическими соединениями, растворимость которого возрастает в условиях щелочной реакции. Буферность горизонта A2 к основанию при титровании в интервалах pH 6-8 и 8-10 в несколько раз превышает расход гидроксильных групп на все рассмотренные выше реакции. Остальные буферные реакции, идентифицировать которые не удалось в рамках данного эксперимента, могли заключаться в депротонировании функциональных групп органических соединений, депротонировании OH^--групп на поверхности частиц гидроксидов Fe и Al и в растворении ряда минералов в условиях щелочной реакции (Van Baren, Wielemaker, 1974).

Горизонты B2. Основные закономерности в изменении состава твердой и жидкой фаз водных суспензий в процессе титрования основанием этих горизонтов оказались такими же, как и в горизонте A2 (таблица 6.5). Отличием горизонта B2 являются более высокие значения буферности по всем интервалам pH и суммарной – от pH начальной

точки титрования до pH 10, которая достигает 186 ммоль/кг, что связано с более высоким, чем в А2, содержанием всех буферных компонентов, кроме общего углерода органических соединений. Особенно большое увеличение буферности наблюдалось в интервале от pH НТТ до 6 – в этом диапазоне pH буферность в горизонте В2 в 4 раза превысила буферность подзолистого горизонта в связи с более высокими значениями обменной и гидролитической кислотности.

Таким образом, в модельном эксперименте установлено, что в процессе титровании раствором кислоты органогенных горизонтов подзолистых почв разной степени гидроморфизма от pH начальной точки титровнаия до pH 3 главными буферными реакциями являются вытеснение протоном из почвенного поглощающего комплекса обменных катионов, растворение оксалатов Ca^{2+} и диссоциация Al- и Mn-органических комплексных соединений с последующим протонированием органических лигандов. С увеличением уровня гидроморфизма снижается буферная роль Mn^{2+} и ослабляется энергия связи катионов с твердой фазой. При титровании органогенных горизонтов основанием ведущая буферная реакциея – депротонирование функциональных групп органических кислот. В процессе титрования осуществляется растворение органического вещества и переход в раствор вытесненных ионами натрия с обменных позиций и связанных с органическими соединениями катионов. С нарастанием признаков гидроморфизма повышается буферность к основанию вследствие повышения содержания органического вещества и увеличения кислотности. Более гидроморфные почвы характеризуются более активным участием оксалатнорастворимых соединений Al и Fe в буферных реакциях.

При титровании кислотой подзолистого горизонта к важнейшим буферным реакциям относятся реакция вытеснения протоном обменных катионов и реакции, обеспечивающие переход в раствор Al^{3+}. Предполагается, что последние заключаются в вытеснении протоном Al^{3+} из тетраэдров трехслойных глинистых минералов и в протонировании поверхностных гидроксильных групп на частицах гидроксидов Al и Fe и на боковых сколах глинистых кристаллитов. При титровании кислотой горизонтов В лесной подзолистой почвы главной буферной реакцией является вытеснение протоном обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}. При титровании основанием горизонтов А2 и В лесной подзолистой почвы одной из главных буферных реакций является нейтрализация обменной и необменной кислотности с последующим осаждением гидроксида Al^{3+}. При

титровании в интервале от pH начальной точки титрования до 6 осуществляется также вытеснение из почвенного поглощающего комплекса обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} с их последующим осаждением, вероятно, в форме гидроксидов, карбонатов и фосфатов. При более высоких значениях pH концентрация Ca^{2+} и в растворе, и в ППК возрастает, предположительно за счет растворения в щелочной среде некоторых Ca-содержащих силикатов. Основная часть OH^--групп, поглощенных в процессе титрования, расходуется на депротонирование OH^--групп, находящихся на поверхности аморфных гидроксидов Al и Fe, и на растворение наиболее тонкодисперсных минеральных компонентов.

В процессе титрования, как кислотой, так и основанием, органогенных и минеральных горизонтов подзолистых почв, наряду с простыми буферными реакциями поглощения протонов и гидроксильных групп, имеют место также вторичные реакции, при которых перешедшие в раствор компоненты осаждаются из раствора, а в ряде случаев – вновь переходят в раствор и входят в почвенный поглощающий комплекс. Это обстоятельство следует учитывать при интерпретации данных непрерывного потенциометрического титрования.

ГЛАВА 7. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОДЗОЛИСТЫХ И БОЛОТНО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ

7.1. Буферность органогенных горизонтов

Особенности состава жидкой и твердой фаз почв, развивающихся в одних и тех же условиях климата, а также сходных по литологическим признакам зависят от гидрологических условий элементов микрорельефа, состава, функционирования и продуктивности биоценозов. Эти особенности отчетливо проявляются в показателях кислотно-основного состояния почв, формирующейся в процессе почвообразования.

Органогенные и минеральные горизонты подзолистых почв сильно различаются по вещественному составу и, следовательно, по характеру протекающих буферных реакций. Поэтому материал рассматривается не по почвенным профилям в целом, а раздельно по группам органогенных (Шамрикова и др., 2001; 2003 а) и минеральных горизонтов (Шамрикова и др., 2003 б; Шамрикова и др., 2005).

Лесная подстилка – органический субстрат, содержащий продукты разложения растительных и животных остатков. В состав подстилок, характерных для подзолистых почв северо-востока Европейской России, входят: лигнин (30-60 %), воско-смолы (5-18 %), целлюлоза и гемицеллюлоза (2-20 %), белковые вещества и аминокислоты (5-12 %), малорастворимые соли органических кислот, например, оксалаты кальция (Кауричев и др., 1996), водорастворимые органические соединения. Массовая доля углерода водорастворимых органических соединений составляет 1-3 % от общего углерода. Продуцирование разнообразных групп водорастворимых органических соединений – специфических веществ, углеводов, фенолов, низкомолекулярных органических кислот и их солей свойственно целинным биогеоценозам Европейского Севера. Состав водорастворимых органических соединений, в том числе низкомолекулярныгх орнанических кислот, определяется характером превращений растительных остатков (глава 3). Все указанные компоненты подстилок в той или иной мере обладают буферными свойствами по отношению к растворам кислот и оснований и, следовательно, определяют кислотно-оснóвную буферность подстилок в целом.

Сравнительный анализ данных титрования для горизонтов А0(П), А0($П^{пг}$) и О1($Пб_1$) дает возможность проследить влияние условий гидроморфизма на их кислотно-

основную буферность. Сопоставление результатов непрерывного потенциометрического тирования подгоризонтов О1, О2 и О3 позволяет выявить влияние степени разложенности органического вещества на буферность к кислоте и основанию.

7.1.1. Влияние уровня гидроморфизма почв на кислотно-основную буферность

Буферность к кислоте

Буферность водных вытяжек. Суммарная буферность к кислоте водных вытяжек всех исследованных органогенных горизонтов варьирует в пределах 20-30 ммоль/кг (рисунок 7.1), что согласуется с ранее полученными данными по титрованию водных вытяжек подзолистых почв (Роде, 1941; Абрамова, 1947; Кауричев, Ноздрунова, 1962; Кауричев и др., 1963, 1996; Певный, Соколова, 1997; Иванова, 1999; Соколова и др., 2001).

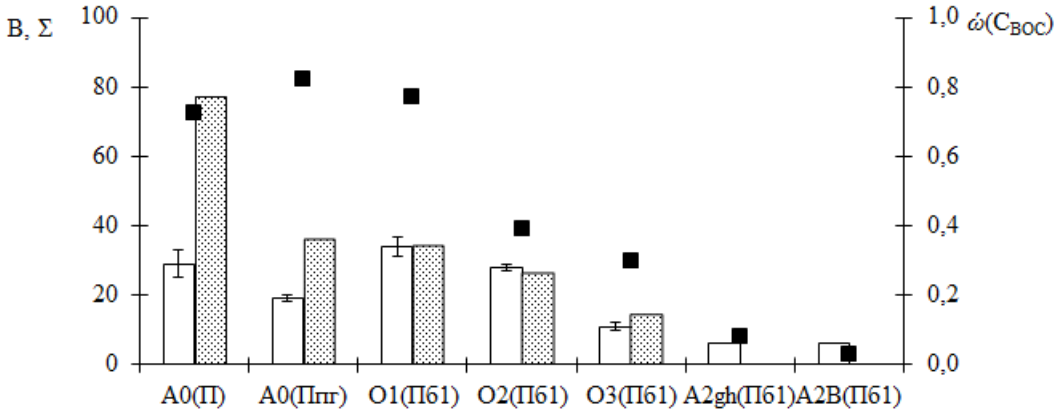


Рисунок 7.1 – Массовая доля углерода водорастворимых органических соединений ($\acute{\omega}(C_{BOC})$ – ■, %), сумма Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} в водной вытяжке (Σ – ▨, ммоль/кг), буферность водных вытяжек к кислоте (B – □, ммоль/кг)

Из результатов модельного опыта (глава 6) и работ указанных выше авторов известно, что при титровании кислотой водных вытяжек из подстилок лесных подзолистых почв основной буферной реакцией является протонирование анионов идентифицированных нами органических кислот, а также функциональных групп высокомолекулярных органических кислот в соответствии с их константами ионизации. Используя данные по содержанию водорастворимых низкомолекулярных органических кислот в почвах средней тайги (глава 3), рассчитали, что идентифицированные нами кислоты могут обеспечить не более 2.5 ммоль/кг буферности к кислоте, т.е. около 10 %

от полученных данных по титрованию водных вытяжек. В главе 3 также указано, что количественно нами определена лишь часть низкомолекулярных органических кислот.

Общая буферность к кислоте исследованных водных вытяжек на порядок и более превышает расчетную величину за счет реакции протонирования анионов низкомолекулярных органических кислот (Приложения 10-12). Следовательно, существенная часть буферности водных вытяжек к кислоте обеспечивается другими компонентами. Таковыми являются растворимые фульвокислоты, составляющие значительную долю растворенного органического вещества в почвенных растворах из органогенных горизонтов подзолов (Bergelin, 2000). Хотя преобладающая часть карбоксильных групп фульвокислот характеризуется величинами pK_a от 4 до 5 (Орлов, 1992; Van Hees et al., 2000), в зависимости от положения в молекуле эти группы могут иметь и более сильно-, и более слабокислотные свойства (Sposito, Holtzclaw, 1977).

Обработка кривых непрерывного потенциометрического титрования препаратов фульвокислот, выделенных из исследованных подзолистых и болотно-подзолистых почв, методом pK-спектроскопии позволила выявить наличие в фульвокислотах карбоксильных групп со значениями pK_a 2.9, 3.4 и 3.8 (Рязанов и др., 2001), которые могут протонироваться при титровании кислотой в интервале значений pH 3-4. При этом вопрос, насколько можно переносить результаты изучения препаратов фульвокислот, выделенных из твердой фазы почвы при довольно жесткой обработке, на высокомолекулярные соединения, переходящие в водную вытяжку из органогенных горизонтов, требует специального изучения.

Минимальным значением буферности (19 ммоль/кг) обладает горизонт А0($П^{пг}$), причем практически вся буферность к кислоте приурочена к интервалу pH 3-4 (95 %). Данный горизонт характеризуется самым высоким содержанием углерода водорастворимых органических соединнений (0.8 %, таблица 7.1), самыми низкими значениями pH начальной точки титрования водной вытяжки (4.2) и массовой концентрацией детектированных нами кислот (глава 3). Связано это с тем, что органогенный горизонт подзолистой поверхностно-глееватой почвы, соответствующей среднему уровню гидроморфизма, характеризуется повышенным содержанием в составе водной вытяжки анионов наиболее сильных кислот, прежде всего – щавелевой. Этот вывод находится в соответствии с данными А.А. Роде (1941), И.С. Кауричева, Е.М. Ноздруновой (1962). Кроме щавелевой кислоты, при pH < 4 при титровании кислотой в

соответствии с константами ионизации (Лурье, 1989) протонируются детектированные нами оксиэтановая, 2-оксипропанова, 2,3-диоксипропионовая, 3-оксибутановая, 3-оксипентановая, 2-оксигксановая кислоты, а также муравьиная, винная, лимонная, яблочная, которые обнаружены в лизиметрических водах подзолистых почв Республики Коми (Фролова, 1968). Не исключена также возможность протонирования карбоксильных групп растворимых фульвокислот, которые имеют $pK_a < 4$ (Лодыгин, Шамрикова, 1999).

Таблица 7.1 – Содержание углерода водорастворимых органических соединений и катионов в почвах

Горизонты	Массовая доля углерода водорастворимых органических соединений, %	Катионы, переходящие в водную вытяжку			
		$n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг			
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Σ
A0(П)	0.726	44	20	13	77
A0($П^{пг}$)	0.822	18	9	9	36
O1($Пб_1$)	0.772	18	6	10	34
O2($Пб_1$)	0.393	13	4	9	26
O3($Пб_1$)	0.300	7	2	5	14
A2gh($Пб_1$)	0.080	–	–	–	–
A2Bg($Пб_1$)	0.031	–	–	–	–

При переходе к органогенному горизонту A0 менее гидроморфной типичной подзолистой почвы и к горизонту O1 наиболее увлажненной торфянисто-подзолисто-глееватой почвы, несмотря на некоторое снижение содержания углерода водорастворимых органических соединений, суммарная буферность достоверно повышается соответственно до 29 и 34 ммоль/кг за счет более высокого значения pH начальной точки титрования, причем в горизонте A0 появляется буферность в интервале pH 5-6.

Таким образом, буферность водных вытяжек из органогенных горизонтов подзолистых почв разного уровня гидроморфизма в значительной мере контролируется значением pH начальной точки титрования, которое определяет соотношение протонированных и непротонированных органических лигандов в составе водных вытяжек. В горизонте A0 подзолистой поверхностно-глееватой почвы pH НТТ имеет самое низкое значение за счет продуцирования более сильных органических кислот в условиях выноса катионов в процессе разложения растительных остатков, диссоциации Al-органических комплексных соединений с последующим гидролизом соединений

алюминия, а также возможного участия реакции гидролиза соединений Fe^{3+}. Как уже указывалось выше, горизонт А0 типичной подзолистой почвы богаче катионами за счет повышенного их содержания в растительном опаде, а в горизонте О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы вынос катионов и скорость образования органических кислот ограничены в связи с условиями затрудненного дренажа.

Во всех органогенных горизонтах торфянисто-подзолисто-глееватой почвы буферность водной вытяжки к кислоте практически эквивалентна содержанию растворенных катионов. В горизонтах А0 подзолистой поверхностно-глееватой почвы и особенно – типичной подзолистой почвы количество растворенных Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+} существенно превышает буферность к кислоте, несмотря на близкое содержание углерода водорастворимых органических соединений (таблица 7.1).

Можно предположить, что в этом случае проявляется влияние различного состава растворенных компонентов. Вероятно, в органогенных горизонтах торфянисто-подзолисто-глееватой почвы катионы содержатся в составе менее устойчивых и более кинетически лабильных комплексных органо-минеральных соединений. Органические лиганды успевают протонироваться при кратковременном взаимодействии с кислотой в процессе титрования. В двух других горизонтах комплексы кинетически более стабильны и не успевают разрушиться при тех значениях pH, которые устанавливаются в процессе непрерывного потенциометрического титрования.

Буферность 1М KCl-вытяжек. В солевых вытяжках, также как и в водных, одной из ведущих буферных реакций является протонирование органических лигандов в соответствии со значениями pK_a. Буферность солевых вытяжек подгоризонтов О1, О2 и О3 значимо (Приложение 12) ниже, чем водных, в горизонте А0(П) закономерность обратная. Это явление предположительно можно объяснить более высокими значениями pH начальной точки титрования солевой вытяжки и более высоким содержанием в типичной подзолистой почве солей сильных Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} с органическими кислотами в связи с более богатым растительным опадом. Растворимость солей, не имеющих общих ионов с раствором, должна быть выше в KCl-вытяжке, чем в водной вытяжке, за счет большей ионной силы раствора. Анионы этих солей, как уже указывалось, являются главным буферным компонентом вытяжек. В подгоризонте О3($Пб_1$) по сравнению с О2 буферность солевой вытяжки к кислоте снижается за счет уменьшения содержания

общего углерода органических соединений – главного носителя обменных H^+ и Al^{3+} и понижения pH начальной точки титрования.

Буферность водных суспензий на порядок превышает буферность водных вытяжек за счет активного участия твердой фазы и составляет в горизонтах А0(П), А0($П^{пг}$) и О1($Пб_1$) соответственно 234, 110, и 179 ммоль/кг (Приложения 10-12). Источниками буферных компонентов в составе твердой фазы являются преимущественно функциональные группы специфических и неспецифических органических соединений, однако прямой корреляции между общим содержанием углерода органических соединений и буферностью водной суспензии к кислоте для органогенных горизонтов почв разного уровня гидроморфизма не выявлено. Максимальная суммарная буферность к кислоте наблюдается в горизонте А0(П), в то время как наиболее высокое содержание общего углерода органических соединений свойственно горизонту О1($Пб_1$). Это объясняется более низким значением pH НТТ горизонта О1($Пб_1$), при котором значительная часть функциональных групп оказывается протонированной. Отмечены различия и в структуре буферности водных суспензий – в горизонте А0($П^{пг}$) она вся обеспечивается реакциями в интервале pH 3-4, в то время как в А0(П) и О1($Пб_1$) соответственно 50 и 20 % буферности приходится на интервал более высоких значений pH.

Согласно результатам проведенного модельного опыта (глава 6) и литературным данным (Макаров, Недбаев, 1994; Соколова и др., 2001) буферность при pH > 4 обеспечивается реакцией обмена Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ и Mn^{2+} на протон, причем во всех горизонтах обменные катионы вытесняются не полностью.

Максимальная буферность, как уже указывалось, свойственна горизонту А0(П), который характеризуется наиболее высоким содержанием обменных катионов (таблица 7.1). Вместе с тем, при их близком содержании, буферность А0($П^{пг}$) значительно ниже, чем в горизонте О1($Пб_1$). Можно предполагать, что в горизонте А0 подзолистой поверхностно-глеевой почвы обменные катионы удерживаются более прочно, чем в других органогенных горизонтах, т.к. степень насыщенности катионами в этом горизонте ниже и, следовательно, катионы находятся на более селективных к ним обменных позициях. Увеличение селективности почв к Ca^{2+} по мере повышения доли обменного H^+ в почвенном поглощающем комплексе лесных почв ранее было показано экспериментально (Hildebrand, 1985).

При pH < 4 реакция обмена продолжается, но главную роль играет растворение солей Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} с органическими анионами, прежде всего – оксалатов Ca, с последующим протонированием анионов и разрушение Mn-, Fe-и Al-органических комплексных соединений (глава 6; Макаров, Недбаев, 1994; Иванова, 1999; Соколова и др., 2001). Значения буферности в интервале pH 4-3 близки содержанию оксалатнорастворимых Fe и Al (рисунок 7.2). Можно предполагать, что при переходе от типичной подзолистой почвы к подзолистой поверхностно-глееватой увеличивается роль Al-органических комплексов в создании буферности водных суспензий органогенных горизонтов к кислоте в соответствии с возрастанием содержания оксалатно-растворимого Al^{3+}. В органогенных горизонтах торфянисто-подзолисто-глееватой почвы возможно увеличение буферной роли Fe-органических комплексов в соответствии с повышенным содержанием оксалатно-растворимого Fe. При этом вероятяны как полная диссоциация комплексов с переходом в раствор ионов металлов, так и формирование комплексных соединений более низкой основности.

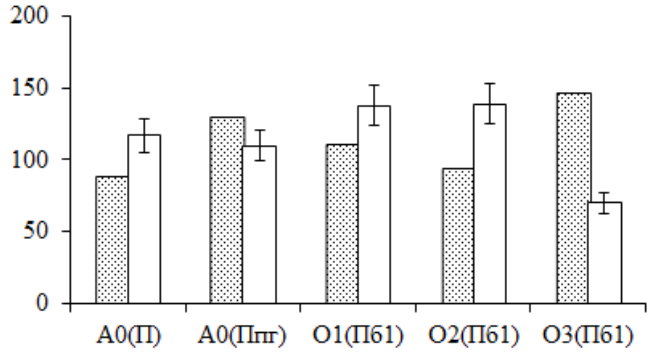


Рисунок 7.2 – Содержание Al и Fe в вытяжке Тамма (▨, $n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг), буферность водных суспензий органогенных горизонтов к кислоте (□, ммоль/кг)

Вклад водорастворимых соединений в буферность водных суспензий возрастает с увеличением уровня гидроморфизма и составляет в А0(П), А0($П^{пг}$) и О1($Пб_1$) соответственно 12, 17 и 19 %, что согласуется с литературными источниками (Фролова, 1968; Кауричев и др., 1996).

Важнейшими составляющими растительного опада являются целлюлоза и гемицеллюлоза, на долю которых в лесной подстилке приходится до 20 % (Фролова, 1965). Указанные соединения могут обеспечивать буферность к кислоте за счет разрыва глюкозидных связей в молекуле целлюлозы; кроме того, каждое звено глюкозы в

целлюлозе содержит три свободных OH^--группы, которые способны взаимодействовать с протонами (Моррисон, Бойд, 1974).

Еще одним компонентом, способным обеспечивать буферность к кислоте, является лигнин (Фролова, 1965), структурные звенья которого представлены фенолоспиртами и их остатками (Орлов, 1992). В присутствии кислоты возможна реакция дегидратации спиртов (Моррисон, Бойд, 1974), поэтому лигнин способен поглощать протоны. По данным модельного опыта на реакции вытеснения обменных катионов и на диссоциацию Al-, Fe- и Mn-органических комплексов расходуется около половины всех поглощенных протонов, 10-20 % общей буферности обеспечивается водорастворимыми соединениями. Следовательно, вклад лигнина и целлюлозы, и, возможно, каких-то других соединений в составе твердой фазы составляет 30-40 % от общей буферности водной суспензии органогенных горизонтов к кислоте при титровании до pH 3.

Таким образом, при титровании водных суспензий органогенных горизонтов кислотой важнейшими буферными реакциями являются: 1) вытеснение протоном обменных катионов, 2) растворение солей Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^+ с органическими анионами с последующим протонированием органических лигандов, 3) диссоциация и снижение основности Al-, Mn- и Fe-органических комплексов, 4) буферные реакции с участием целлюлозы (разрыв глюкозидных связей и протонирование OH^--групп) и лигнина (предположительно – реакция дегидратации спиртов). На указанные группы реакций расходуется соответственно 20-30, 10-20, 10-15 и 30-40 % от общей буферности. С увеличением уровня гидроморфизма снижается роль реакции замещения протоном обменных катионов и повышается роль реакций протонирования анионов растворенных органических кислот и диссоциации Al- и Fe-органических комплексов с последующим протонированием органических лигандов.

Буферность к основанию

Буферность водной вытяжки. Носителями буферности к основанию в водных вытяжках из органогенных горизонтов лесных почв являются водорастворимые органические соединения, а главной буферной реакцией – депротонирование и диссоциация молекул специфических и неспецифических органических кислот в соответствии с их константами ионизации (глава 6)

Водная вытяжка из горизонта А0(П^{пг}) имеет максимальную буферность (62 ммоль/кг), в А0(П) и О1(Пб$_1$) ее значение снижается соответственно примерно в 1.5 и 2.0 раза, несмотря на близкое содержание углерода водорастворимых органических соединений (рисунок 7.3). В указанном ряду изменяется и структура буферности – в горизонте А0(П) нет интервала буферности водной вытяжки в интервале pH 4-5, на долю которой в других горизонтах приходится 4-6 % общей буферности.

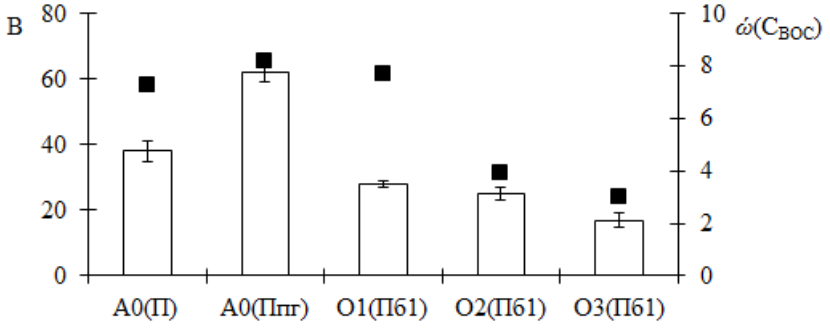


Рисунок 7.3 – Содержание углерода водорастворимых органических соединений ($\acute{\omega}$(C$_{ВОС}$) – ■, %), буферность водных вытяжек из органогенных горизонтов к основанию (B – □, ммоль/кг)

Указанное сопоставление позволяет сделать вывод о различиях в составе и кислотно-основных свойствах водорастворимых органических соединений исследованных горизонтов, что подтверждается данными о составе кислот в водных вытяжках. В типичной подзолистой почве индентифицировано наибольшее количество и разнообразие алифатических незамещенных кислот, pK_a которых равно 4-6. Кроме того, в этой почве самое низкое содержание наиболее сильнокислотных компонентов ниже (глава 3), возможно, они также к тому же оказываются в большей степени нейтрализованными катионами. Последнее предположение подтверждается самым высоким содержанием в этом горизонте водорастворимых катионов. Из низкомолекулярных органических кислот, определенных нами в интервалах pH 4-5 диссоциируют щавелевая, винная и лимонная (по 2 ступени), в интервале pH 5-6 – глутаровая, яблочная и янтарная кислоты, в интервале pH 6-7 – малеиновая и лимонная (по 3 ступени) кислоты (Лурье, 1989). Часть указанных кислот обнаружены в составе водорастворимых органических соединений в лизиметрических водах подзолистых почв республики Коми (Фролова, 1965), а также идентифицированы нами (гексадиовая, октадиовая, нонадиовая, pK_a 4-6).

В исследованных водных вытяжках идентифицированные нами кислоты в интервале pH 4-7 могут обеспечивать до 2 ммоль/кг буферности к основанию (Приложения 10, 11). Значения буферности в данном диапазоне значений pH несколько выше – они варьируют по горизонтам от 7 до 15 ммоль/кг. Очевидно, остальная часть OH^--групп в процессе титрования расходуется на депротонирование функциональных групп растворенных специфических органических кислот, содержание которых в лесной подстилке возрастает после активного процесса вегетации (Кауричев и др., 1996). По данным Д.С. Орлова (1990), среднее значение константы диссоциации карбоксильных групп растворимых гумусовых соединений равно 4.8, т.е. эти соединения могут реально обуславливать буферность водных вытяжек к основанию в интервале pH от начальной точки титрования до 5. Данные о содержании водорастворимых фульвокислот в исследованных почвах отсутствуют. Полученные результаты в целом находятся в соответствии с результатами, в соответствии с которыми в почвенных растворах органогенных горизонтов подзолов суммарная концентрация низкомолекулярных неспецифических кислот, среди которых преобладает лимонная, составляет до 1 ммоль/дм^3, причем эти кислоты обуславливают до 10 % от общей кислотности раствора. Остальная часть титруемой кислотности обеспечивается специфическими органическими кислотами типа фульвокислот (Van Hees et al., 2000). Карбоксильные группы этих кислот титруются в интервале значений pH 4-5 (Stevenson, 1982; Humic Substances…, 1985; Орлов, 1990 и др.), а фенольные гидроксилы имеют среднюю величину pK_a, равную 10, растворенные гуминовые кислоты имеют более развитую периферию по сравнению с гуминовыми кислотами в твердой фазе (Humic Substances…, 1985). Часть карбоксильных групп фульвокислот, выделенных из почв и природных вод, проявляют значительно более слабокислотные свойства и титруются до pH 8 и выше (Sposito, Holtzclaw, 1977; Paxeux, Wedborg, 1985; Lovgren et al., 1987; Bergelin, 2000; Рязанов и др., 2001).

При титровании водных вытяжек более 50 % от общей буферности приходится на диапазон pH 8-10 и составляет по горизонтам 17-38 ммоль/кг (Приложения 10-12). В данном диапазоне значений pH титруются слабокислотные группы фенолов, полифенолов и продуктов их гидролиза. По данным Л.Н. Фроловой (1965) на долю этих соединений в водорастворимом органическом веществе подстилок подзолистых почв приходится около 60 %, что в среднем для органогенны***х*** горизонтов составляет 0.46 %.

Указанное значение в пересчете на *p*-оксибензойную кислоту, как наиболее часто встречающуюся (Vance, David, 1986), равна около 39 ммоль/кг. Следовательно, водорастворимые фенолы могут обеспечивать до 100 % буферности к основанию в диапазоне pH 8-10. В условиях избыточного увлажнения образуются большие количества фенолов, чем в условиях хорошего дренажа. Возможно, с этим явлением связано достоверно большее значение буферности горизонта А0($П^{пг}$) в диапазоне pH 8-10. На титрование гидроксильных групп ароматических оксикислот, обнаруженных нами, расходуется до 0.5 ммоль/кг раствора щелочи, что соответствует 2-5 % от значения буферности к основанию в этом диапазоне (глава 3).

Таким образом, разница значений буферности водных вытяжек органогенных горизонтов разного уровня гидроморфизма к основанию в первую очередь определяется составом водорастворимых органических соединений и в меньшей степени – их количеством. С увеличением увлажненности возрастает вклад слабокислотных компонентов.

Буферность KCl-вытяжек отличается по величине и структуре от буферности водных вытяжек. В солевых вытяжках присутствует диапазон pH 3-4 и наблюдается более высокое значение буферности в интервале pH 4-5 за счет титрования обменных Al^{3+} и H^{+}, вытесненных ионами калия. Обращает на себя внимание, что в исследованных горизонтах обменная кислотность формируется, прежде всего, обменным Al^{3+} и, в значительно меньшей степени, обменным H^{+} (таблица 2.4), что несвойственно большинству органогенных горизонтов лесных почв (Чернов, 1947). Причина такого расхождения заключается, по всей вероятности, в том, что исследованные горизонты характеризуются исходно более низкими значениями pH солевой вытяжки, при которых основной реакцией является диссоциация Al-органических комплексов, что сопровождается освобождением Al^{3+} в раствор. При более высоких значениях pH роль этой реакции и, соответственно, в создании обменной кислотности, снижается, что подтверждается результатами определения обменных H^{+} и Al^{3+}. Доля обменного Al^{3+} в обменной кислотности максимальна в подгоризонтах О2 и О3($Пб_1$) с самыми низкими значениями pH начальной точки титрования солевой вытяжки.

Оценивая с этой точки зрения структуру буферности к основанию KCl-вытяжек, можно предложить следующую интерпретацию данных титрования. В диапазоне значений pH 3-4 титруется собственно протоны, вытесненные ионами калия с обменных

позиций, а при более высоких значениях pH – протоны, образовавшиеся в процессе реакции гидролиза соединений Al^{3+} с образованием его гидроксида и положительно заряженных аквагидроксокомплексов более высокой основности. Титрование в области значений pH > 8 сопровождается формированием отрицательно заряженных аквагидроксокомплексов Al^{3+} (Орлов, 1992). Поэтому максимальная буферность к основанию, как общая, так и в интервалах значений pH 5-6 и 8-10, наблюдается в О2 и О3 ($Пб_1$) с самым большим вкладом Al^{3+} в создание обменной кислотности.

Между значениями буферности KCl-вытяжек органогенных горизонтов в диапазоне pH НТТ-8 и обменной кислотностью этих горизонтов выявлена линейная зависимость (r = 0.95, P = 0.95, рисунок 7.4). Поскольку KCl-вытяжки для определения обменной кислотности и для потенциометрического титрования готовили по одной методике, следовало бы ожидать регрессионную зависимость типа $x = y$ для указанных выше переменных. Однако эта закономерность соблюдается лишь для горизонта А0($П^{пг}$). В остальных случаях эти величины достоверно различаются: буферность составляет 33-75 ммоль/кг (Приложения 10-12), а обменные H^+ и Al^{3+}) – 27–135 ммоль/кг (таблица 2.4).

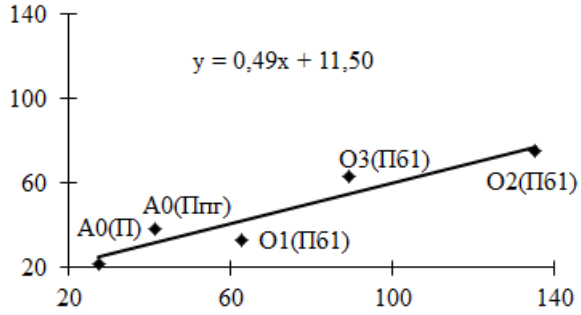


Рисунок 7.4 – Взаимосвязь буферности KCl-вытяжек органогенных горизонтов в диапазоне pH НТТ-8 (ммоль/кг; *ось ординат*) и суммы обменных H^+ и Al^{3+} ($n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг; *ось абсцисс*)

Несоответствие буферности и обменной кислотности можно объяснить более полным вытеснением H^+ и Al^{3+} при их определении по методике Соколова. Время взаимодействия твердой и жидкой фаз при определении обменной кислотности – 1 час, а при непрерывном потенциометрическом титровании – 15 минут. Вторая причина заключается в разных методах контроля величины pH: титрование по фенолфталеину в

первом случае и потенциометрическое титрование во втором. Последний способ, согласно ранее проведенным исследованиям, считается более точным (Logan, 1985).

Буферность водных суспензий максимальна в горизонте А0($П^{пг}$) – 621 ммоль/кг и убывает до 562 и 360 ммоль/кг соответственно в горизонтах О1 и А0($П^{пг}$) (Приложения 10-12). При этом суммарная буферность к основанию всех органогенных горизонтов коррелирует с содержанием общего углерода органических соединений (r = 0.78, P = 0.95, рисунок 7.5). Следовательно, именно содержание органических соединений вещества в первую очередь определяет значение буферности к основанию водных суспензий органогенных горизонтов. Это положение находится в соответствии с выводом, сделанным на основе модельного эксперимента о том, что важнейшей буферной реакцией при титровании органогенных горизонтов основанием является депротонирование функциональных групп различных органических соединений.

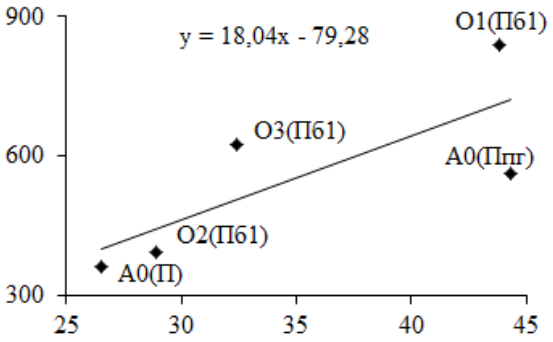


Рисунок 7.5 – Зависимость между буферностью водных суспензий органогенных горизонтов к основанию (ммоль/кг; *ось ординат*) и содержанием углерода органических соединений (%; *ось абсцисс*)

Важнейшим компонентом исследованных горизонтов, как уже указывалось, является лигнин и лигнино-подобные соединения, на долю которых приходится до 60 % массы органогенных горизонтов (Фролова, 1968). На начальной стадии гумификации лигнина количество карбоксильных групп составляет 800-1000 ммоль/кг (Орлов, 1992). Можно предполагать, что именно карбоксильные группы лигнина формируют буферность к основанию при титровании до pH 8. Определенная часть буферности водных суспензий к основанию формируется также за счет функциональных групп гуминовых и фульвокислот в составе твердой фазы и водорастворимых органических веществ.

Исследованные органогенные горизонты существенно отличаются друг от друга по структуре буферности. В А0($П^{пг}$) есть буферность в диапазоне pH 3-4, что свидетельствует об участии наиболее сильнокислотных групп. В А0(П) отсутствует буферность и в этом диапазоне, и в интервале pH 4-5, и минимален вклад при pH 5-6, т.е. кислотные компоненты в составе твердой фазы представлены более слабокислотными группами (Приложения 10, 11). Эта закономерность частично может быть связана с продуцированием, как уже указывалось выше, более сильных неспецифических органических кислот и более активным участием реакции гидролиза Fe^{3+} в условиях несколько затрудненного дренажа. Оба этих фактора при меньшем содержании катионов в составе растительного опада обеспечивают более низкие значения pH водных суспензий и соответственно – протонирование наиболее сильнокислотных функциональных групп органических веществ в составе твердой фазы.

Анализ данных, проведенных с учетом результатов модельного опыта, позволяет заключить, что обменная и гидролитическая кислотность не эквивалентны буферности при титровании основанием водных суспензий до pH 8 (до этого значения pH титруются KCl- и NaOAc-вытяжки при определении соответственно обменной и гидролитической кислотности). Это можно объяснить совместным влиянием нескольких факторов, описанных в главе 1.

В диапазоне pH 8-10 оттитровываются фенольные OH^--группы. Наибольшее значение буферности в этом диапазоне имеет горизонт А0($П^{пг}$) – 346 ммоль/кг, затем следуют О1 (291 ммоль/кг) и А0(П) (211 ммоль/кг) (Приложения 10-12). По данным модельного опыта также была выявлена большая буферность к основанию в интервале pH 8-10 водной суспензии подгоризонта О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы по сравнению с горизонтом А0 типичной подзолистой почвы. Эта закономерность, также как и в отношении водных вытяжек, может быть объяснена образованием большего количества фенолов в условиях избыточного увлажнения (глава 3). Количество нерастворимых фенолов в растительных тканях в пересчете на *p*-гидроксбензойную кислоту достигает 36 ммоль/кг (Hartley, Buchan, 1979), что может обеспечить 10-20 % буферности к основанию органогенных горизонтов в интервале pH 8-10. Сумма фенольных компонентов лигнина в лесных почвах достигает 120 ммоль/кг почвы в пересчете на конифериловый спирт (Kogel, 1986; Krzyszowska et al., 1996), как

важнейшую единицу лигнина хвойных растений (Орлов, 1992). С учетом содержания лигнина, равным 60 % от массы органогенных горизонтов (Фролова, 1965), получаем, что депротонирование фенольных гидроксилов лигнина может обеспечить буферность, эквивалентную примерно 70 ммоль/кг, что составляет 35-60 % буферности к основанию при титровании в интервале pH 8-10. Кроме того, как показывают литературные данные (Hargrove, Thomas, 1984; Соколова и др., 2001) и результаты модельного опыта (глава 6), при высоких значениях pH происходит диссоциация Al- и Fe-органических комплексных соединений.

При взаимодействии почвенной суспензии с NaOH в диапазоне pH 5.0-5.5 происходит образование растворимых Al-органических комплексов более высокой основности по типу лигандного обмена (Bloom, Brady, 1979; Espiau, Pedro, 1986; Соколова и др., 2001). Реакция может идти по схеме: $Na^+ + OH^- + Al(RCOO)_3 \leftrightarrow NaRCOO + Al(OH)(RCCO)_2$ и продолжается до образования и выпадения в осадок аморфного $Al(OH)_3$. При высоких значениях pH аморфный гидроксид Al^{3+} растворяется с образованием отрицательно заряженных аквагидроксокомплексов. По данным модельного опыта (глава 6) аморфные формы Al и Fe могут обеспечивать значение буферности, равное 80-90 ммоль/кг, т.е. 20 и 10 % от общей буферности к основанию соответственно для горизонтов А0(П) и О1($Пб_1$).

Дополнительно в диапазоне pH выше 8 могут депротонирваться аминогруппы аминокислот (Sposito, Holtzclaw, 1977; Stevenson, 1982). Нарастание уровня гидроморфизма дерново-подзолистых почв вызывает значительное увеличение общей суммы аминокислот (в 2.0-2.5 раза), при этом резко возрастает доля дикарбоновых кислот (Зайдельман, 1998). По данным этого автора их количество колеблется от 16.6-56.0 $млн^{-1}$ (мг/кг), что составляет менее 1 ммоль/кг в пересчете на глутаминовую и аспарагиновую кислоты. На долю водорастворимых соединений приходится около 10 % общей буферности к основанию водных суспензий в горизонтах А0(П) и А0($П^{пг}$) и только 5 % – в подгоризонте О1($Пб_1$), что связано, вероятно, с наименьшей степенью гумификации органического вещества в торфянисто-подзолисто-глееватой почве.

Таким образом, в процессе непрерывного потенциометрического титрования органогенных горизонтов основанием главной буферной реакцией является депротонирование функциональных групп различных органических соединений, прежде всего – лигнина. Другие буферные реакции включают диссоциацию Al- и Fe-

органических комплексных соединений с образованием комплексов более высокой основности и депротонирование аминогрупп аминокислот. Горизонт А0 подзолистой поверхностно-глееватой почвы по сравнению с горизонтом А0 типичной подзолистой почвы характеризуется наибольшей общей буферностью, присутствием наиболее сильнокислотных компонентов и значительно более высокой буферностью в интервале pH 8-10 за счет повышенного содержания фенольных соединений в условиях повышенного гидроморфизма.

7.1.2. Влияние степени разложенности органического вещества на кислотно-основную буферность

Буферность к кислоте

Буферность водных вытяжек. С увеличением степени разложенности, т.е. при сравнении подгоризонтов О1, О2 и О3 общая буферность водных вытяжек значимо снижается соответственно до 34, 28 и 11 ммоль/кг (рисунок 7.1) при одинаковой структуре буферности во всех органогенных горизонтах. Данный факт согласуется с выводами, полученными при определении содержания низкомолекулярных органическиз кислот в водных вытяжках из почв (глава 3). Значения буферности практически эквивалентны суммарному содержанию водорастворимых Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+}. При этом наблюдается прямая, близкая к линейной (r = 0.82, P = 0.95) зависимость общей буферности водной вытяжки от содержания в ней водорастворимых органических веществ (рисунок 7.1). В создание буферности участвуют исключительно водорастворимые соли этих катионов с анионами органических кислот. Основной буферной реакцией является протонирование органических анионов. Поскольку начальные точки титрования подгоризонтов О1, О2, О3 близки, соотношение протонированных и депротонированных форм органических соединений в исходных водных вытяжках примерно одинаково.

Буферность 1М KCl-вытяжек подгоризонтов О1 и О2 имеет близкие значения (16 ммоль/кг), но ниже буферности водных вытяжек (Приложение 12). Последнее вызвано смещением pH начальной точки титрования в область более низких значений, при которых наиболее слабокислотные компоненты не участвуют в формировании буферности к кислоте. При переходе к сильноразложившейся части подстилки

(подгоризонту О3) буферность достоверно снижается до 4 ммоль/кг. Учитывая, что все три горизонта характеризуются близкими значениями начальных точек титрования, это можно объяснить снижением содержания общего углерода водорастворимых органических соединений, а также массовых концентраций низкомолекулярных кислот.

Буферность водных суспензий к кислоте несколько снижается при переходе от подгоризонта от О1 к О2 и более резко – к О3 в соответствии со снижением содержания углерода органических соединений. При этом величина буферности, независимо от степени разложенности органического вещества, несколько ниже суммы обменных кальция и магния (таблица 2.4, Приложение 12). Это различие будет еще больше, если принимать во внимание наличие в почвенном поглощающем комплексе обменного K^+, который в рамках данной работы не определялся и количество которого в органогенных горизонтах может быть достаточно велико. Например, его содержание в органогенных горизонтах палево-подзолистой почвы достигает 20-40 ммоль/кг (Соколова и др., 2001). Основной причиной различий между величиной буферности к кислоте водных суспензий органогенных горизонтов и содержанием обменных катионов может быть меньшее время взаимодействия почвы с раствором в процессе титрования, чем при вытеснении обменных катионов.

Дополнительно в диапазоне pH 3-4 возможны реакции диссоциации Al- и Fe-органических комплексных соединений с последующим протонированием аниона кислоты, что подтверждается результатами модельного опыта (глава 6) и литературными данными (Bloom, Brady, 1979; Соколова и др., 2001). Соединения железа и алюминия, извлекаемые вытяжкой Тамма в подгоризонтах О1, О2, О3, потенциально могут нейтрализовать соответственно 40, 20 и 60 % от общего количества протонов, поглощенных в процессе титрования кислотой (рисунок 7.2). Максимальное количество оксалатно-растворимых Al и Fe в подгоризонте О3 вызвано накоплением указанных соединений в нижней части подстилки (Слобода, 1972). Однако, как показали наши исследования (глава 6), комплексные соединения Fe^{3+} с органическим веществом практически не участвуют в нейтрализации кислоты при титровании до pH 3.

При разложении подстилки снижается вклад водорастворимых органических соединений создание буферности от 22 % в горизонте О1, до 18 и 14 % соотвественно, что объясняется снижением содержания общего углерода водорастворимых

органических соединений в горизонтах (рисунок 7.1), а также идентифицированных нами кислот (глава 3).

Таким образом, ведущей буферной реакцией при взаимодействии с кислотой является катионный обмен. Участие водорастворимых органических веществ в создание буферности снижается с увеличением степени разложенности органического вещества.

Буферность к основанию

Буферность водных вытяжек к основанию при близкой структуре снижается от 28 до 17 ммоль/кг при переходе от подгоризонта О1 к О3 за счет снижения содержания общего углерода органических соединений и низкомолекулярных кислот (рисунок 7.3). Между буферностью и содержанием углерода водорастворимых органических соединений выявляется корреляционная зависимость (r = 0.83, значим при P = 0.95). На долю буферных реакций с участием этой группы соединений в подгоризонтах О1, О2, О3 приходится не более 5 % от общей буферности водных суспензий (глава 3). Низкомолекулярные органические кислоты и водорастворимые фенольные кислоты присутствуют только на первых стадиях разложения опада (Кауричев, Ноздрунова, 1962), что подтверждают наши результаты. На этом основании можно заключить, что в буферных реакциях подгоризонтов О2 и О3 участвуют преимущественно карбоксильные и фенольные группы водорастворимых гумусовых кислот, в то время как в горизонте О1 относительно выше роль неспецифических соединений.

Буферность 1М KCl-вытяжки. И общая буферность KCl-вытяжек, и буферность по всем интервалам pH в подгоризонтах О1, О2 и О3 в несколько раз выше соответствующих значений водных вытяжек за счет перехода в солевую вытяжку кислотных компонентов, которые продолжают участвовать в буферных реакциях при pH > 8. Значение буферности к основанию солевой вытяжки О1, О2 и О3 составляет соответственно 64, 155 и 127 ммоль/кг (Приложение 12). В указанном ряду горизонтов аналогичным образом изменяется и массовая доля углерода органических соединений. Вместе с тем, при переходе от подгоризонта О1 к О2 общая буферность солевой вытяжки к основанию возрастает более чем в 2 раза, в то время как содержание $\acute{\omega}(C_{общ})$ увеличивается незначительно. В целом, распределение буферности солевой вытяжки к основанию повторяет ход по профилю обменной кислотности, создаваемой преимущественно обменным Al^{3+} (таблица 2.4). В тоже время, значения буферности к

основанию при титровании солевых вытяжек из органогенных горизонтов от pH начальной точки титрования до pH 8 примерно вдвое ниже значения обменной кислотности в подгоризонтах О1 и О2 и в полтора раза ниже – в О3. Основные причины такого несоответствия, как уже указывалось выше (глава 1), связаны с разным временем приготовления вытяжек и различными методами измерения значений pH. Поскольку в подгоризонтах О1, О2, О3 pH начальной точки титрования KCl-вытяжек равен 3.3-3.6, в растворе осуществляется диссоциация Al-органических комплексных соединений, в результате чего Al^{3+} и его гидроксокомплексы с "+" зарядом являются главным буферным компонентом, связывающим –OH-группы (Орлов, 1992).

Буферность водных суспензий в подгоризонте О1 составляет 562 ммоль/кг; в О2 она возрастает до 840 ммоль/кг (Приложение 12), увеличение прослеживается по всем диапазонам pH, особенно в интервалах значений pH 8-9 и 9-10. Среди факторов, определяющих увеличение буферности водных суспензий к основанию в подгоризонте О2 по сравнению с О1 могут быть снижение степени насыщенности почвенного поглощающего комплекса и увеличение количества карбоксильных функциональных групп в процессе гумификации (Орлов, 1992). Дополнительно увеличение числа карбоксильных групп может происходить в результате окисления лигнина (Johansson, Kogel, Zech, 1986; Kogel et al., 1991), которые создают буферность при pH от 4 до 8. При титровании в интервале pH свыше 8 происходит депротонирование фенольных гидроксилов. Содержание фенольных компонентов лигнина в ферментативном горизонте в пересчете на конифериловый спирт может составлять 150 ммоль/кг (Kogel, 1986), что составляет 35 % от буферности в диапазоне pH 8-10.

При переходе к подгоризонту О3 буферность достоверно снижается, ее значение составляет 391 ммоль/кг (Приложение 12). Среди возможных причин – снижение содержания общего углерода органических соединений (рисунок 7.5), а также увеличение количества наиболее сильнокислотных карбоксильных групп специфических органических кислот. Кроме того, в процессе разложения подстилки изменяется ее вещественный состав, что тоже может оказывать влияние на значение буферности. В гумифицированных слоях доля лигнина может увеличиваться в два раза и более за счет уменьшения легкогидролизуемых компонентов (водорастворимых органических соединений, моносахариды(Фролова, 1965; Бахмет, 1999; Трофимов, Дорофеева, 1999). Более того, часть целлюлозных компонентов может образовывать

комплексы с лигнином (Berg, Agren, 1991). По мере разложения елового опада лигнин теряет свои фенольные компоненты (Орлов, 1990). Можно предположить, что в данном горизонте основную роль играют фенольные компоненты гуминовых и фульвокислот.

В процессе гумификации происходит накопление веществ типа битумов (негидролизуемый остаток), причем содержание этих веществ тем выше, чем хуже условия для минерализации (Бахмет, 1999). Однако эти сведения не объясняют снижения буферности к основанию при переходе к наиболее разложившейся части подстилки. В этом случае содержание органического вещества играет бо̀льшую роль в формировании буферности, чем его вещественный состав.

Среди других буферных реакций в данном диапазоне можно назвать диссоциацию нерастворимых Al- и Fe-органических комплексов, а также увеличение их основности и растворимости (глава 6). Воспользовавшись сделанными выше расчетами, можно полагать, что указанные соединения могут создавать сравнимую с фенолами буферность (0.94-1.47 ммоль/кг, таблица 2.4), что составляет 20, 40 и 60 % от буферности в диапазоне pH 8-10 соответственно для подгоризонтов O2, O1 и O3. Оставшуюся буферность определяют слабокислотные фенольные гидроксилы специфических почвенных кислот.

7.2. Буферность минеральных горизонтов

При переходе от органогенных горизонтов к минеральным буферность и водных суспензий, и водных и солевых вытяжек значительно снижается. При существенном уменьшении содержания углерода органических соединений ведущая роль в буферных реакциях принадлежит минеральным компонентам (Шамрикова и др., 2003 б, 2005). В почвообразующей породе двух разрезов на глубине 80-100 см появляются карбонатные включения литогенного происхождения, не влияющие на современные почвообразовательные процессы. Общим для всех минеральных горизонтов является малые значения буферности водных вытяжек к кислоте и основанию. Она практически равна буферности дистиллированной воды (2-3 ммоль/кг, Приложения 10-12) и специально не рассматривается.

Экспериментальный материал обсуждается как для всей совокупности минеральных горизонтов, так и по группам горизонтов, существенно отличающихся

друг от друга по своим свойствам. Группировка горизонтов проведена следующим образом:

- группа 1 – элювиальные по илу горизонты – $A2_1$(П), Bf(П), $A2_2$(П), A2gh($П^{пг}$), A2g($П^{пг}$) и A2gh($Пб_1$);
- группа 2 – переходные горизонты – A2B(П), A2Bg($П^{пг}$) и A2Bg($Пб_1$);
- группа 3 – иллювиальные горизонты и некарбонатный горизонт породы – B2(П), B2g($П^{пг}$), B2g($Пб_1$), Cg($Пб_1$); (B2g($П^{пг}$) по содержанию ила практически не отличается от Cg($П^{пг}$) (Шамрикова и др., 2005 а);
- группа 4 – карбонатные горизонты почвообразующей породы – Cg_{Ca}(П), Cg_{Ca}($П^{пг}$).

Буферность к кислоте

Буферность 1М KCl-вытяжек по группам горизонтов изменяется в пределах 2-6 ммоль/кг, что частично связано с широким варьированием pH начальной точки титрования – от 3.5 до 5.8. Выявить связи между буферностью к кислоте и какими-либо определенными свойствами для всей совокупности минеральных горизонтов не удалось. Для большинства минеральных горизонтов типичной подзолистой и подзолистой поверхностно-глееватой почв величина буферности солевой вытяжки практически соответствует буферности водной вытяжки и равна 2-3 ммоль/кг (Приложения 10-12).

Из данных литературы известно, что в KCl-вытяжку из минеральных горизонтов переходят ионы Al^{3+} (Чернов, 1947; Орлов, 1992 и др.), которые могут участвовать в формировании буферности к кислоте. Вопрос о формах алюминия в растворе был подробно рассмотрен в разделе 7.1. Как уже упоминалось, ионы алюминия в KCl-вытяжках во всех минеральных горизонтах, кроме горизонтов породы, содержащих карбонаты, существует преимущественно в виде Al^{3+}, $Al(OH)_2^+$ и $Al(OH)^{2+}$, поскольку pH солевых вытяжек этих горизонтов ниже 4.4 (Орлов, 1992). Эти частицы (кроме Al^{3+}) в ходе титрования кислотой KCl-вытяжек способны принимать участие в буферных реакциях за счет образования гидроксокомплексов Al^{3+} более низкой основности и частиц Al^{3+}. При титровании кислотой этих вытяжек возможно также снижение основности и диссоциация перешедших в вытяжку алюмоорганических комплексных соединений.

В горизонтах A2gh($Пб_1$), A2Bg($Пб_1$) наиболее гидроморфной почвы буферность к кислоте солевых вытяжек достоверно выше (Приложение 12) буферности водных вытяжек и составляет 6 ммоль/кг. Эти горизонты характеризуются максимальным содержанием водорастворимых органических веществ (соответственно 0.080 и 0.031 %, таблица 7.1). Буферность к кислоте в данных горизонтах частично обусловлена водорастворимыми органическими соединениями, т.е. основной буферной реакцией является протонирование карбоксильных групп растворимых органических кислот. В карбонатных горизонтах почвообразующей породы pH начальной точки титрования солевых вытяжек поднимается до 5.2-5.8, и буферность солевых и водных вытяжек характеризуются одинаково низкими величинами.

Таким образом, буферность к кислоте солевых вытяжек из минеральных горизонтов проявляется преимущественно в элювиальном и переходном горизонтах наиболее увлажненной торфянисто-подзолисто-глееватой почвы и связана с процессами снижения основности гидроксокомплексов Al^{3+} и Al-органических соединений, а также с реакциями протонирования наиболее сильнокислотных функциональных групп растворенных органических кислот, имеющих значения pK_a ниже значения pH_{KCl}. Повышенное содержание растворенных органических соединений, а в их составе низкомолекулярных кислот является следствием увеличения уровня гидроморфизма почв (глава 3).

Буферность водных суспензий. Для совокупности минеральных горизонтов, за исключением карбонатных горизонтов породы и горизонтов $A2_1$(П), Bf(П), A2gh($П^{пг}$), A2g($П^{пг}$) с высокой массовой долей углерода органических соединений ($\acute{\omega}(C_{общ}) >$ 0.8 %), был построен график зависимости между суммарной буферностью к кислоте и содержанием обменных катионов. Регрессионное уравнение и коэффициент корреляции подтверждают (r = 0.91, P = 0.95, рисунок 7.6) наличие тесной линейной связи между этими величинами. Однако во многих минеральных горизонтах, особенно в горизонтах A2B и B2, буферность в несколько раз меньше суммы обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}. Причина такого несоответствия заключается в том, что значение pH в системе, равное 3, при титровании кислотой устанавливается тогда, когда количество добавленных протонов существенно меньше суммы обменных катионов. Это значит, что в процессе титрования кислотой многих минеральных горизонтов катионно-обменные процессы с участием протона не успевают достичь состояния равновесия.

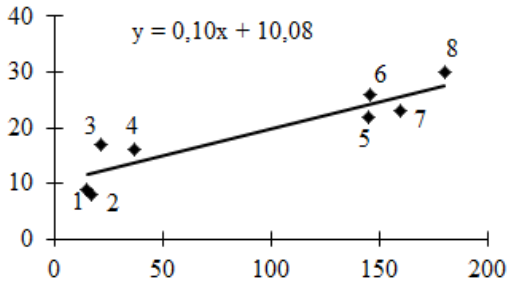


Рисунок 7.6 – Взаимосвязь между буферностью водных суспензий к кислоте (ммоль/кг; *ось ординат*) и содержанием обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} ($n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг; *ось абсцисс*): 1 – A2Bg(П^{пг}), 2 – A2Bg(Пб$_1$), 3 – A2$_2$(П), 4 – A2B(П), 5 – B2g(Пб$_1$), 6 – B2g(П^{пг}), 7 – Cg(Пб$_1$), 8 – B2(П)

Более подробно аспекты буферности минеральных горизонтов к кислоте рассматриваются ниже по группам горизонтов.

Элювиальные по илу горизонты

Это самая пестрая по свойствам группа горизонтов, которые существенно различаются по значениям pH_{H2O} и pH_{KCl}, содержанию обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}, аморфных Al и Fe, общего углерода органических соединений, значениям обменной и гидролитической кислотностей (таблица 2.4). Поэтому значения буферности водных суспензий по горизонтам варьирует в широких пределах от 6 до 32 ммоль/кг (Приложения 10-12).

Во всех элювиальных по илу горизонтах, кроме горизонтов A2$_1$(П) и Bf(П), буферность к кислоте водных суспензий меньше суммы обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}. Данное явление, как уже говорилось выше, с влиянием кинетического фактора, когда в суспензии значение pH 3 устанавливается раньше, чем будут вытеснены обменные катионы; поэтому кинетически предпочтительнее оказываются реакции с участием Al^{3+}. В процессе титрования кислотой водной суспензии подзолистого горизонта при неполном вытеснении обменных катионов в раствор переходит значительное количество Al^{3+} за счет различных совместно протекающих реакций (глава 6). К таким реакциям относятся растворение тонкодисперсных свободных гидроксидов Al^{3+}, растворение прослоек гидроксида Al^{3+} в хлоритизированных минералах, составляющих значительную долю илистой фракции в исследованных подзолистых почвах (Почвообразование ..., 1978; Почвы зоны переброски, 1983), вытеснение протоном Al^{3+},

находящегося в тетраэдрической сетке трехслойных минералов, по схеме, предложенной Н.Г. Васильевым и Ф.Д. Овчаренко (1977). Другими процессами, приводящими к появлению в растворе Al^{3+}, могут быть диссоциация Al-органических комплексных соединений и реакции катионного обмена. При этом обменный Al^{3+}, вероятно, вытесняется в раствор не столько непосредственно протоном, сколько ионами щелочноземельных металлов и калия, перешедшими в раствор при титровании кислотой. Еще одной буферной реакцией, связанной с соединениями Al^{3+}, может быть протонирование гидроксильных групп на поверхности частиц аморфных гидроксидов Al^{3+} (Stumm, 1992).

Существенная роль соединений Al^{3+} в создании буферности к кислоте водных суспензий элювиальных горизонтов подтверждается высоким значением коэффициента корреляции между значениями буферности суспензии к кислоте и содержанием алюминия, извлекаемого вытяжкой Тамма (r = 0.65, P = 0.95), а также большим сходством этих величин в горизонтах $A2_2$(П) и Bf(П) (рисунок 7.7). При введении в расчеты данных о содержании оксалатнорастворимого Fe значения коэффициента корреляции снижается до 0.62, что подтверждает вывод, сделанный на основе модельного эксперимента о меньшем участии соединений Fe по сравнению с Al при титровании суспензии кислотой до pH 3, т.к. растворение гидроксидов Fe происходит при более низких значениях pH.

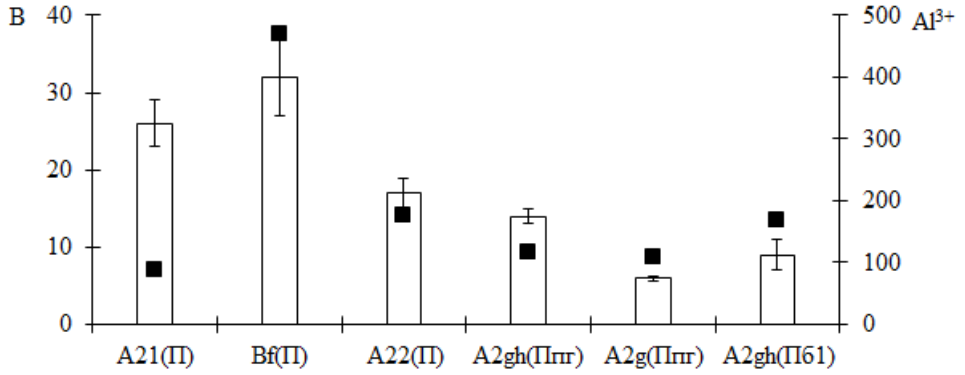


Рисунок 7.7 – Содержание Al^{3+} в вытяжке Тамма (Al^{3+} – ■, $n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг) и буферность к кислоте элювиальных по илу горизонтов (B – □, ммоль/кг)

Обнаружена зависимость между буферностью к кислоте и значениями pH (r = 0.66, P = 0.95), которая соответствует начальной точке титрования водной суспензии, что согласуется с выводами Г.М. Кашулиной (2002), которая проводила эксперименты

по воздействию кислых растворов на подзолы. Начальная точка титрования определяет количество протонированных и депротонированных позиций, как органических соединений, так и минеральных компонентов. Возможно, по этой причине нет корреляции между общим углеродом органических соединений и буферностью для всей совокупности элювиальных горизонтов.

Соотношению буферности водных суспензий к кислоте и содержания углерода органических соединений среди элювиальных по илу горизонтов можно условно выделить две подгруппы (рисунок 7.8). Первая подгруппа включает горизонты A2gh($П^{пг}$), A2gh($Пб_1$) и A2g($П^{пг}$) подзолистых почв повышенной степени гидроморфизма и характеризуется более низкими значениями начальной точки титрования, относительно низкой буферностью (6-14 ммоль/кг) при высоком содержании углерода органических соединений (1.4-4.3 %). Вторая подгруппа включает горизонты $A2_1$(П), Bf(П) и $A2_2$(П) хорошо дренированной, наименее гидроморфной, подзолистой почвы. Эта группа отличается более высокими значениями начальных точек титрования, более высокими значениями буферности (17-32 ммоль/кг) при более низком содержании общего углерода органических соединений (0.4-1.2 %). При этом в каждой из подгрупп буферность возрастает с увеличением содержания $С_{общ}$. Следовательно, буферность к кислоте элювиальных по илу горизонтов в типичной подзолистой почве выше, чем в более гидроморфных подзолистых почвах при более низком содержании углерода органических соединений. Указанные отличия в значениях и структуре буферности водных суспензий элювиальных горизонтов автоморфной типичной подзолистой почвой от соответствующих горизонтов полугидроморфных почв объясняются более высокими значениями pH начальной точки титрования в типичной подзолистой почве, что определяется присутствием в составе твердой фазы этих почв большего количества относительно более слабокислотных компонентов. Данный вывод полностью подтверждают результаты определения низкомолекулярных органических кислот в водных вытяжках из среднетаежных почв разной степени увлажнения (глава 3).

Слабокислотными буферными компонентами являются аморфные соединения Al и в меньшей степени – Fe, переходящие в вытяжку Тамма. Максимальное количество оксалатнорастворимых соединений Al и Fe наблюдается в горизонте Bf(П), который имеет максимальную буферность к кислоте. Роль этих соединений может проявляться в протонировании поверхностных гидрокисльных групп, так и в растворении наиболее

тонкодисперсных частиц в условиях кислой реакции, причем реакции протонирования могут осуществляться не только на поверхности частиц гидроксидов Al, но и на поверхности частиц гидроксидов Fe.

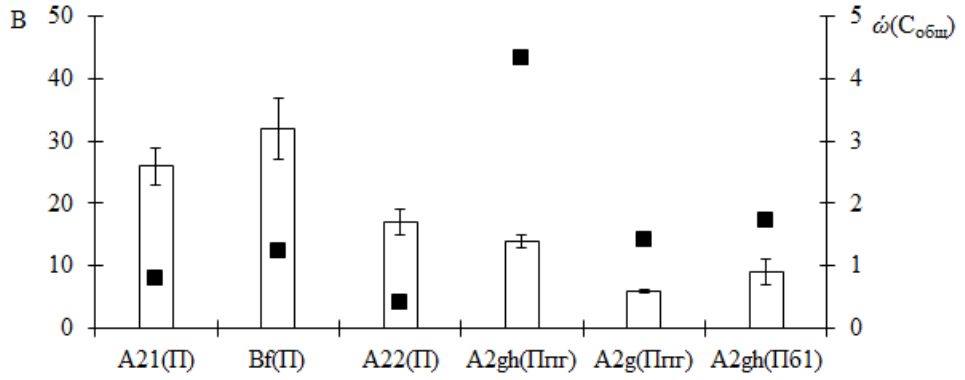


Рисунок 7.8 – Буферность водных суспензий к кислоте (B – □, ммоль/кг), содержание углерода органических соединений элювиальных по илу горизонтов ($\acute{\omega}(C_{общ})$ – ■, %)

Точно количественно оценить вклад процессов растворения и протонирования несиликатных соединений Fe и Al в создании буферности водных суспензий элювиальных минеральных горизонтов без проведения специальных исследований невозможно, и в этом отношении можно сделать только ориентировочные расчеты. По данным модельного опыта (глава 6) для горизонта $A2_2$(П) подзолистой почвы при титровании кислотой от pH начальной точки титрования до pH 3 в раствор перешло 6.2 ммоль/кг Al^{3+}, что составило 39 % от количества поглощенных в процессе титрования протонов. Учитывая, что при этом содержание обменного Al^{3+} незначительно увеличилось, можно сделать вывод о том, что Al^{3+} появился в растворе преимущественно за счет процессов растворения соединений Al^{3+} в твердой фазе. Это положение подтверждается снижением в процессе титрования содержания оксалатнорастворимых Fe и Al.

В то же время, по данным Сигга и Штама (1981) содержание способных к протонированию поверхностных гидроксильных групп для гетита составляет 0.2 ммоль/г при удельной поверхности гетита, равной 120 $м^2$/г. Если принять эту величину для гидроксидов и Fe и Al, то с учетом содержания несиликатных соединений этих элементов в исследованных горизонтах, получаем, что на реакции протонирования может быть израсходовано 1-2 ммоль протонов, т.е. значительно меньше, чем на

реакции растворения соединений Al^{3+}. В действительности эта величина может оказаться больше, поскольку удельная поверхность гидроксидов в изучаемых образцах может быть и выше, чем приведенная в работе (Sigg, Stumm, 1981). Диапазон значений pH, в котором может происходить протонирование OH^--групп на поверхности частиц гидроксидов Fe и Al, не вполне определенен, т.к. имеющиеся в литературе сведения о величине точки нулевого заряда минералов гидроксидов Fe и Al варьируют в широких пределах (Пинский, 1997). Во всех элювиальных горизонтах значительная буферная роль принадлежит органическим соединениям. Из литературы известно, что в условиях повышенного увлажнения трансформация органических остатков протекает с образованием более сильнокислотных компонентов (глава 3).

Таким образом, уровень гидроморфизма почв значительно влияет на величину и природу буферности элювиальных по илу горизонтов к кислоте. Элювиальные горизонты автоморфной почвы обладают более высокими значениями буферности за счет активного участия аморфных соединений алюминия, обменных катионов и органических веществ. В более увлажненных почвах решающее значение в формировании буферности принадлежит органическим соединениям, которые, разлагаясь в условиях избыточного увлажнения, обладают наиболее сильнокислотными свойствами, что на примере органогенных горизонтов было показано в главе 3.

Переходные горизонты A2B

Переходные горизонты, входящие в эту группу, также весьма отличаются друг от друга по свойствам. В ряду A2B(П)→A2Bg($П^{пг}$) →A2Bg($Пб_1$) закономерно повышается обменная и гидролитическая кислотность, незначительно увеличивается содержание общего углерода органических соединений и снижаются содержание обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}, количество оксалатнорастворимых Fe и Al, значения pH_{H2O} и pH_{KCl} (таблица 2.4); несколько увеличивается содержание илистой фракции. Буферность к кислоте водных суспензий горизонтов A2Bg($П^{пг}$) и A2Bg($Пб_1$) достоверно не различается и составляет 8-9 ммоль/кг. В горизонте A2Bg(П) она значимо выше – 16 ммоль/кг – в соответствии с более высоким значением pH начальной точки титрования и более высоким содержанием главных буферных компонентов. Буферность к кислоте переходных горизонтов может быть обеспечена обменными катионами и оксалатнорастворимыми

соединениями алюминия (рисунок 7.9). В каких соотношениях данные компоненты участвуют в буферных реакциях в рамках данного эксперимента не установлено.

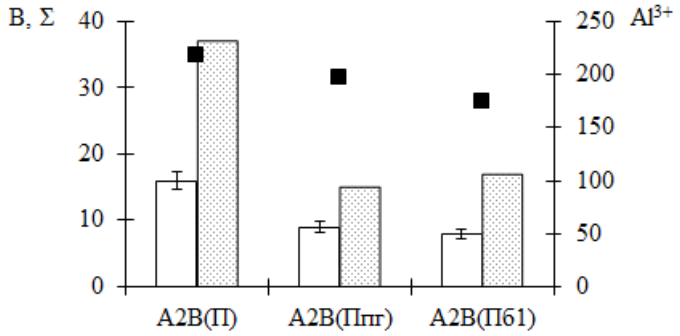


Рисунок 7.9 – Содержание суммы обменных Ca^{2+}, Mg^{2+} (Σ – ▨, $n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг), Al^{3+} в вытяжке Тамма веществ (Al^{3+} – ■, $n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг), буферность к кислоте (B – □, ммоль/кг)

Таким образом, в горизонтах A2B, так же, как и в элювиальных горизонтах, но в меньшей степени с увеличением уровня гидроморфизма буферность водных суспензий к кислоте снижается за счет более кислой реакции среды, меньшей насыщенности почвенного поглощающего комплекса и меньшего содержания аморфного Al. Причины, вызывающие эти изменения при нарастании гидроморфизма, рассматривались в предыдущем разделе.

Иллювиальные горизонты B и бескарбонатный горизонт породы Cg(Пб$_1$)

Эта группа объединяет горизонты B2(П), B2g(П^{пг}), B2g(Пб$_1$) и Cg(Пб$_1$). По сравнению с вышележащими (переходными) горизонтами перечисленные горизонты имеют более высокое значение буферности (22-30 ммоль/кг, Приложения 10-12), поскольку они характеризуются более высокими значениями pH НТТ и большей степенью насыщенности почвенного поглощающего комплекса при более высоком содержанием илистой фракции и лабильных минералов в ее составе (Почвы зоны переброски…, 1983). Буферность проявляется в диапазонах значений pH 5-6, 4-5 и 3-4, на долю которых приходится соответственно 4-13, 27-31 и 60-65 % от общей буферности к кислоте.

Из исследованных иллювиальных горизонтов горизонт B2(П) по сравнению с горизонтами B других почв имеет самые высокие значения pH_{H2O} и pH_{KCl}, максимальное содержание обменных катионов, минимальные значения обменной и гидролитической

кислотности (таблица 2.4) и соответственно – наибольшую буферность к кислоте водной суспензии. Указанные изменения частично обусловлены повышением кислотности почвы в условиях избыточного увлажнения, как уже указывалось в предыдущих главах, а частично – разной глубиной залегания карбонатов в исследованных почвах. Определенное влияние на различия в буферности оказывает также несколько более тяжелый гранулометрический состав горизонта B2(П) по сравнению с горизонтами B2 других почв и соответственно – более высокое содержание разбухающих минералов монтмориллонитовой группы (Шамрикова и др., 2005 а).

Потенциальная способность горизонтов B2 и Cg($Пб_1$) нейтрализовать кислоты только за счет обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} весьма высока, составляя 145-198 ммоль/кг (Приложения 10-12). Как и в вышележащих горизонтах, в силу влияния кинетического фактора в процессе титрования значение pH, равное 3, устанавливается тогда, когда лишь небольшая часть обменных катионов переходит из почвенного поглощающего комплекса в раствор. Как показал модельный эксперимент (глава 6), при титровании кислотой горизонта B2 типичной подзолистой почвы соединения Al и Fe в нейтрализации кислоты не участвуют.

Таким образом, при титровании кислотой водных суспензий иллювиальных горизонтов и бескарбонатного горизонта почвообразующей породы основной буферной реакцией является вытеснение протоном обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}, причем при титровании до pH 3 в раствор вытесняется только небольшая часть имеющихся в составе почвенного поглощающего комплекса обменных катионов. При нарастании увлажнения прослеживается некоторое снижение буферности к кислоте за счет увеличения кислотности.

Карбонатные горизонты почвообразующей породы

Горизонты Cg_{Ca}(П) и $Cg_{Ca}(П^{пг})$ представляют собой крупнопылеватые карбонатные покровные суглинки. Анализ физико-химических свойств, групп и форм соединений Fe и Al, содержания и качественного состава илистой фракции показал (Путеводитель..., 2002), показал, что эти горизонты весьма близки между собой. В связи с этим буферность водных суспензий с учетом величины погрешности практически одинакова – и по интервалам pH, и общая, и составляет 87 и 67 ммоль/кг. Главными буферными реакциями, протекающими в этих горизонтах в процессе титрования

кислотой, является растворение карбонатов и вытеснение протоном обменных катионов. Поэтому буферные реакции осуществляются в широком диапазоне значений pH – от 8 до 3.

Таким образом, при титровании кислотой водных суспензий иллювиальных горизонтов и бескарбонатного горизонта почвообразующей породы главной буферной реакцией является вытеснение протоном обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}, причем при титровании до pH 3 в раствор вытесняется только небольшая часть катионов, имеющихся в составе почвенного поглощающего комплекса. С ростом гидроморфизма прослеживается некоторое снижение буферности к кислоте за счет увеличения кислотности.

Буферность к основанию

Буферность 1М KCl-вытяжек. Буферность к основанию KCl-вытяжек – как суммарная, так и по отдельным интервалам pH – в большинстве образцов в несколько раз ниже, чем водных суспензий за счет участия в буферных реакциях в суспензиях компонентов твердой фазы. Эта закономерность для всех образцов отчетливо проявляется в интервалах pH > 6.

В интервалах более низких значений pH в некоторых образцах из элювиальных горизонтов буферность KCl-вытяжек существенно выше, чем суспензии. Так, в типичной подзолистой почве буферные реакции в KCl-вытяжках начинаются уже при значениях pH 4-5, в то время как в водной суспензии начальная точка титрования во всех горизонтах лежит в области более высоких значений pH. В элювиальном горизонте A2gh($П^{пг}$) в диапазоне pH от 4 до 5 буферность солевой вытяжки превышает буферность водной суспензии более чем в два раза.

Обменный Al^{3+}, который при определении обменной кислотности вытесняется ионами калия в раствор KCl и вступает в реакцию гидролиза, не полностью вытесняется ионами натрия в процессе титрования NaOH водной суспензии до pH 8. Эта закономерность объясняется не только тем, что K^+ является более сильным вытеснителем по отношению к Al^{3+}, чем Na^+, но и более длительным сроком взаимодействия почвы с раствором KCl в процессе приготовления вытяжки, чем с раствором NaOH при титровании водной суспензии (глава 1).

Сопоставление результатов титрования KCl-вытяжек до pH 8 с результатами определения обменной кислотности по Соколову (рисунок 7.10) показывает, что при

высокой линейной корреляции (r = 0.92, P = 0.95) между этими показателями в первом случае величины кислотности получаются примерно на 30 % меньше, чем во втором. Поскольку в обоих случаях KCl-вытяжки готовили из одних образцов по единой методике и титровали до одного и того же значения pH, выявленную разницу следует отнести к различию методов регистрации pH. Абсолютные значения буферности KCl-вытяжек варьируют по разным почвам и горизонтам в широких пределах – от 4 до 43 ммоль/кг (Приложения 10-12). Закономерности дифференциации буферности KCl-вытяжек к основанию близки к таковым в отношении обменной кислотности: наибольшая буферность солевой вытяжки свойственна горизонту A2gh(П^{пг}), в каждом из горизонтов общая буферность уменьшается с глубиной параллельно повышению pH начальной точки титрования и снижению обменной кислотности.

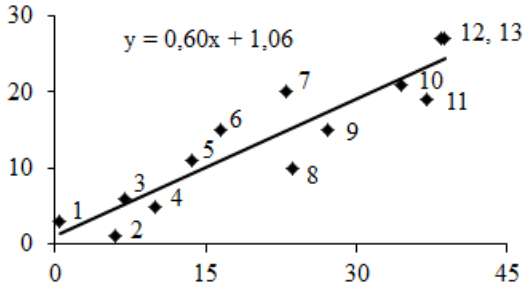


Рисунок 7.10 – Взаимосвязь буферности KCl-вытяжек к основанию в диапазоне pH НТТ-8 (ммоль/кг; *ось ординат*) и обменной кислотностью (n(1/z X^{z+})/m, ммоль/кг; *ось абсцисс*): 1 – Cg(Пб$_1$); 2 – B2(П); 3 – B2g(Пб$_1$); 4 – B2g(П^{пг}); 5 – A2$_2$(П); 6 – A2B(П); 7 – A2$_1$(П); 8 – Bf(П); 9 – A2Bg(П^{пг}); 10 – A2g(П^{пг}); 11 – A2Bg(Пб$_1$); 12 – A2gh(Пб$_1$); 13 – A2gh(П^{пг})

Во всех горизонтах, кроме A2g(П^{пг}), наблюдается одна и та же структура буферности KCl-вытяжек: имеется максимум в интервале pH 4-6, после чего она резко снижается и вновь возрастает при pH 8-10, причем в ряде случаев величины буферности в интервалах pH 4-6 и 8-10 оказываются близкими. Результаты можно объяснить следующим образом. В интервале pH 4-6 основной буферной реакцией является осаждение вытесненного в раствор гидроксида Al^{3+} через серию положительно заряженных гидроксокомплексов все более высокой основности. При pH 6 эта реакция заканчивается, т.к. практически весь содержавшийся в растворе Al^{3+} оказывается осажденным; при pH 8 начинается реакция растворения осажденного гидроксида Al^{3+} с образованием отрицательно заряженных гидроксокомплексов. Близость значений

буферности в интервалах pH 4-6 и 8-10 свидетельствует о том, что при pH 10 в основном заканчивается реакция растворения осажденного гидроксида Al^{3+}. В результате зависимость буферности KCl-вытяжек от pH напоминает график зависимости растворимости гидроксида Al^{3+} от pH (Орлов, 1992). Причины, по которым эта закономерность не появилась в горизонте A2g($П^{пг}$), не установлены.

Буферность водных суспензий. На основании модельного эксперимента (глава 6) и анализа литературы было установлено, что в процессе титрования до pH 8 снижается количество обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} и увеличивается концентрация этих элементов в жидкой фазе за счет их вытеснения из почвенного поглощающего комплекса ионами натрия. При титровании в интервале pH 8-10 наблюдается значительное повышение содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} и в почвенном поглощающем комплексе и, особенно, в растворе – вероятно за счет растворения Ca-содержащих соединений в условиях щелочной среды. Было также выявлено, что при pH начальной точки титрования в растворе присутствует Al^{3+} в количестве 0.2-0.5 ммоль/кг. В процессе титрования до pH 6 он исчезает из раствора, осаждаясь в форме гидроксида, а в интервале pH 8-10 вновь появляется в жидкой фазе, очевидно, в форме отрицательно заряженных гидроксокомплексов, образующихся при растворении осажденного гидроксида Al^{3+}. Аналогичная картина в поведении Al^{3+} в системе твердая фаза-раствор при непрерывном потенциометрическом титровании водной суспензии горизонта A2 подзолистой почвы была выявлена ранее (Соколова и др., 2001). Кроме того, модельный эксперимент (глава 6) показал, что количество OH^--групп, поглощенных при титровании основанием до pH 10 водных суспензий минеральных горизонтов, в несколько раз выше суммы переходящих в жидкую фазу Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Mn^{2+}, $Fe^{3+/2+}$ и Al^{3+}. Это значит, что основное количество OH^--групп при титровании расходуется на депротонирование функциональных групп с соответствующим изменением заряда частиц. В горизонтах, где есть органические соединения, в реакции депротонирования участвуют, прежде всего, карбоксильные, аминные и фенольные группы органических кислот. В горизонтах, где низкое содержание углерода органических соединений, реакция депротонирования осуществляется преимущественно на гидроксильных группах, находящихся на поверхности частиц гидроксидов Fe и Al, на боковых сколах глинистых кристаллитов и на одной из базальных плоскостей каолинита.

Таким образом, можно заключить, что буферность к основанию водных суспензий минеральных горизонтов почв должна зависеть от pH начальной точки титрования, содержания илистой фракции, органического вещества и несиликатных соединений Fe и Al.

Приведенные в таблицах 2.4 и 7.2 физико-химические характеристики исследованных почв позволяют приблизительно оценить возможный вклад гумусовых кислот и несиликатных соединений Fe и Al в создание буферности водных суспензий к основанию. На основании данных Ж.Н. Козачок (1997) о содержании гуминовых и фульвокислот в элювиальных и переходных горизонтах типичной подзолистой и торфянисто-подзолисто-глееватой почв, было рассчитано количество NaOH, которое может расходоваться на титрование функциональных групп гумусовых кислот (таблица 7.2).

Таблица 7.2 – Суммарное содержание гуминовых и фульвокислот (Козачок, 1997)

Горизонты	ГК+ФК (%)
Типичная подзолистая почва	
$A2_1$	42.07
$A2_2$	46.28
A2B	70.70
Торфянисто-подзолисто-глееватая почва	
A2gh	29.85
A2B	37.81

В горизонтах автоморфной подзолистой почвы сумма гумусовых кислот составляет 42-46 % от содержания общего углерода органических соединений, полугидроморфной – 30 %. Наиболее часто встречающееся содержание карбоксильных групп гумусовых кислот подзолистой почвы составляет 5.5 моль/кг, фенольных гидроксилов этих кислот – 12.5 моль/кг (Орлов, 1990). Следовательно, гумусовые кислоты в разных горизонтах могут содержать 11-28 ммоль/кг почвы карбоксильных групп и 25-63 ммоль/кг почвы фенольных групп. Используя эти расчеты, можно заключить, что при титровании до pH < 8 в горизонтах Bf(П), $A2_2$(П) и A2gh($П6_1$) гумусовые кислоты могут определять половину буферной способности. В процессе

титрования основанием до pH 10 в горизонте A2g($П^{пг}$) на органические вещества может приходиться 20-30, в горизонте A2gh($П^{пг}$) – 60-80 % от общего количества поглощенных OH^--групп.

Установлено, что способность тонкодисперсного гетита поглощать и отдавать H^+ измеряется величиной 0.2 ммоль/г для частиц размером < 20 мкм (Sigg, Stumm, 1981). Если принять во внимание эти результаты и содержание несиликатных соединений Fe и Al в исследованных почвах, получаем, что на реакцию депротонирования может быть израсходовано OH^--групп от 1 до 3 ммоль/кг, что составляет лишь незначительную часть буферности водных суспензий при их титровании основанием в интервале pH 8-10. В действительности, вклад реакции депротнирования OH^--групп на поверхности гидроксидов Fe и Al, вероятно, выше, т.к. значительная часть несиликатных соединений Fe и Al представлена частицами меньших размеров, чем в опыте Сигга и Штамма (Sigg, Stumm, 1981).

Как уже упоминалось выше, диапазон значений pH, в котором осуществляется реакция депротонирования OH^--групп гидроксидов Fe и Al трудно определить точно из-за большого разброса приводимых в литературе значений pH точки нулевого заряда гидроксидов Fe и Al (Пинский, 1997) и отсутствия данных по их минералогическому составу. Не исключена также возможность полного растворения наиболее тонкодисперсных частиц гидроксидов Fe и Al в условиях щелочной реакции с образованием отрицательно заряженных гидроксокомплексов, а также растворения межпакетных прослоек гидроксида Al^{3+} в минералах группы почвенных хлоритов. Из литературы известно, что почвенные хлориты составляют значительную часть илистой фракции в элювиальных горизонтах исследованных почв (Почвы зоны…, 1983) и что межпакетный материал в минералах группы почвенных хлоритов начинает растворяться в условиях щелочной реакции (Rich, 1968; Мартынов, Соколова, 1977). Вместе с тем, данные модельного эксперимента (глава 6) показывают, что реакция депротонирования поверхностных гидроксильных групп играет большую роль, чем реакция растворения.

Все почвы и горизонты характеризуются единой закономерностью в структуре буферности к основанию водных суспензий: с увеличением значений pH эта величина по интервалам pH возрастает. Исключение составляет горизонт A2gh($Пб_1$), в котором наблюдается небольшой максимум буферности в интервале pH 6-7 по сравнению с диапазоном pH 7-8.

Увеличение буферности к основанию с ростом pH можно объяснить совокупным влиянием следующих факторов. Во-первых, в процессе титрования в каждом данном интервале pH не все буферные реакции успевают дойти до конца, часть этих реакций продолжается при все более высоких значениях pH. Во-вторых, в процессе титрования раствором NaOH происходит насыщение почвы ионами натрия и, соответственно, ее диспергирование, что приводит к увеличению доступности дополнительных функциональных групп. Кроме того, при pH > 8 происходит заметное увеличение растворимости практически всех минералов (Van Breemen, Wielemaker, 1974), в том числе и гидроксида Al^{3+}, образовавшегося при осаждении Al^{3+}, вытесненного из почвенного поглощающего комплекса в процессе непрерывного потенциометрического титрования при более низких значениях pH.

Выявлена общая тенденция к увеличению буферности суспензии к основанию с ростом обменной кислотности (рисунок 7.11). Возможные причины этих различий обсуждались в главе 1 и в разделе о буферности водных суспензий органогенных горизонтов к основанию.

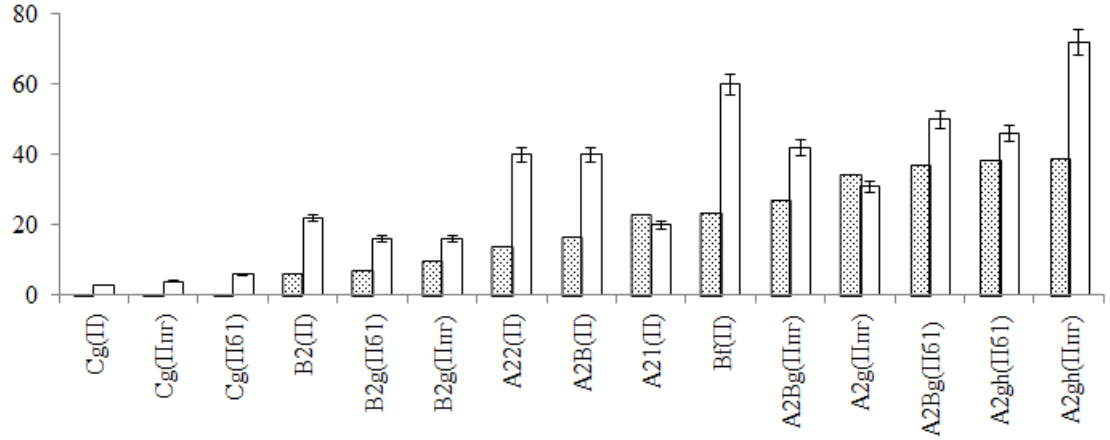


Рисунок 7.11 – Обменная кислотность (▨, $n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг), буферность водных суспензий к основанию в диапазоне pH НТТ-8 (□, ммоль/кг)

Буферность водных суспензий при титровании до pH 8 увеличивается с ростом обменной кислотности (рисунок 7.12, r = 0.75, P = 0.95), хотя и превышает последнюю примерно вдвое в большинстве образцов за счет активного участия более слабокислотных компонентов, имеющих значения pK_a выше значений pH KCl-вытяжки.

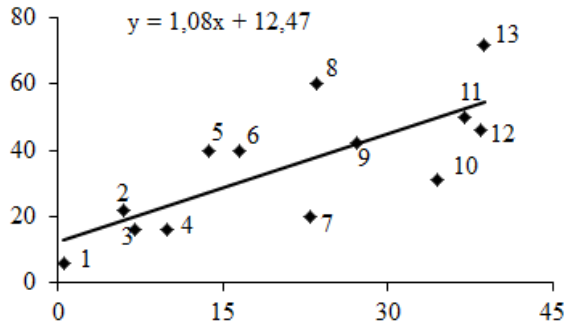


Рисунок 7.12 – Взаимосвязь буферности водных суспензий к основанию в диапазоне pH НТТ-8 (ммоль/кг; *ось ординат*) и обменной кислотности ($n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг; *ось абсцисс*): 1 – Cg(Пб$_1$); 2 – B2(П); 3 – B2g(Пб$_1$); 4 – B2g(П^{пг}); 5 – A2$_2$(П); 6 – A2B(П); 7 – A2$_1$(П); 8 – Bf(П); 9 – A2Bg(П^{пг}); 10 – A2g(П^{пг}); 11 – A2Bg(Пб$_1$); 12 – A2gh(Пб$_1$); 13 – A2gh(П^{пг})

Такая же тесная корреляция наблюдается между буферностью водных суспензий к основанию при титровании до pH 8 и гидролитической кислотностью (рисунок 7.13; r = 0.75, P = 0.95), поскольку, они имеют общую природу – в их формировании основную роль играют зависимые от pH слабокислотные компоненты.

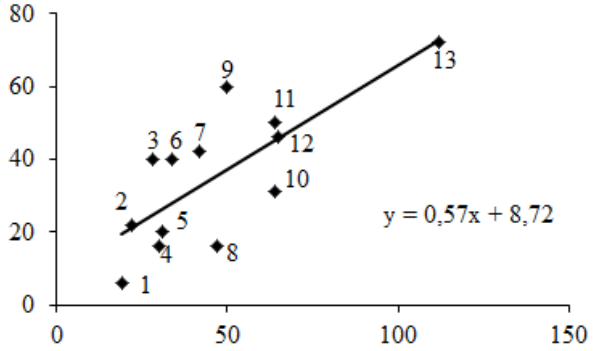


Рисунок 7.13 – Зависимость между буферностью водных суспензий к основанию в диапазоне pH НТТ-8 (ммоль/кг; *ось ординат*) и гидролитической кислотностью ($n(1/z\ X^{z+})/m$, ммоль/кг; *ось абсцисс*): 1 – Cg(Пб$_1$); 2 – B2(П); 3 – B2g(Пб$_1$); 4 – B2g(П^{пг}); 5 – A2$_2$(П); 6 – A2B(П); 7 – A2$_1$(П); 8 – Bf(П); 9 – A2Bg(П^{пг}); 10 – A2g(П^{пг}); 11 – A2Bg(Пб$_1$); 12 – A2gh(Пб$_1$); 13 – A2gh(П^{пг})

Несмотря на близость значений этих показателей, в ряде образцов буферность водных суспензий при титровании до pH 8 несколько меньше гидролитической кислотности, хотя равновесные значения pH NaOAc-вытяжек ниже 8. Это можно объяснить значительно более коротким временем взаимодействия почвы с реагентом в

процессе титрования, чем с раствором NaOAc при определении потенциальной кислотности. При наличии указанной общей закономерности исследованные почвы и горизонты различаются между собой не только по значениям общей буферности, но и по ее структуре, поэтому рассмотрим экспериментальные данные результатов титрования основанием для отдельных групп минеральных горизонтов.

Элювиальные по илу горизонты

Буферность к основанию максимальна в горизонтах A2gh($П^{пг}$) и Bf(П). В горизонте A2gh($П^{пг}$) ее увеличение связано с наибольшим содержанием общего углерода органических соединений (4.3 %, что в 2.5-10.0 раз выше, чем в остальных минеральных горизонтах), и наиболее кислой реакцией среды. В горизонте Bf(П) содержание гумуса также повышено, хотя в меньшей степени (1.2 %, таблица 2.1), но реакция среды значительно менее кислая. Вероятно, высокое значение буферности к основанию водной суспензии этого горизонта связана с повышенным содержании несиликатных Fe и Al, и главной буферной реакцией является депротонирование их поверхностных гидроксилов.

Таким образом, в элювиальных по илу горизонтах подзолистых почв главнейшими буферными реакциями при титровании основанием в интервале от начальной точки титрования до 8 являются: нейтрализация протонов, образовавшихся за счет гидролиза вытесненного в раствор обменного Al^{3+} с образованием гидроксида Al^{3+}, образование гидроксидов вытесненных в раствор ионов щелочноземельных металлов, депротонирование OH^--групп на поверхности частиц гидроксидов Fe и Al и депротонирование карбоксильных групп гумусовых кислот.

При титровании в интервале pH 8-10 продолжается реакция депротонирования поверхностных OH^--групп на частицах гидроксидов Fe и Al, осуществляется диссоциация фенольных гидроксилов специфических органических кислот и частично растворяются межпакетные прослойки гидроксида Al^{3+} в почвенных хлоритах и осажденный на предшествующих этапах титрования гидроксид Al^{3+} с образованием отрицательно заряженных гидроксокомплексов. Влияние гидроморфизма выражается в более активном участии органических соединений полугидроморфных почв в формировании буферности**.**

Переходные, иллювиальные горизонты и горизонты почвообразующей породы

Заметное увеличение общей буферности водной суспензии во всех трех почвах наблюдается при переходе от горизонтов А2 к горизонтам А2В параллельно увеличению содержания илистой фракции. Вниз по профилю при переходе к горизонтам В и С общая буферность снижается за счет повышения pH начальной точки титрования и уменьшения кислотности, несмотря на увеличение содержания ила.

Значения общей буферности горизонтов А2В варьируют незначительно – от 83 до 109 ммоль/кг, причем более половины буферности приходится на диапазон pH от 8 до 10, соответствующий наиболее слабокислотным компонентам. Значимых различий в величине общей буферности между переходными горизонтами почв разного уровня гидроморфизма не выявлено, но в структуре буферности горизонта А2В подзолистой поверхностно-глееватой почвы, в отличие от переходных горизонтов других почв, появляется буферность в диапазоне значений pH 4-5, соответствующая более сильнокислотным компонентам.

Иллювиальные горизонты В2 по сравнению с вышележащими горизонтами А2 и А2В характеризуются вдвое меньшей общей буферностью (52-57 ммоль/кг, таблица 2.4, Приложения 10-12) в связи с резким снижением обменной кислотности и увеличением степени насыщенности почвенного поглощающего комплекса и содержания обменных катионов. При этом горизонты В2 почв разного уровня гидроморфизма достоверно не различаются по буферным характеристикам, т.к. они имеют близкое значение pH начальной точки титрования и близкий состав почвенного поглощающего комплекса при одинаково низком содержании гумуса и не очень больших различиях в содержании оксалатнорастворимых Fe и Al. В горизонтах С всех трех почв обменная кислотность практически равна нулю, а значение общей буферности к основанию одинаково (44-47 ммоль/кг).

На основании данных модельного опыта (глава 6, таблица 7.2) и сравнительного анализа свойств исследованных почв (таблица 2.4) можно предполагать, что набор буферных реакций при титровании основанием водных суспензий горизонтов А2В и В2 и С во многих отношениях будет таким же, как и при титровании элювиальных горизонтов, но вклад различных компонентов в создание буферности будет несколько иным: больше основания затрачивается на образование гидроксидов вытесненных в раствор ионов щелочноземельных металлов за счет их более высокого содержания в

исходной почве и меньше – на реакцию депротонирования функциональных групп гумусовых кислот в связи с более низким содержанием углерода органических соединений.

Таким образом, в переходных горизонтах влияние гидроморфизма почв проявляется в некотором увеличении буферности к основанию за счет увеличения обменной кислотности и более активного участия органических соединений. В горизонтах В и С уровень увлажненности почв не влияет на природу и значения буферности.

Оценка сходства исследованных почв методом кластерного анализа

По показателям буферности к кислоте и основанию построены дендрограмма сходства горизонтов и разрезов почв (рисунок 7.14). Из денрограммы видно, что хорошо выделились совокупности горизонтов: органогенных, подзолистых горизонтов (кроме потечно-гумусовых) вместе с A2B, горизонтов В и горизонтов С. Одна из возможных причин сходства этих генетически разных горизонтов – не столь сильные различия в содержании илистой фракции.

Наименьшее сходство обнаруживают органогенные и элювиальные горизонты. По буферным характеристикам объединились существенно различающиеся по генезису, но относящиеся к единой группе элювиальных по илу горизонты Bf (П), A2g ($П^{пг}$) и A2gh ($Пб_1$). Общим свойством этих горизонтов является повышенное значение зависимой от pH кислотности, носителями этой кислотности в Bf являются несиликатные соединения Fe и Al, а в горизонтах A2gh – органическое вещество. Особую группу составляет совокупность горизонтов В и С, причем уровень сходства одноименных горизонтов разных разрезов выше, чем разных горизонтов одного разреза, что соответствует ранее полученным результатам (Втюрин, Певный, 1996). Это свидетельствует о том, что поверхностное увлажнение мало влияет на показатели кислотно-основной буферности этих горизонтов и об однотипности почвообразующей породы.

Согласно этой дендрограмме сходства разрезов почв подзолистая поверхностно-глееватая почва включена в одну группу с типичной подзолистой почвой, которая отлична от полугидроморфной.

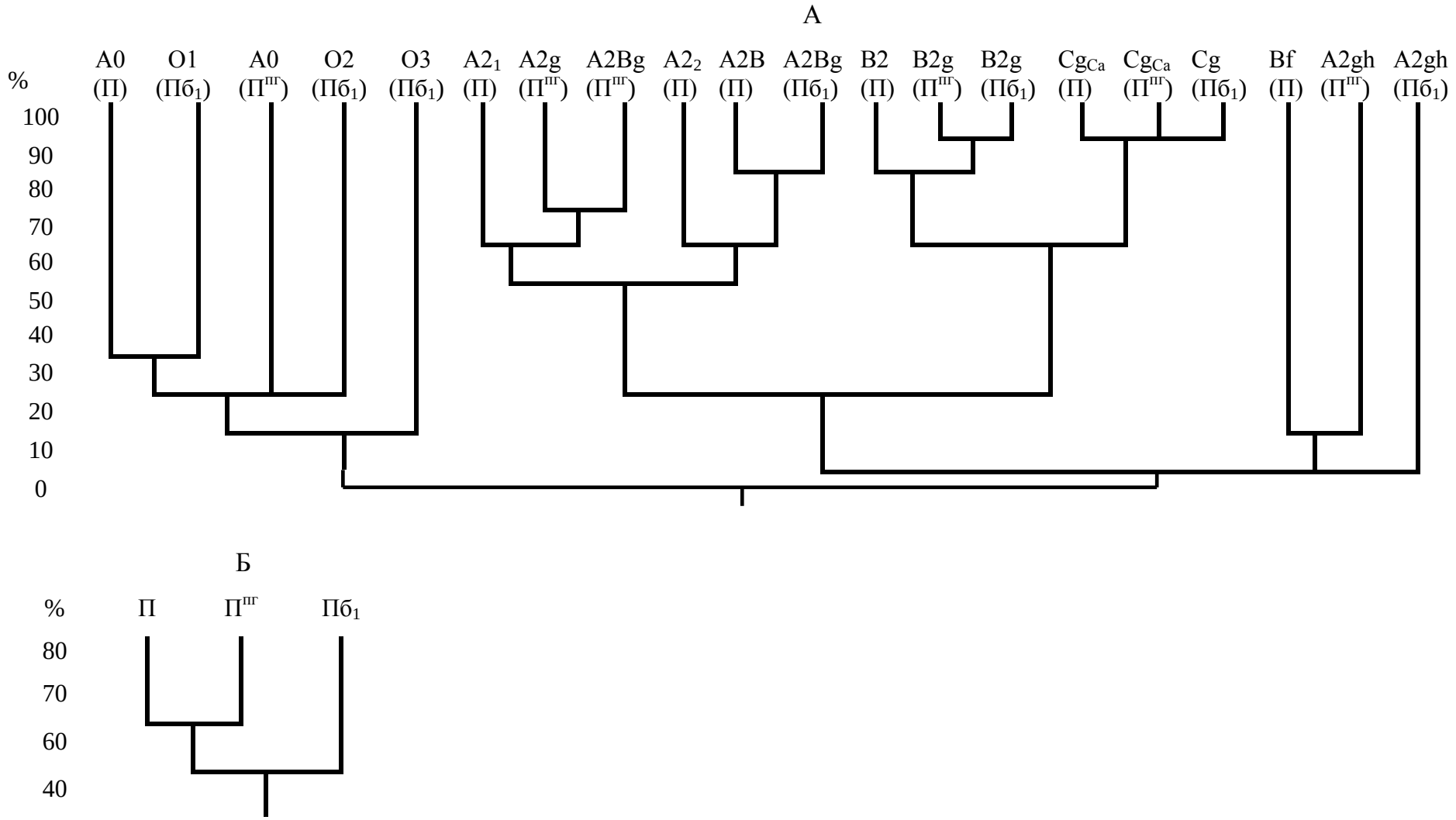


Рисунок 7.14 – Дендрограммы сходства горизонтов (А) и разрезов (Б) почв

7.3. Сравнительный анализ запасов буферных компонентов почв разного уровня гидроморфизма

По данным потенциометрического титрования рассчитали общие запасы буферных компонентов (ЗБК) к растворам кислот и оснований на призму почвы сечением 1 м^2 с учетом мощности и плотности горизонтов, моль/м^2. При расчетах во всех профилях мощность горизонтов В принимали равной 20 см от верхней границы горизонта. Данные, представленные в Приложении 13 и на рисунке 7.15, свидетельствуют, что запасы буферных компонентов к кислоте в исследованных профилях в целом варьируют в пределах 12.3-24.3 моль/м^2, к основанию – 64.6-81.8 моль/м^2, т.е. 123-243 и 646-818 кмоль/га соответственно.

Для всех трех почв выявляется общая закономерность. Главные запасы буферных компонентов в почвенных профилях в целом, как к кислоте, так и к основанию приурочены к минеральной части профиля. Органогенные горизонты имеют значительно меньшую объемную массу, а в типичной подзолистой и подзолистой поверхностно-глееватой почвах – еще и существенно меньшую мощность.

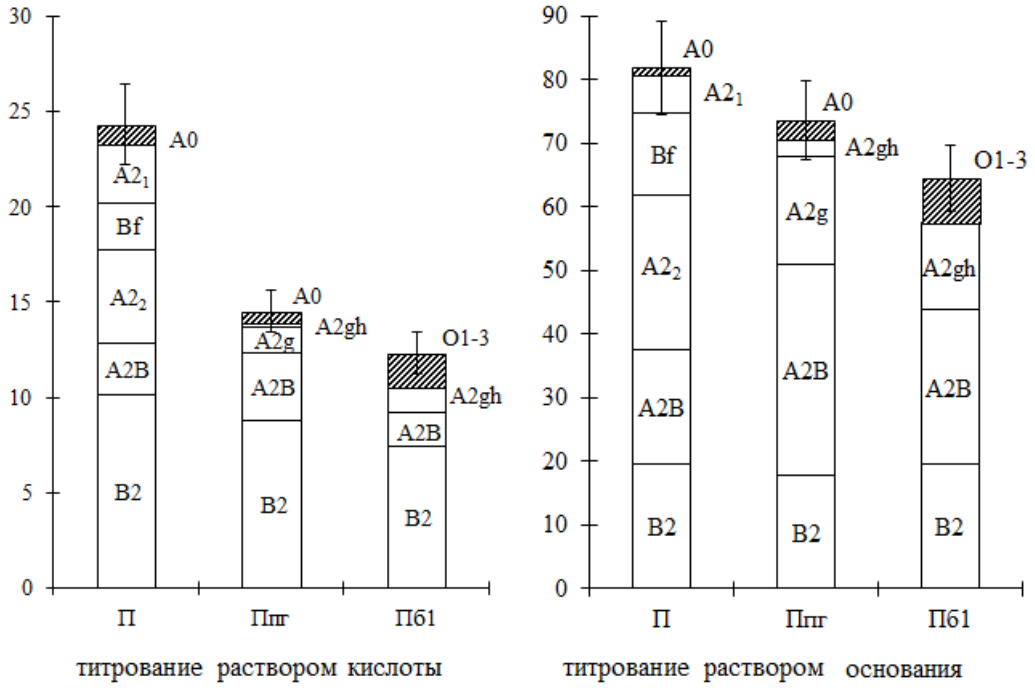


Рисунок 7.15 – Запасы буферных компонентов почв (моль/м^2)

Запасы буферных компонентов к кислоте в органогенных горизонтах максимальны в наиболее увлажненной почве, где они равны 1.8 моль/м^2 из-за

наибольшей мощности и объемной массы органогенной толщи. Далее следует подстилка типичной подзолистой почвы (1.0 моль/м^2) и подстилка подзолистой поверхностно-глееватой почвы (0.6 моль/м^2), вероятно, из-за самого низкого значения pH начальной точки титрования. С увеличением уровня гидроморфизма запасы буферных компонентов к основанию органогенных горизонтов возрастают: в подстилках типичной подзолистой почвы, подзолистой поверхностно-глееватой – 3.1, и торфянисто-подзолисто-глееватой почвы (О1 + О2 + О3) они составляют соответственно 1.4, 3.1 и 7.2 моль/м^2. Такая закономерность связана, в первую очередь, с увеличением мощности органогенных горизонтов при избыточном увлажнении, а также с увеличением объемной массы в подгоризонте О3.

В торфянисто-подзолисто-глееватой почве максимальное участие в создании буферности всей органогенной толщи к кислоте вносит горизонт О1 (50 % от запасов буферных компонентов всех органогенных горизонтах), к основанию – подгоризонт О2; его доля от величины запасов буферных компонентов составляет также около 50 %. На долю подгоризонта О3 приходится примерно по 20 % от запасов буферных компонентов и к кислоте, и к основанию.

В почвенном профиле запасы буферных к кислоте компонентов в целом в подзолистой поверхностно-глеевой и торфянисто-подзолисто-глеевой почв достоверно не различаются, но они значимо ниже таковых в сравнение с автоморфной типичной подзолистой почве, что связано, прежде всего, с более низкими значениями буферности к кислоте более гидроморфных почв. Кроме того, торфянисто-подзолисто-глееватая почва характеризуется меньшей мощностью минеральной части профиля при максимальной мощности ее подстилки, имеющей низкую объемную массу. Наибольшая роль в создании буферности к кислоте приходится на минеральные горизонты В2 (42-61 % от запасов буферных компонентов в профиле в целом).

Суммарные запасы буферных компонентов к основанию в почвенных профилях в целом достоверно различны у крайних почв ряда, подзолистая поверхностно-глееватая почва занимает промежуточное положение. Меньшие значения запасов буферных компонентов к основанию в торфянисто-подзолисто-глееватой почве по сравнению с подзолистой объясняются меньшей массой минеральных горизонтов и большим вкладом органогенных горизонтов.

В автоморфной типичной подзолистой почве запасы буферных компонентов и к кислоте, и к основанию приурочены к элювиальным по илу горизонтам (53 % от общих запасов во всем профиле). В остальных почвах на долю элювиальных горизонтов приходится только 10-20 % запасов буферных компонентов и к кислоте, и к основанию за счет меньшей мощности элювиальной толщи.

Итак, во всех исследованных почвах основные запасы буферных компонентов и к кислоте, и к основанию приходится на минеральную часть профиля. Эта закономерность, очевидно, будет проявляться еще более ярко, если делать расчеты с учетом наличия в профиле горизонтов В мощностью > 20 см. С увеличением уровня гидроморфизма возрастают запасы буферных компонентов в органогенных горизонтах и уменьшаются в элювиальных горизонтах за счет снижения их мощности. При нарастании увлажнения для почвенных профилей в целом наблюдается снижение запасов буферных компонентов и к кислоте, и к основанию вследствие уменьшения плотности почвенного профиля при возрастании мощности органогенных горизонтов. Следует подчеркнуть, что приведенные величины запасов относятся только к компонентам, способным вступать в быстро протекающие буферные реакции, поскольку расчет запасов основан на данных непрерывного потенциометрического титрования.

Таким образом, увеличение уровня увлажнения почв существенно влияет на показатели и природу буферности органогенных горизонтов. Наименьшей буферной способностью обладает органогенный горизонт подзолистой поверхностно-глееватой почвы за счет присутствия более сильных органических кислот в условиях начальных стадий гидроморфизма при выносе катионов. Органогенный горизонт типичной подзолистой почвы, богатый катионами вследствие самого высокого их содержания в растительном опаде, имеет наибольшую буферность водной вытяжки. Горизонте О1 торфянисто-подзолисто-глееватой почвы имеет промежуточное значение в связи с ограниченным выносом катионов в условиями затрудненного дренажа. Все органогенные горизонты торфянисто-подзолисто-глееватой почвы имеют буферность водной вытяжки к кислоте, эквивалентную сумме переходящих в раствор Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+}. В менее гидроморфных почвах буферность существенно ниже суммы водорастворимых катионов за счет присутствия в водной вытяжке более прочных комплексных соединений этих элементов с органическими лигандами. Состав

водорастворимых органических соединений и в меньшей степени их содержание определяют различия в значениях буферности к основанию водных вытяжек органогенных горизонтов почв разной степени гидроморфизма. С увеличением увлажненности возрастает вклад слабокислотных компонентов.

По минеральным горизонтам экспериментальный материал проанализирован как для всей совокупности горизонтов, так и по группам горизонтов, существенно отличающихся друг от друга по своим свойствам. Буферность к кислоте солевых вытяжек из минеральных горизонтов проявляется преимущественно в элювиальном и переходном горизонтах наиболее увлажненной почвы и связана с процессами снижения основности гидроксокомплексов Al^{3+}, реакциями растворения межпакетных прослоек в хлоритизированных минералах и протонирования растворенных органических лигандов. Повышенное содержание растворенных органических соединений является следствием увеличения гидроморфизма. Буферность солевых вытяжек к основанию в интервале от pH начальной точки титрования до pH 8 коррелирует со значением обменной кислотности.

Уровень гидроморфизма почв также значительно влияет на значения и природу буферности элювиальных по илу горизонтов к кислоте. Элювиальные горизонты автоморфной почвы обладают более высокими значениями буферности к кислоте за счет активного участия органических соединений, реакций катионного обмена, аморфных соединений алюминия (III). В более увлажненных почвах решающее значений в формировании буферности принадлежит органическим соединениям, которые разлагаясь в условиях избыточного увлажнения, обладают наиболее сильнокислотными свойствами. В переходных горизонтах влияние гидроморфизма на буферность к кислоте аналогично таковому в элювиальных, но выражено существенно менее ярко. Буферность к основанию в элювиальных и в меньшей степени в переходных горизонтах увеличивается с ростом увлажнения за счет увеличения обменной кислотности и более активного участия органических соединений.

Основные запасы буферных компонентов подзолистых и болотно-подзолистых почв под целинной растительностью, рассчитанные с учетом мощности и плотности горизонтов, приходятся на минеральную часть профиля. При нарастании гидроморфизма возрастают запасы в органогенных горизонтах и уменьшаются в элювиальных горизонтах за счет изменения их мощности. Методом кластерного анализа

показано, что важнейшие различия природы и структуры кислотно-основной буферности подзолистых и болотно-подзолистых суглинистых почв проявляются в верхней части профиля, включая органогенные и элювиальные горизонты – преимущественно в зоне наиболее активного влагообмена, где осуществляется биологический круговорот веществ, где в большей степени меняется состав исходной породы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение комплексных исследований по изучению закономерностей формирования кислотно-основного состояния почв показало всю сложность, масштабность и многогранность данной научной проблемы.

Особенности формирования кислотности и кислотно-основной буферности почв, как продуктов почвообразования, определяются тем или иным сочетанием факторов, основы учения о которых были заложены основателем генетического почвоведения В.В. Докучаевым. Стремясь расширить и углубить знания об изучаемом явлении, рассматривали группы почв, объединенные по проявлению влияния тех или иных экологических условий. Основные исследования выполнены на целинных почвах, сходных литологически. В поисках возможности рассмотрения характеризуемого признака с системных позиций на разных уровнях организации почвенного покрова оказалось необходимым наличие презентабельного массива данных и их систематизация. База данных включила фактические авторские, литературные и архивные материалы. Получению аналитической информации способствовало применение различных математических и физико-химических методов и методик, в том числе специально апробированных и усовершенствованных. При этом посредством использования набора характеристик и поиска связей между ними преследовалась цель обеспечения унитарности и фундаментальности рассматриваемого признака.

В ходе исследований нами впервые методами хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии выявлены закономерности формирования низкомолекулярных органических кислот почв, в том числе оксикислот. Показано, что основным фактором формирования соединений этой группы является состав биоты и особенности ее функционирования. Взаимные связи между этими свойствами выявлены как в широтно-зональном направлении, так и в пределах отдельных зон (подзон) в пространственных рядах, различающихся стадией деструкции растительных остатков и уровнем увлажнения почв. Предложена термодинамическая модель, позволяющая определять ведущие источники обменной кислотности почв (pH_{KCl}) в разных пределах значениях pH. Итогом использования модели стало выделение зон значений pH, в пределах которых ведущим источником обменной кислотности является тот или иной компонент.

Использование знаний, накопленных несколькими поколениями ученых Института биологии, позволило рассчитать критерии пространственно-временного варьирования

показателей кислотности автоморфных суглинистых почв тайги и тундры и установить закономерности изменчивости показателей в зональном аспекте. Для основных групп генетических горизонтов этих почв определены количественные зависимости между тремя парами показателей: значениями pH водных и солевых суспензий; активностью протонов в KCl-вытяжках и обменной кислотностью; обменной и гидролитической кислотностью. Идентифицированы реакции, протекающие в процессе взаимодействия почв с растворами кислот и оснований. Выявлены закономерности изменения кислотно-основной буферности по мере нарастания увлажнения и в зависимости от степени разложения органического субстрата в связи с изменением других почвенных свойств. Полученные данные продемонстрировали важность поддержания протолитического баланса, нарушение которого вызывает трансформацию и разрушение кислых почв.

Подводя итог исследованиям, думается, что системный подход в изучении кислотно-основного состояния почв требует дальнейшего развития. Таковой прием перспективен для познания природы кислотности почв в генетических, зональных, почвенно-классификационных и методических аспектах. Не менее важен данный подход и для понимания процессов, лежащих в основе расширенного воспроизводства почвенного плодородия, повышения продуктивности фитоценозов и устойчивости почв. Опираясь на результаты проведенных исследований, к приоритетным направлениям в изучении кислотно-основного состояния почв можно отнести изучение свойств почв в ризосфере и внеризосферном пространстве, дополнение и расширение базы данных. Существенному развитию данной области исследований будет также способствовать последующая разработка и использование новейших инструментальных методов анализа.

ВЫВОДЫ

1. Различия источников, показателей кислотно-основного состояния таежных и тундровых суглинистых почв, наличие взаимных связей между ними выявляются в органогенных и элювиальных горизонтах – толще наиболее активного действия биотических факторов. Сходство иллювиальных горизонтов генетически разных и географически разобщенных почв обуславливается незначительной их трансформацией почвенными процессами, проявляющейся в отсутствии или пониженном содержании прямых продуктов почвообразования – органических, Al-, Fe-органических соединений, минералов группы почвенных хлоритов.

2. Автоморфные почвы характеризуются большим содержанием и разнообразием низкомолекулярных алифатических незамещенных кислот (pK_a 4.5-6.0). Повышение увлажнения почв как в широтно-зональном направлении, так и в пространственных рядах отдельных зон (подзон) определяет накопление низкомолекулярных кислот вообще, а в их составе наиболее сильных – алифатических оксикислот (pK_a < 4.0) и фенолкарбоновых кислот. Эту особенность можно объяснить замедлением реакций дегидратации оксикислот до непредельных и окисления до многоосновных кислот в условиях более высокой влажности. Уменьшение содержания кислот в почвах южной тундры обусловлено резким снижением видового разнообразия и численности кислотообразующих микроорганизмов в связи с жестким температурным стрессом, а также изменением качества и количества органического материала, включающегося в процессы минерализации и гумификации.

3. На основании суглинистые разработанной термодинамической модели доказано участие соединений Fe^{3+} в создании обменной кислотности образцов почв с pH_{KCl} менее 3.2. К таковым относятся органогенные и элювиальные горизонты почв северной тайги, а также полу- и гидроморфные суглинистые среднетаежные почвы. Факторами, обеспечивающими мобилизацию соединений железа, являются образование и водная миграция ароматических, а также наиболее сильных алифатических оксикислот, образующихся в данных объектах.

4. Методом pK-спектроскопии рассчитано содержание функциональных групп органических и неорганических соединений со значениями pK_a 3.5-4.0, 4.5-5.0, 6.4-7.1, 8.1-8.9, 9.5-9.9, определяющих актуальную и потенциальную кислотность почв. Установлены различия состава кислотных компонентов, обуславливающих разные виды

потенциальной кислотности. Показано, что при отделении водной вытяжки от твердой фракции водорастворимые органические соединения на 20-30 % удерживаются влажной почвой и не переходят в раствор. Соотношение компонентов в вытяжке и оставшихся в осадке различно, в большей степени удерживаются влажным остатком почв соединения с pK_a 9.6-9.8.

5. Составлена база данных по кислотно-основному состоянию таежных и тундровых суглинистых почв, полученных за последние шестьдесят лет. Проведена статистическая обработка массового материала. Коэффициенты вариации $pH_{H2O(KCl)}$ почв составляют менее 10, потенциальной кислотности и насыщенности ППК – от 10 до 50 %. Зональная и подзональная принадлежность почв определяет изменчивость показателей в органогенных и элювиальных горизонтах. В пределах таежной зоны с севера на юг значимо снижаются значения $pH_{H2O(KCl)}$ и насыщенность ППК основаниями, повышается потенциальная кислотность почв, что связано с особенностями образования низкомолекулярных органических кислот, участием в протолитических равновесиях ионов Fe^{3+}, особенностями биологического круговорота Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+}.

6. Раскрыты тесные линейные связи между показателями кислотно-основного состояния в органогенных и элювиальных горизонтах автоморфных суглинистых почв тундры и тайги. Зависимость значений pH_{H2O} и pH_{KCl} объясняется функциональной взаимосвязью количества кислотных компонентов в ППК от их концентрации в растворе. Корреляция обменной кислотности с активностью протонов в KCl-вытяжках определяется единством их источников – органических кислот и соединений алюминия (III). В иллювиальных горизонтах отсутствия согласованности показателей связано с низким содержанием указанных компонентов вследствие слабой проработки материала процессами почвообразования.

7. Методом численной классификации показано, что наибольшие различия между суглинистыми почвами по показателям кислотно-основного состояния наблюдаются в органогенных и в меньшей степени – в элювиальных горизонтах, иллювиальные горизонты достоверно не различаются. Данная закономерность выражена как в гидроморфном ряду почв в пределах отдельной подзоны, так и для автоморфных почв разных природных ландшафтных зон. Типичные подзолистые и глееподзолистые почвы

по кислотно-основным характеристикам ближе к автоморфным почвам тундровой зоны, чем к дерново-подзолистым.

8. Выявлены механизмы кислотно-основной буферной способности подзолистых и болотно-подзолистых почв. В органогенных горизонтах почв буферность к кислоте определяется вытеснением обменных катионов, диссоциацией и снижением основности Al-, Mn- и Fe-органических комплексных соединений, растворением солей Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^{+} с органическими кислотами с последующим протонированием аниона кислоты, к основанию – реакциями депротонирования функциональных групп органических кислот. В иллювиальных горизонтах буферность к кислоте осуществляется за счет реакций катионного обмена, в элювиальных – дополнительно процессами, обеспечивающими переход в раствор Al (III). Буферность к основанию минеральных горизонтов связана с нейтрализацией кислотных компонентов почв.

9. Уровень увлажнения суглинистых подзолистых почв определяет изменчивость природы и структуры кислотно-основной буферности в слое интенсивного влагообмена – в органогенных и элювиальных горизонтах. С увеличением гидроморфизма уменьшается буферной к кислоте, снижается роль реакций катионного обмена в пользу органических и Al-органических соединений, уменьшается буферность к кислоте. Основные запасы буферных компонентов почв, рассчитанные с учетом мощности и плотности горизонтов, приходятся на минеральную часть профиля. В группах органогенных и элювиальных горизонтов почв гидроморфного ряда запасы буферных компонентов изменяются в соответствии с колебаниями их мощностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова М.М. Сезонная изменчивость некоторых химических свойств лесной подзолистой почвы // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М.: АН СССР, 1947. Т. 25. С. 228-273.
2. Авдонькин А.А. Потенциальная кислотность почв, зависимость от pH. Автореф. дис… к.б.н. М., 2005. 24 с.
3. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. 656 с.
4. Александрова В.Д. Геоботаническое районирование Арктики и Антарктики // Комаровские чтения, 1977. 188 с.
5. Александровский А.Л. Эволюция почв Восточно-Европейской равнины в голоцене. М.: Наука, 1983. 150 с.
6. Алексеева С.А., Дронова Т.Я., Ладонин Д.В., Соколова Т.А. Буферность к кислоте элювиальных горизонтов торфянисто-подзолисто-глееватой почвы и выделенных из нее гранулометрических фракций // Вестн. МГУ. Сер. 17, почвоведение, 2003. № 2. С. 3-8.
7. Алексеева С.А., Дронова Т.Я., Соколова Т.А. Роль отдельных гранулометрических фракций в формировании буферности к кислоте элювиальных горизонтов торфянисто-подзолисто-глееватой почвы // Почвоведение, 2005. № 11. С. 1323-1332.
8. Алисов Б.П. Климат СССР. М.: МГУ, 1956. 125 с.
9. Амельянчик О.А., Воробьева Л.А. Алюминий в водных и солевых вытяжках из подзолистых почв // Почвоведение, 1999. № 9. С. 1096-1106.
10. Амельянчик О.А., Воробьева Л.А. Кислотные компоненты водных и солевых вытяжек из подзолистых почв // Почвоведение, 2003. № 3. С. 289-300.
11. Антипов-Каратаев И.Н., Кадер Г.М. О природе поглощения ионов глинами и почвами. I. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов бентонитовой глиной и натролитом // Коллоидный журнал, 1947. Т. 9. № 3. С. 161-168.
12. Аристовская Т.В. Микробиология подзолистых почв. М.-Л.: Наука, 1965. 186 с.
13. Артемкина Н.А., Горбачева Т.Т. Лукина Н.В. Низкомолекулярные органические кислоты в почвенных водах лесов Кольского полуострова в

условиях воздушного промышленного загрязнения // Почвоведение, 2011. № 4. С. 21-29.

14. Арчегова И.Б. Гумусообразование на севере Европейской территории СССР. Л.: Наука, 1985. 136 с.
15. Арчегова И.Б. Характеристика процессов почвообразования в некоторых ландшафтах Воркутинской тундры. Мат. по почвам Коми АССР. Сыктывкар, 1972. С. 38-46.
16. Арчегова И.Б. Химический состав лизиметрических вод подзолистой почвы Коми АССР // Почвоведение, 1976. № 3. С. 66-76.
17. Арчегова И.Б., Забоева И.В. Криогенные проявления в почвах Коми АССР. Сыктывкар, 1974. 36 с.
18. Арчегова И.Б., Федорович В.А. Методологические аспекты изучения почв на современном этапе. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 91 с.
19. Аскинази Д.Л., Карпинский Н.П., Ремезов Н.П. К вопросу о природе почвенной кислотности // Почвоведение, 1955. № 9. С. 17-24.
20. Атлас почв Республики Коми / Под ред. Г.В. Добровольского, А.И. Таскаева, И.В. Забоевой. Сыктывкар: КРТ, 2010. 356 с.
21. Барановская А.В. Особенности гумусонакопления и состава гумуса в почвах Коми АССР // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая, 1952. Вып. 1. С. 139-171.
22. Баринова К.В., Власов Д.Ю., Щипарев С.М., Зеленская М.С., Русаков А.В., Франк-Каменцкая О.Ф. Органические кислоты микромицетов, изолированных с каменистых субстратов // Микология и фитопатология, 2010. Т. 44. Вып. 2. С. 137-142.
23. Баскевич В.Ф. Неоднородность подзолистых почв в биогеоценозах южной тайги: Автореф. дис. … докт. биол. наук. Москва, 2011. 50 с.
24. Бахмет О.Н. Органопрофили лесных почв Карелии: Автореф. дис. … канд. биол. наук. Петрозаводск, 1999. 26 с.
25. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Фракционно-групповой состав гумуса криогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской тундры // Вестник СПбГУ. Сер. 3, 2012. Вып.1. С. 107-120.

26. Беляев С.В., Забоева И.В., Попов В.А., Рубцов М.Д. Почвы Печорского промышленного района. М.-Л.: Наука, 1965. 112 с.
27. Беляев С.В., Забоева И.В., Попов В.А., Стенина Т.А. Почвенные условия Интинского промышленного района. (По работам 1956-1957 гг.). Сыктывкар, 1959. Фонды КНЦ УрО РАН. Фонд 1. Опись 7. Дело 264.
28. Биогеоценологические исследования на сеяных лугах в восточноевропейской тундре. Л.: Наука, 1979. 192 с.
29. Бобкова К.С. Биологическая продуктивность хвойных лесов Европейского Северо-Востока. Л.: Наука, 1987. 156 с.
30. Ванчикова Е.В. Химическая метрология и обеспечение качества результатов количественного химического анализа. Часть 1. Характеристика погрешностей результатов количественного химического анализа. - Сыктывкар, 2010, 72 с.
31. Ванчикова В.А., Шамрикова Е.В., Сытарь Т.С., Казаков В.Г. О новой методике определения содержания углерода водорастворимых органических соединений в почвах // Почвоведение, 2006. № 10. С. 1200-1204.
32. Васенев И.И., Таргульян В.О. Ветровал и таежное почвообразование. М.: Наука, 1995. 247 с.
33. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов // Усп. химии, 1977. Т. XLVI. С. 1488-1511.
34. Васильевская В.Д. Почвообразование в тундрах Средней Сибири. М.: Наука, 1980. 235 с.
35. Васияров Г.Г., Г.С. Алексеева. Концентрирующие патроны ДИАПАК / под ред. С.М. Староверова. Вып. 2. М.: Изд-во ЗАО «БиоХимМак СТ», 2007. 56 с.
36. Вернадский В.И. Биосфера I-II // Избр. соч. М.: Наука, 1990. Т. 5. С. 7-105.
37. Виноградова Ю.А., Лаптева Е.М., Хабибуллина Ф.М. Структура микробных сообществ почв южной части большеземельской тундры // Тез. докл. XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012). Черноголовка, 2012. С. 397-398.
38. Влияние атмосферного загрязнения на свойства почв / Под ред. Л.А. Гришиной. М.: МГУ, 1990. 205 с.

39. Воробьева Л.А. О кислотных и основных компонентах почвенных растворов и вытяжек из почв // Вестник Московского университета. Сер. 17. Почвоведение, 1982. № 3. С. 31-35.
40. Воробьева Л.А. Теория и методы химического анализа почв. М.: МГУ, 1995. 136 с.
41. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 270 с.
42. Воробьева Л.А., Авдонькин А.А. Зависимость потенциальной кислотности почв от pH // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 17, почвоведение, 2003. № 1. С. 3-7.
43. Воробьева Л.А., Авдонькин А.А. Потенциальная кислотность. Понятия и показатели // Почвоведение, 2006. № 4. С. 421-431.
44. Воронин А.Д. Методологические принципы и методическое значение концепции иерархических уровней структурной организации почвы // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение, 1979. № 1. С. 3-10.
45. Втюрин Г.М. Исследование структуры почвенного покрова с целью почвенно-экологического прогнозирования. Сыктывкар, 1993, 149 с.
46. Втюрин Г.М., Певный А.А. Компоненты почвенного покрова средней тайги и их кислотно-основные свойства в зависимости от степени гидроморфизма почв // Эколого-генетические аспекты почвообразования на европейском Северо-Востоке. Сыктывкар, 1996. С. 18-42.
47. Гармаш А. В., Устимова И.В., Кудрявцев, Воробьева О. Н. Потенциометрический анализ сложных протолитических систем методом pK-спектроскопии с использованием линейной регрессии // Журн. аналит. химии, 1998. Т. 53. № 3. С. 241-248.
48. Гедройц К. К. Избранные сочинения. В 3-х тт. Под общ. ред. Н. П. Ремезова. Т. 2. Химический анализ почвы. М.: Сельхозгиз, 1955. 616 с.
49. Генетические особенности почв Европейского Северо-Востока и их рациональное использование. Т. 1. Закономерности процессов в естественных и культурных биогеоценозах Большеземельской тундры, 1981. Фонды КНЦ УрО РАН. Фонд 3. Опись 2. Дело 411.

50. Говоренков Б.Ф. Фитомасса и круговорот элементов в культурном лиственичнике и естественном сосняке Линндуловской Рощи: Автореф. дис… канд.биол.наук. Л., 1973. 18 с.
51. Государственная почвенная карта России (М 1:1000000). Лист Q-41 (Воркута) / Сост. И.В. Забоева, В.Г. Казаков, М.Д. Рубцов, Г.М. Втюрин, Е.Н. Руднева. Р.П. Михайлова, О.М. Терешкова. – М.: ПКО “Картография”.
52. ГОСТ 8.417-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин. Взамен ГОСТ 8.417-81; введ. 2003-09-01. Минск: Межгос. совет по стандартизации метрологии и сертификации; М: Изд-во стандартов, 2003. 27 с.
53. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. М.: Стандартинформ, 2006. 8 с.
54. ГОСТ 17.4.4.03-86. Охрана природы. Почвы. Метод определения потенциальной опасности эрозии под воздействием дождей. М.: Стандартинформ, 2006.8 с.
55. ГОСТ 17.4.4.02.-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартинформ, 2008. 6 с.
56. ГОСТ 26423-85 – ГОСТ 26428-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки. М.: Изд-во стандартов, 1985. 40 с.
57. ГОСТ 2612-91. Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО. М: Изд-во стандартов, 1992. 5 с.
58. ГОСТ 26484-85. Метод определения обменной кислотности почв. М.: Изд-во стандартов, 1985. 10 с.
59. ГОСТ Р 52991-2008. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М: Изд-во стандартов, 2009. 12 с.
60. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. М.: Стандартинформ. 2012. 20 с.

61. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. В 6 ч. Часть 1. Основные положения и определения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 24 с.
62. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. В 6 ч. Часть 6. Использование значений точности на практике. М.: Изд-во стандартов, 2002. 116 с.
63. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1-6. Основные положения и определения. М: Изд-во Стандартинформ, 2002. 24 с.
64. Гришина Л.А., Баранова Т.А. Влияние кислотных осадков на свойства почв лесных экосистем южной тайги // Почвоведение, 1990. № 10. С. 121-136.
65. Данченко Н.Н., Перминова И.В., Гармаш А.В., Кудрявцев А.В. Определение карбоксильной кислотности гумусовых кислот титримитрическими методами. Вестн. МГУ. Сер. 2, химия, 1988. Т. 39. № 2. С. 112-114.
66. Димо В.Н. Тепловой режим почв СССР. М.: Колос, 1972. 360 с.
67. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: МГУ, 1995. 319 с.
68. Дмитриев Е.А., Николаенко А.В. Пространственно-временная неоднородность почв и погрешности экстраполяционных оценок средних значений влажности и pH // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение, 1996. № 4. С. 3-14.
69. Дмитриев Е.А., Самсонова В.П. Квазипериодичность в изменении некоторых свойств дерново-подзолистой почвы под ельником // Биологические науки, 1979. № 4. С. 92-97.
70. Добровольский Г.В. Роль и значение почв в становлении и эволюции жизни на Земле // Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия. / Г.В. Добровольский, И.Ю. Чернов (отв. ред.). Товарищество научных изданий КМК. М., 2011. С. 7-16.
71. Добровольский Г.В., Урусевская И.С. География почв. М. МГУ. 458 с.
72. Докучаев В.В. Естественноисторическая классификация русских почв // Сочинения. М.-Л.: АН СССР, 1950. Т. 4. С. 255-286.

73. Елькина Г.Я. Гумусовое состояние подзолистых почв и их продуктивность // Экология таежных почв Севера. Сыктывкар, 1997. С. 102-112.
74. Емцев В.Г. Некоторые вопросы морфологии и физиологии азотфиксирующих Clostridium. М.: Колос, 1966. 60 с.
75. Забоева И.В. Основные генетические черты подзолистых почв // Продуктивность подзолистых почв северо-восточной части Нечерноземной зоны. Сыктывкар, 1989. С. 6-14.
76. Забоева И.В. Основные генетические черты торфянисто-подзолисто-глееватых почв // Процессы в целинных и освоенных почвах севера. Сыктывкар, 1991. С. 4-13.
77. Забоева И.В. Почвы и земельные ресурсы Коми АССР. Сыктывкар, 1975. 344 с.
78. Забоева И.В., Караваева Н.А. Евгения Николаевна Иванова. Сыктывкар, 2009. 64 с. (Сер. Люди наукм / Коми НЦ УрО РАН; Вып. 34).
79. Забоева И.В., Русанова Г.В. Пространственное варьирование некоторых химических и физико-химических свойств сильноподзолистых и глееподзолистых почв Коми АССР // Почвоведение, 1972. № 12. С.124-128.
80. Заварзин Г.А. Становление биосферы // Микробиология, 1997. Т. 66. № 6. С. 725-734.
81. Загоскина Н.В., Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Заварзин А.А., Заварзина А.Г. Водорастворимые феноловые соединения у лишайников // Микология, 2013. № 82(3). С. 1-8.
82. Загоскина Н.В., Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Заварзина А.Г., Заварзин А.А. О содержании фенольных соединений в различных видах лишайников Кольского полуострова // Химия растительного сырья, 2011. № 4. С. 245-249.
83. Зайдельман Ф.Р. Мелиорация почв. М.: МГУ, 2003. 448 с.
84. Зайдельман Ф.Р. Процесс глееобразования и его роль в формировании почв. М.: МГУ, 1998. 299 с.
85. Зверева Т.С., Стрелкова А.А., Толстогузов О.В. Глееобразование в таежной зоне и изменение поверхностно-глеевых почв при сельскохозяйственном использовании. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1997. 240 с.
86. Звягинцев Д.Г., Зенова Г.М. Экология актиномицетов. М.: Геос., 2001. 258 с.

87. Звягинцев Д.Г., Зенова Г.М. Экология. М.: МГУ, 2005. 445 с.
88. Зонн С.В. Влияние леса на почвы. М.: АН СССР, 1954. 157 с.
89. Иванова Е.Н. Основные закономерности в распределении почв вдоль трассы Печорской ж.д. // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая, 1952. Вып. 1. С. 5-33.
90. Иванова Е.Н., Полынцева О.А. Почвы Европейских тундр // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая. Вып. 1, 1952. С. 72-122.
91. Иванова С.Е. Оценка кислотно-основной буферности нативных и измененных модельными кислыми осадками лесных почв по данным непрерывного потенциометрического титрования: Автореф. дис. … канд. биол. наук. М., 1999. 21 с.
92. Иванова С.Е., Соколова Т.А., Лукьянова О.Н. Развитие работ А.А. Роде по изучению лесных подзолистых почв методом потенциометрического титрования в связи с проблемой изменения почв под влиянием кислых осадков // Почвоведение, 1996. № 5. С. 620-629.
93. Иванова, С.Е., Соколова Т.А. О способах представления данных, воспроизводимости и информативности результатов непрерывного потенциометрического титрования // Вестник МГУ. Серия 17, почвоведение,1998. № 4. С. 16-22.
94. Ишкова И.В., Русакова Е.С., Толпешта И.И., Соколова Т.А. Почвы склона и поймы ручья в Центрально-лесном заповеднике: некоторые химические свойства и состав глинистых минералов // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение, 2010. № 3. С. 3-9.
95. Игнатенко И.В. Почвы восточно-европейской тундры и лесотундры. М.: Наука, 1979. 200 с.
96. Игнатенко И.В., Норин Б.Н., Рахманина Т.В. Круговорот зольных элементов и азота в некоторых биогеоценозах восточноевропейской лесотундры // Почвы и растительность мерзлотных районов СССР. Мат. V симп. Магадан, 1973. С. 335-350.
97. ИСО 31-8. Величины и единицы. Физическая химия и молекулярная физика. Изд-е 3, взамен ИСО 30-8:1980; введ. 1992-12-15. М: Изд-во стандартов, 1992. 30 с.

98. Каверин Д.А., Пастухов А.В., Мажитова Г.Г. О современном состоянии почвенно-геокриологического комплекса в южной тундре Европейского Северо-Востока // Изв. Коми НЦ УрО РАН, 2012. № 2 (10). С. 51-56.
99. Калабин Г.В., Моисеенко Т.И. Эмисия, перенос и выпадение кислотных осадков в Арктических регионах // Известия РАН. Серия географическая, 2011. № 5. С. 50-61.
100. Канев В.В. Параметры оглеения и подзолообразования в почвах на покровных суглинках северо-востока русской равнины. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 221 с.
101. Караванова Е.И., Малинина М.С. Пространственная дифференциация химического состава твердой и жидкой фаз основных типов почв центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника // Почвоведение, 2009. № 7. С. 780-793.
102. Караванова Е.И., Тимофеева Е.А. Химический состав растворов макро- и микропор поверхностных горизонтов некоторых почв ЦЛГПБЗ // Почвоведение, 2009. № 12. С. 1456-1463.
103. Карпачевский Л.О. Пестрота почвенного покрова в лесном БГЦ. М., 1977. 311 с.
104. Карпачевский Л.О. Экологическое почвоведение. М.: МГУ, 1993. 184 с.
105. Кауричев И.С., Евсеева Р.П., Ноздрунова Е.М. Динамика водорастворимых соединений алюминия в почвах таежной зоны // Изв. ТСХА, 1972. Вып. 1. С. 97-103.
106. Кауричев И.С., Иванова Т.Н., Ноздрунова Е.М. О содержании низкомолекулярных органических кислот в составе водорастворимого органического вещества почв // Почвоведение, 1963. № 3. С. 27-35.
107. Кауричев И.С., Иванова Т.Н., Ноздрунова Е.М. О содержании низкомолекулярных органических кислот в хвое и листьях некоторых древесных пород // Докл. ТСХА, 1963. Вып. 94. С. 311-316 (a).
108. Кауричев И.С., Иванова Т.Н., Ноздрунова Е.М. О содержании низкомолекулярных органических кислот в составе водорастворимого органического вещества почв. Почвоведение, 1963. № 3. С. 27-35 (b).

109. Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М. О миграции и качественном составе воднорастворимого органического вещества в почвах лесолуговой зоны // Изв. ТСХА. Почвоведение и агрохимия, 1962. № 5. С. 106-115.
110. Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М., Евсеева Р.П. О содержании и формах водорастворимых соединений алюминия в почвенных растворах. // Почвоведение, 1969. № 9. С. 68-79.
111. Кауричев И.С., Яшин И.М. Влияние идей А.А. Роде на формирование гипотез о генезисе подзолистых почв таежной зоны // Почвоведение, 1996. № 5. С. 552-563.
112. Кауричев И.С., Яшин И.М., Черников В.А. Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических исследованиях. М.: Изд-во МСХА, 1996. 142 с.
113. Кашулина Г.М. Аэротехногенная трансформация почв европейского субарктического региона Ч.2. Апатиты, 2002. 234 с.
114. Кислотные осадки и лесные почвы / Под ред. В.В. Никонова и Г.Н. Копцик. Апатиты, 1999. 320 с.
115. Классификация и диагностика почв России / Авторы и составители: Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедев, М.И. Герасимова. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
116. Классификация и диагностика почв СССР. М., 1977. 223 с.
117. Козачок Ж.Н. Особенности гумусовых веществ подзолистых и болотно-подзолистых почв // Экология таежных почв Севера. Сыктывкар, 1997. С. 53-65.
118. Козлова О.Н., Дронова Т.Я., Соколова Т.А. О буферных реакциях при взаимодействии тонкодисперсных фракций подзолистых почв с кислыми осадками // Почвоведение, 1999. № 6. С. 721-726.
119. Кондратенок Б.М., Лукша В.Г., Тентюков М.Н. Эколого-химический мониторинг урбанизированных территорий на Севере. Сыктывкар, 1995. 23 с. (Сер. Науч. докл. Коми НЦ УрО РАН; Вып. 354).
120. Кондратенок Б.М. Шамрикова Е.В., Беспятых Н.В., Кызъюрова Е.В., Боброва Ю.И., Ванчикова Е.В. и др. Методика измерений обменной кислотности потенциометрическим титриметрическим методом. Свидетельство об

аттестации методики измерений: свидетельство об аттестации методики измерений / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. № 88-17641-094-01.00076-2013, дата выдачи свидетельства 31.10.2013, ФР.1.31.2013.16382. 22 с.

121. Кононенко А.В. Гидротермический режим таежных и тундровых почв Европейского северо-востока. Л: Наука, 1986. 144 с.
122. Копцик Г.Н., Макаров М.И., Киселева В.В. Принципы и методы оценки устойчивости почв к кислотным выпадениям / Г. Н. М.: Изд-во МГУ, 1998. 96 с.
123. Копцик Г.Н., Копцик С.В., Венн К., Омлинд Д., Странд Л. Изменение кислотности и катионообменных свойств лесных почв под воздействием атмосферных кислотных выпадений статья // Почвоведение, 1999. № 7. С. 873-874.
124. Копцик Г.Н., Силаева Е.Д. Буферность лесных подстилок к атмосферным лесным осадкам // Почвоведение, 1995. № 8. С. 954-962.
125. Копцик Г.Н., Соколова Т.А., Макаров М.И., Дронова Т.Я. Толпешта И.И. Деградация почв под влиянием кислых осадковстатья // Деградация и охрана почв / Под ред. Г.В. Добровольского. М., 2002. С. 290-331.
126. Копцик С.В., Копцик Г.Н., Ермаков И.В., Ливанова С.Ю. Пространственная изменчивость свойств почв в биогеоценозах еловых лесов// Историко-культурное наследие и природное разнообразие: опыт деятельности охраняемых территорий // Мат. юбилейной науч-практ. Конф., посвященной 15-летию Национального парка «Смоленское поозерье». Смоленск, 2007. С. 151-159.
127. Коробова Н.Л. Характеристика кислотно-основного состояния подзолистых почв Центрального лесного государственного биосферного заповедника. Автореф. диссерт. канд. биол. наук. М., 1996. 33 с.
128. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 1. М.: Химия, 1970. 472 с.
129. Криволуцкий Д.А. Почвенная фауна в экологическом мониторинге. М.: Наука, 1994. 269 с.

130. Кузнецов Н.Б., Алексеева С.А., Шашкова Г.В., Дронова Т.Я., Соколова Т.А. Буферность подзолистой и подзолисто-глееватой почв к серной и азотной кислотам // Почвоведение, 2007. № 4. С. 389-403.
131. Кузнецова Е.Г., Пыстина Т.Н. Экологический мониторинг почв и растительного покрова на территории расположения Средне-Тиманского бокситного рудника // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. Науч. Конф. Москва, МГУ им. Ломоносова, 24-28 мая 2010 г. С. 366-367.
132. Куликова Н.А., Перминова И.В. Сравнительная характеристика элементного состава водорастворимых гуминовых веществ, гуминовых и фульвокислот дерново-подзолистых почв // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 17. Почвоведение, 2010. № 4. С. 16-19.
133. Кузнецова Н.А. Организация сообществ почвообитающих коллембол. М.: ГНО "Прометей" МПГУ, 2005. 244 с.
134. Лаптева Е.М., Грищенко Н.В., Козачок Ж.Н. Влияние степени гидроморфизма на содержание подвижных форм железа в болотно-подзолистых почвах // Структурно-функциональная организация почв и почвенного покрова европейского Северо-Востока. СПб: Наука, 2001. С. 85-91.
135. Леса Республики Коми / Под ред.: Г.М. Козубова и А.И. Таскаева / Г.М. Козубов, А.И. Таскаев, С.В. Дегтева и др. М.: Издательско-продюссерский центр “Дизайн. Информация. Картография”, 1999. 322 с.
136. Лизиметры в почвенных исследованиях / Под ред. Л.Л. Шишова. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 1998. 246 с.
137. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А. Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолитсых почв методом 13С-ЯМР-спектроскопии // Почвоведение, 2003. № 9. С. 1085-1094.
138. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ подзолистых и болотно-подзолистых почв. СПб.: Наука, 2007. 145 с.
139. Лодыгин Е.Д., Шамрикова Е.В. Оценка кислотно-основных свойств торфянисто-подзолисто-глееватой почвы методом рК-спектроскопии //

Почва, экология, общество: Тез. докл. Докучаевских молодеж. чтений. СПб., 1999. С. 33.

140. Лукина Н.В., Горбачева Т.Т., Никонов В.В., Лукина М.А. Пространственная изменчивость кислотности Al-Fe гумусовых подзолов // Почвоведение, 2002. № 2. С. 163-176.

141. Лукина Н.В., Горбачева Т.Т., Никонов В.В., Лукина М.А. Пространственная изменчивость кислотности почв в процессе техногенной сукцессии лесных биогеоценозов // Почвоведение, 2003. № 1. С. 32-45.

142. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.

143. Мажитова Г., Пастухов А. Международный конгресс “Eurosoil-2008” // Вест. Института биологии, 2009. № 1 (135). С. 35-37.

144. Мажитова Г.Г. Температурные режимы почв в зоне несплошной мерзлоты европейского северо-востока России // Почвоведение, 2008. № 1. С. 54-67.

145. Макаров М.И., Недбаев Н.П. Влияние кислотных осадков на подвижность органического вещества в лесных почвах // Почвоведение, 1994а. № 8. С. 111-118.

146. Макаров М.И., Недбаев Н.П. Трансформация соединений Al, Fe в лесных почвах под воздействием кислых осадков // Почвоведение, 1994 б. № 4. С. 129-137.

147. Максимова Ю.Г., Маряхина Н.Н., Толпешта И.И., Соколова Т.А. Кислотно-основная буферность подзолистых почв и ее изменение под влиянием обработок реактивами Мера-Джексона и Тамма // Почвоведение, 2010. № 10. С. 1208-1220.

148. Малинина М.С., Иванилова С.В. Фенольные соединения в растворах различных типов почв Центрального лесного заповедника // Почвоведение, 2008. № 4. С.421-430.

149. Мартыненко В.А. Флористический состав хвойных лесов Коми АССР. Сыктывкар, 1990. 20 с.

150. Мартынов В.П., Соколова Т.А. Почвенные хлориты как один из факторов гидролитической кислотности // Вестн. МГУ. Сер. 17, почвоведение, 1977. № 2. С. 55-59.

151. Материалы по почвам Коми АССР ко II региональному совещанию почвоведов северо- и среднетаежной подзоны Европейской части СССР. Сыктывкар, 1972. 100 с.
152. МИ 2881-2004. Рекомендации. ГСОЕИ. Методики количество химического анализа. М.: Стандартинформ, 2006.8 с.
153. Моргун Е.Г., Рыкова Е.А., Ковда И.В. Окислительно-восстановительные и кислотно-щелочные условия почвообразования в степных ландшафтах // Почвоведение, 2003. № 8. С. 934-947.
154. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия / М.: Мир, 1974. 1131 с.
155. Мотузова Г.В., Зорина А.В., Степанов А.А. Водорастроимые органические вещества подстилок Al-Fe-гумусовых подзолов Кольского полуострова // Почвоведение, 2005. № 1. С. 65-73.
156. Мюллер Э., Лефлер В. Микология. М.: Мир, 1995. 343 с.
157. Назырова Ф.И. Влияние удобрений на буферные свойства чернозема типичного карбонатного // Агрохимия, 2002, № 2. С. 5-12.
158. Назырова Ф.И., Гарипов Т.Т. Кислотно-основная буферность зональных типов почв Южного Приуралья в агротехногенных условиях // Вестник Оренбургского государственного университета, 2011. № 6. С. 147-156.
159. Никитин Б.А. Уточнение к методике определения гумуса в почве // Агрохимия, 1983. № 8. С. 18-26.
160. Никольский Б.П. К вопросу о буферном действии различных почв // Бюл. отдела земледелия ин-та опытной агрномии. Л., 1928. № 10. С. 1-23.
161. Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975. 740 с.
162. Определитель лишайников СССР. Вып. 2. А.Н. Окснер. Морфология, систематика и географическое распространение, 1974. Л.: Наука, С. 209-223.
163. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990, 325 с.
164. Орлов Д.С. Дискуссионные проблемы современной химии почв // Почвоведение, 2001. № 3. С. 375-382.
165. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд. МГУ, 1992. 400 с.
166. Особенности формирования органического вещества в болотно-подзолистых почвах / Е.М. Лаптева, Г.Я. Елькина, Е.В. Шамрикова и др. //

Болота и заболоченные леса в свете задач устойчивого природопользования: Матер. конф. М., 1999. С. 209-212.

167. Певный А.А., Соколова Т.А. Кислотно-основное состояние почв водораздельных территорий среднетаежной подзоны Республики Коми // Почвоведение, 1997. № 8. С. 943-951.
168. Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пущино, 1997. 166 с.
169. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. Методика выполнения измерения содержания металлов в твердых объектах (почва, компосты, реки, осадки сточных вод, пробы растительного происхождения) методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Изд-во стандартов, 1999. 13 с.
170. ПНДФ 14.1:2:4.190-03 Методика определения дихроматной окисляемости (ХПК) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02». М., 2003.18 с.
171. Подзолистые почвы центральной и восточной частей европейской территории СССР. Л.: Наука, 1980. 302 с.
172. Позняк С.П., Гамалко М.З. Кислотно-основная буферность буроземов украинских Карпат// Почвоведение, 2001. № 6. С. 660-669.
173. Полуботко Т.П. Влияние органических удобрений на содержание и состав органического вещества почвы // Продуктивность подзолистых почв северо-востока Нечерноземной зоны. Сыктывкар, 1989. С. 83-87.
174. Полынцева О.А. Почвы тундры и лесотундры вдоль Печорской ж.д. от ст. Абезь до ст. Воркута // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая, 1952. Вып. 1. С. 33-72.
175. Понизовский А.А., Пампура Т.В. Применение метода НПТ для характеристики буферной способности почв // Почвоведение, 1993. № 3. С. 106-115.
176. Понизовский А.А., Пинский Д.Л., Воробьева Л.А. Химические процессы и равновесия в почвах. М.: МГУ. 1986, 102 с.
177. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. 222 с.

178. Пономарева В.В., Сотникова Н.С. Закономерности миграции и аккумуляции элементов в подзолистых почвах (лизиметрические наблюдения) // Биохимические процессы в подзолистых почвах. Л., 1972. С. 6-56.
179. Почвообразование на пылеватых суглинках в таежной зоне Европейского северо-востока. Л.: Наука, 1978, 128 с.
180. Почвы восточно-европейской тундры и их биопродуктивность. Т. 1. Фонды КНЦ УрО РАН. 1976. Фонд 3. Опись 2. Дело 325.
181. Почвы Европейского северо-востока и их плодородие / А.А. Безносиков, А.А. Бобров, Г.М. Втюрин и др. Л.: Наука, 1989. 189 с.
182. Почвы зоны переброски части стока северных рек / Русанова Г.В., Кузнецова Е.Г., Соколова Т.А., Казаков В.Г., Константинова Т.П. Л.: Наука, 1983.168 с.
183. Почвы Коми АССР. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 196 с.
184. Почвы Печорского промышленного района. М.-Л.: Наука, 1965. 112 с.
185. Практикум по почвоведению с основами геоботаники / А.А. Яскин, А.В. Хабаров, Л.П. Груздева, В.И. Андриенко. М.: Колос, 1999. 256 с.
186. Пристова Т.А., Шамрикова Е.В. Характеристика снежного покрова в условиях аэротехногенного загрязнения предприятиями Республики Коми // Проблемы региональной экологии, 2010. № 5. С. 49-53.
187. Продуктивность подзолистых почв северо-восточной части нечерноземной зоны. Тр. Коми научного центра УрО АН СССР. Сыктывкар, 1989. № 103. 136 с.
188. Производительные силы Коми АССР. Т. III. Ч. I. Растительный мир. Изд-во Академии наук СССР, 1954. 377 с.
189. Процессы в целинных и освоенных почвах Севера. Тр. Коми науч. Центра УрО АН СССР. Сыктывкар, 1991. № 122. 130 с.
190. Путеводитель научной почвенной экскурсии // Лесная зона (сезонно-промерзающие почвы). Сыктывкар, 2002. 100 с. (Институт биологии Коми НЦ УрО РАН).
191. РД 50-160-79. Методические указания. Внедрение и применение СТ СЭВ 1052-78 “Метрология. Единицы физических величин”. Введен впервые 1980-01-01. М: Госстандарт СССР. М: Изд-во стандартов, 1979. 6 с.

192. РМГ 43-2001 ГСИ. Применение Руководства по выражению неопределенности измерений М.: Изд-во стандартов, 2003. 20 с.
193. РМГ 61-2009. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ. 2012. 63 с.
194. РМГ 76-2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М: Изд-во стандартов, 2006. 39 с.
195. Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем. М.: Наука, 2002. 365 с.
196. Ремезов Н.П. Химия и генезис почв. М.: Наука, 1989. 272 с.
197. Роде А.А. Некоторые данные о физико-химических свойствах водорастворимых веществ в лесных подстилках // Почвоведение, 1941. № 3. С. 103-128.
198. Роде А.А. Факторы почвообразования и почвообразовательный процесс // Почвоведение, 1958. № 9. С. 29-38.
199. Родин Л.Е., Базилевич Н.И. Динамика органического вещества и биологический круговорот зольных элементов и азота в основных типах растительности Земного шара. М.: Наука, 1965. 252 с.
200. Рожков В.А. Классиология и классификация почв // Почвоведение, 2012. № 3. С. 259-269.
201. Рожков В.Н. Почвенная информатика. М.: Агропромиздат, 1989, 221 с.
202. Розанов Б.Г. Морфология почв. М.: МГУ, 1983. 230 с.
203. Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия. Товарищество научных изданий КМК. Москва, 2011. 273 с.
204. Русакова Е.С., Ишкова И.В., Толпешта И.И., Соколова Т.А. Кислотно-основная буферность транзитных и транзитно-аккумулятивных позиций ненарушенных ландшафтов южной тайги // Почвоведение, 2012. № 5. С. 562-573.
205. Русанова Г.В. Сезонная динамика Ca, Mg и H в подзолистых почвах. Современные процессы в подзолистых почвах Северо-Востока европейской части СССР. Л.: Наука, 1970. С. 57-69.

206. Рыбалкина А.В. К сравнительной характеристике некоторых микробиологических процессов в северных почвах Европейской части СССР // Тр. Коми филиала АН СССР. Сер. Географическая, 1952. Вып. 1. С. 171-195.

207. Рязанов М. А., Дудкин Б. Н. Изучение кислотно-основных свойств суспензий γ-Al2O3 методом рК-спектроскопии // Коллоидный журнал, 2003. Т. 65. № 6. С. 831-836.

208. Рязанов М. А., Рязанов А. М., Злобин Д.А. Использование рК-спектроскопии при определении констант диссоциации слабых кислот в практикуме по физической химии// Изв. ВУЗов: Химия и химическая технология, 2000. Т. 43. № 5. С. 150.

209. Рязанов М.А., Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Злобин Д.А. Использование метода рК-спектроскопии для оценки кислотно-основных свойств фульвокислот // Почвоведение, 2001. № 8. С. 934 – 941.

210. Сазонова К.В., Щипарев С.М., Власов Д.Ю. Образование органических кислот грибами, изолированными с поверхности памятников из камня // Микробиология, 2014. Т.83. № 5. С. 525-533.

211. Самохвалов С.Г., Прижукова В.Г., Чеботарева Н.А. Разработка и усовершенствование методов анализа почв, растений, кормов, вод // Статьи из юбилейного сборника «30 лет ЦИНАО» (ЦИНАО, 1999). Режим доступа (http://www.anchem.ru/literature/articles), свободный.

212. Самсонова В.П. Пространственная изменчивость почвенных свойств. М.: URSS, 2007. 156 с.

213. Слобода А.В. Характеристика минеральных и органических коллоидов типичной сильноподзолистой и торфянисто-подзолисто-глееватой почв среднетаежной подзоны Коми АССР // Материалы по почвам Коми АССР ко II региональному совещанию почвоведов северо- и среднетаежной подзоны Европейской части СССР. Сыктывкар, 1972. С. 3-11.

214. Смагин А.В. Методологические подходы к построению математических моделей структурно-функциональной организации почв // Доклады по экологическому почвоведению, 2007. № 2, Вып. 6. С. 17-62.

215. Соколова Т.А. Роль почвенной биоты в процессах выветривания минералов (обзор литературы) // Почвоведение, 2011. № 1. С.64-81.
216. Соколова Т.А. Химические основы мелиорации кислых почв: М.: МГУ, 1993. 182 с.
217. Соколова Т.А., Дронова Т.Я. Глинистые минералыы почв как компонент почвенной памяти // Память почв. М.: URSS, 2008. С. 236-270.
218. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Артюхов А.Б., Коробова Н.Л., Пахомов А.П., Толпешта И.И. Полевое моделирование первых стадий взаимодействия кислых осадков с лесными подзолистыми почвами // Почвоведение, 1996. № 7. С. 847-856.
219. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Артюхов Д.Б., Коробова Н.Л. Пространственное и временное варьирование величин pH в подзолистых почвах Центрально-лесного биосферного заповедника // Почвоведение, 1997. № 11. С. 1339-1348.
220. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
221. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И., Иванова С.Е. Взаимодействие лесных суглинистых подзолистых почв с модельными кислыми осадками и кислотно-основная буферность подзолистых почв. М.: МГУ, 2001. 208 с.
222. Соколова Т.А., Пахомов А.П., Терехин В.Г. Изучение кислотно-основной буферности подзолистых почв методом НПТ // Почвоведение, 1993. № 7. С. 97-106.
223. Соколова Т.А., Терехин В.Г., Шамрикова Е.В. Взаимное влияние некоторых химических свойств почв и состава и функционирования биоты в связи с проблемой сохранения биологического разнообразия // Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия. / Г.В. Добровольский, И.Ю. Чернов (отв. ред.). Товарищество научных изданий КМК. М., 2011. С. 214-236.
224. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Топунова И.В. Выветривание биотита в подзолистой почве в условиях модельного полевого опыта // Почвоведение, 2010. № 10. С. 1239-1248.

225. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и почвенном растворе. Тула: Гриф и К, 2007. 96 с.
226. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: МГУ, 1998. 373 с.
227. Состояние биотического комплекса тундровых почв окрестностей Воркуты // Полярная криосфера и воды суши. / В.М. Котляков (гл. ред.), 2011. Москва-Санкт-Петербург. С. 205-214.
228. Сотникова Н.С. Миграция аморфных соединений кремния и обменных кальция, магния в заболоченных почвах Приневской низменности // Вестник ЛГУ, Сер. Геогр. № 12, 1984. С. 66-73.
229. Стенина Т.А. Микробиологическая характеристика некоторый почв Коми АССР // Известия Коми филиала Всесоюзного географического общества. Коми книжное издательство, 1964. С. 38-48.
230. Строганова М.Н., Урусевская И.С., Шоба С.А., Щипихина Л.С. Морфогенетические свойства почв Центрально-лесного государственного заповедника, их диагностика и систематика // Генезис и экология почв Центрально-лесного государственного заповедника. М.: Наука, 1979. С. 18-53.
231. Структурно-функциональная организация почв и почвенного покрова европейского Северо-Востока. СПб: Наука, 2001. 224 с.
232. Таежные почвы Коми АССР и их плодородие. Тр. Коми филиала АН СССР. № 71. Сыктывкар, 1985. 126 с.
233. Таланов В.М., Житный Г.М. Ионные равновесия в водных растворах. Академия Естествознания, 2007. 95 с.
234. Творожникова Т.А. Структурно-функциональная организация микоризных корневых окончаний Piceta obovata Ledeb. Автореф. канд. дис. на соиск. уч. степ. к.б.н. // Сыктывкар, 2009. 18 с.
235. Творожникова Т.А., Загирова С.В., Пунегов В.В. Сезонная динамика роста эктомикоризных корней ели сибирской и содержания в них сахаров // Физиология растений, 2009. Т. 56. № 1. С. 117-123.

236. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
237. Тимофеева Е.А., Караванова Е.И., Смагин А.В. Основная гидрофизическая характеристика и состав почвенных растворов некоторых почв Центрального Лесного Государственного Природного Биосферного Заповедника // Вестник МГУ, сер. 17, почвоведение, 2007. № 4. С. 25-30.
238. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 287 с.
239. Толпешта И.И. Подвижные соединения алюминия в почвах ненарушенных экосистем южной тайги. Автореф. докт. дис. на соиск. уч. степ. д.б.н. Москва, 2010. 50 с.
240. Толпешта И.И. Соединения алюминия в поверхностных водах и почвах различных экосистем южной тайги верхней части бассейна р. Межи // Водные ресурсы, 2012. Т. 39. С. 99-110.
241. Толпешта И.И., Соколова Т.А. Изучение алюминия в системе твердая фаза - раствор в горизонте Е подзолистой почвы в условиях статических экспериментов // Вестник МГУ, сер. 17, почвоведение, 2005. № 1. С. 30-35.
242. Толпешта И.И., Соколова Т.А. Общая концентрация и фракционный состав соединений алюминия в почвенных растворах из торфянисто-глееватых почв на двучленных отложениях // Почвоведение, 2011. № 2. С. 153-164.
243. Толпешта И.И., Соколова Т.А. Соединения алюминия в почвенных растворах и его миграция в подзолистых почвах на двухчленных отложениях // Почвоведение, 2009. № 1. С. 29-41.
244. Толпешта И.И., Соколова Т.А. Соединения алюминия в элювиальном горизонте подзолистой почвы и динамика их растворения в кислоте // Почвоведение, 2004. № 6. С. 676-684.
245. Толпешта И.И., Соколова Т.А., Бонифачио Э., Фальсонэ Г. Почвенные хлориты в подзолистых почвах разной степени гидроморфизма: происхождение, свойства, и условия образования // Почвоведение, 2010. № 7. С. 831-842.
246. Тонконогов В.Д. Глинисто-дифференцированные почвы европейской России. М., 1999. 155 с.

247. Торлопова Н.В., Робакидзе Е.А. Влияние поллютантов на хвойные фитоценозы (на примере Сыктывкарского лесопромышленного комплекса) // Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 146 с.
248. Трофимов С.Я., Дорофеева Е.И. О разложении хвойного опада в южнотаежных почвах разной степени гидроморфизма // Почвоведение, 1999. № 1. С. 3-8.
249. Трофимов С.Я., Караванова Е.И. Жидкая фаза почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв. М. 2009. 73 с.
250. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. 527 с.
251. Умаров М.М., Асеева И.В. Свободные аминокислоты некоторых почв СССР // Почвоведение, 1971. № 10. С. 108-111.
252. Ушакова Н.Н. Курс аналитической химии для почвоведов. М.: МГУ, 1984. 350 с.
253. Федорковский Т.Г., Ладонин Д.В., Соколова Т.А. Характеристика кислотности торфянисто-подзолисто-глееватой почвы различными методами // Вестн. Моска. Ун-та. Сер. 17, почвоведение, 2005. № 1. С. 22-29.
254. Филеп Д., Рэдли М. Формы кислотности и кислотно-основная буферность почв // Почвоведение, 1989. № 12. С. 48-59.
255. Флора споровых растений СССР. Т. I. Листостебельные мхи (1) // Изд-во Академии наук СССР. М.-Л., 1952. 252 с.
256. Форсайт Д., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений / Пер. с англ. Х.Д. Икрамова. М.: Мир, 1980. С.78-95.
257. Фролова Л.Н. Особенности почвообразования в еловых лесах со сменой пород в условиях Коми АССР // Дисс. на соиск. уч. степ к.б.н. Рук. фонд Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1965. Фонд 3. Опись. 2. № 131. 205 с.
258. Хабибуллина Ф.М. Почвенная микобиота естественных и антропогенно нарушенных экосистем северо-востока Европейской части России. Автореф. докт. дис. на соиск. уч. степ. д.б.н. Сыктывкар, 2009. 40 с.
259. Хабибуллина Ф.М., Творожникова Т.А. Роль микромицетов в трансформации растительных остатков в ельнике чернично-зеленомошном средней подзоны тайги // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал, 2007. № 4. С. 40-46.

260. Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская Энциклопедия, 1995. С. 493.
261. Холопова Л.Б. Динамика свойств почв в лесах Подмосковья. М., 1982. 120 с.
262. Хромато-масс-спектрометрическое определение фталатов и органических кислот в воде. Методические указания. МУК 4.1.738-99. 1999. 12 с.
263. Цыпанова А.Н., Фролова Л.Н. К вопросу динамики подвижных форм железа и воднорастворимого органического вещества в типичных сильноподзолистых почвах // Труды Коми филиала АН СССР. Сыктывкар, 1961. № 11. С. 117-123.
264. Чернов В.А. Кислотность почв и методы ее определения // Современные методы исследования физико-химических свойств почв. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1948. Вып. 3. С. 144-167.
265. Чернов В.А. О природе почвенной кислотности // М.-Л.: АН СССР, 1947. 185 с.
266. Чернов И.Ю., Добровольская Т.Г., Лысак Л.В. Почва и микробное разнообразие // Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия / Г.В. Добровольский, И.Ю. Чернов (отв. ред.). М.: Товарищество научных изданий КМК. 2011 С. 22-65.
267. Чертов О.Г., Меншикова Г.П. Изменение лесных почв под воздействием кислых осадков // Изв. АН СССР. Сер. биол., 1983. № 6. С. 906-913.
268. Шамрикова Е.В. Кислотность KCl-вытяжек из органогенных горизонтов подзолистых почв: источники, возможные равновесия // Почвоведение, 2010. № 7. С. 1-8.
269. Шамрикова Е.В. Кислотные и основ́ные компоненты минеральных горизонтов почв таежной зоны Республики Коми, обуславливающие обменную кислотность // Почвоведение, 2008. № 2. С. 183-192.
270. Шамрикова Е.В. О государственном стандарте, определяющем единство применения наименований // Агрохимия, 2009. № 5. С. 1-6.
271. Шамрикова Е.В. pH-буферность лесных подстилок подзолистых почв // Лесоведение, 2001. № 1. С. 67-70.

272. Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Рязанов М.А., Казаков В.Г. Состояние снежного и почвенного покрова вблизи цементного завода // Вода: химия и экология, 2010. № 10. С. 46-52.
273. Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Рязанов М.А. Исследование кислотно-основных свойств минеральных горизонтов почв методом рК-спектроскопии // Почвоведение, 2007. № 11. С. 1309-1315.
274. Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Сытарь Т.С. Зуева О.М. Сравнительное исследование методик определения содержания углерода органических соединений в природных водах и водных вытяжках из почв // Вода: химия и экология, 2012а. № . 4. С. 88-92.
275. Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Александрова Н.Б. Низкомолекулярные органические кислоты почв северной и крайнесеверной тайги Республики // Вода: химия и экология, 2012б. № 11. С. 102-107.
276. Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В, Хабибуллина Ф.М., Кубик О.А. Особенности образования водорастворимых низкомолекулярных органических кислот в автоморфных почвах тундры и тайги // Почвоведение, 2013. № 6 С. 1-8.
277. Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Ванчикова Е.В., Ветошкина А.А. Качественный анализ водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание органических соединений хромато-масс-спектроскопическим методом // Вода: химия и экология, 2011а. № 11. С. 58-63.
278. Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Ванчикова Е.В., Ветошкина А.А. Исследование водных вытяжек из подзолистых почв Республики Коми на содержание индивидуальных органических соединений // Почвоведение, 2012в. № 10. С. 1068-1076.
279. Шамрикова Е.В., Казаков В.Г., Соколова Т.А. Варьирование показателей кислотно-основного состояния автоморфных суглинистых почв таежной и тундровой зон Республики Коми // Почвоведение, 2011б. № 6. С. 1-14.
280. Шамрикова Е.В., Кубик О.А., Пунегов В.В., Груздев И.В. Влияние разнообразия биоты на состав низкомолекулярных водорастворимых

органических соединений почв южной тундры // Почвоведение, 2014. С. 1-10.

281. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А. Взаимосвязь между различными формами кислотности автоморфных суглинистых почв тундры и тайги // Почвоведение, 2013. № 5. С. 1-13.
282. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Буферность к кислоте минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение, 2003а. № 5. С. 533-542.
283. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Идентификация буферных реакций, протекающих при титровании целинных и пахотных почв кислотой и основанием // Почвоведение, 2002. № 4. С. 412-423.
284. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Кислотно-основная буферность органогенных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение, 2003б. № 7. С. 714-723.
285. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Кислотно-основная буферность подзолистых и болотно-подзолистых почв северо-востока Европейской части России. Екатеринбург: УрО РАН, 2005а. 136 с.
286. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Формы кислотности и буферность к основанию минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми // Почвоведение, 2005б. № 9. С. 958-967.
287. Широких И.Г., Широких А.А. Микробные сообщества кислых почв Кировской области. Киров: НИИСХ Северо-Востока, 2004. 332 с.
288. Шоба В.Н. Формы миграции железа, алюминия, и кремния в дерново-глубокоподзолистых почвах Салаира // Специфика почвообразования в Сибири. Новосибирск, 1978. С. 78-85.
289. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. С. 388-394.
290. Юдин Ю. П. Растительность // Производительные силы Коми АССР. Том III. Растительный мир. М.: АН СССР, 1954. С. 16-42.

291. Яшин И.М., Васенев И.И., Валентини Р., Петухова А.А., Когут Л.П. Исследование влияния почвенной биогенной кислотности на подзолообразование // Известия ТСХА, 2012. Вып. 6. С. 142-157.
292. Яшин И.М., Кауричев И.С. Превращение растительных остатков и формирование групп гумусовых соединений в подзолистых почвах // Известия ТСХА. Вып. 4, 1989. С. 42-53.
293. Abrahamsen G. Effects of acidic deposition on forest soil and vegetation // Phil. Trans. Roy. Soc., 1984. V. 305. P. 369-381.
294. Abrahamsen G., Erstad K.J. Nutrient balance in Scotch pine (Pinus Sylvestries L.) forest. 1. Design of Experiments. Water, Air and Soil Pollution, 1995. V. 85. № 1-4. P. 1125-1130.
295. Abrahamsen G., Stuanes A.O. Effect of acid Deposition on Properties and Leaching of Gley District Brunisolic Soil in Norvey. Water, Air and Soil Pollution, 1986. V. 31. P. 865-878.
296. Adams W.A. Effects of lime applications to upland catchment on soil properties and the chemistry of drainage waters / Adams W.A., Evans G.M. // J. Soil Sci, 1989. № 40. P. 585-597.
297. Allison F.D. Soil minerals and humic acids alter enzyme stability: implications for ecosystem processes // Biogeochemistry, 2006. V. 81. P. 361-373.
298. Argen S., Jacks G. Aluminium from two glacial tills – flows and retention mechanisms // Aqua Fenncica, 1991. № 21. P. 29-37.
299. Arocena J.M., Glowa K.R. Mineral weathering in ectomycorhizosphere of subalpine fir (Abies lasiocarpa (Hook) Nutt.) as a revealed by soil solution composition // Forest Ecology and Management, 2006. V. 133. P. 61-70.
300. Arocena J.M., Glowa K.R., Massicotte H.B., Lavkulich I. Chemical and mineralcomposition of ectomycorhizosphere soils of sualpine fir (Abies lasiocarpa (Hook) Nutt.) in the E horizon of luvisol // Canadian J. of Soil Science, 1999. V.79. P. 25-35.
301. Bache B.W. Soluble aluminium and calcium-aluminium exchange in relation to pH of dilute calcium chloride suspensions of acids soils // J. Soil Sci, 1974. № 25. P. 320-332.

302. Bakker M.R., George E., Turpault M.-P., Zhang J.L., Zeller B. Impact of Douglas-fir and Scots pine seedlings on plagioclase weathering under acid condition // Plant and Soil, 2004. V. 266. P. 247-259.
303. Balogh-Brunstad Z., keller C.K., Gill R.A., Borman B.T., Li C.T. the effect of bacteria and fungi on chemical weathering and chemical denudation fluxes in pine grown experiments // Biogeochemistry, 2008. V. 88. № 2. P. 2008.
304. Barre'P., Velde B., Abbadie L. Dynamic role of "illite-like" clay minerals in temperate soils: facts and hypotheses // Biogeochemistri, 2007. V. 82. P. 77-88.
305. Berg D., Agren G. Decomposition of needle litter and its organic chemical components: theory and field experiments. Long-term decomposition in Scots pine forest. III // Can. J. Bot., 1984. V. 62.
306. Bergelen A., Hees P.A.W. van, Wahlberg O., Lundström U.S. The acid-base properties of high and low molecular weight organic acids in soil solutions of podzolic soils // Geoderma, 2000. V. 94. P. 223-235.
307. Bergelin A., Wahlberg O., Agren S. Studies of Fulvic and Humic Acidc 2. Protolytic Processesof Humic Substances from a Brown-Water Lake and from a Meadow Soil in 0,1 NaCl Aqueous Solution at 25^0. Acta Chemica Scandinavica, 1997. V. 51. № 10. P. 974-980.
308. Bertsch P.M., Layaton W.J., Barnhisel R.I. Speciation of Hydroy-Aluminium Solution by Wet Chemical and Aluminium-27 NMR Methods // Soil Sci. Soc. Am. J., 1986. № 50. P. 1449.
309. Bitton G., Boylan R.A. Effect of acid precipitation on soil. Microbial activity: I. Soil core studies // J. Environ. Qual., 1985. V. 14. № 1. P. 69-71.
310. Blazer P., Sposito G., Holtzclaw K.M. Composition and acidic functional group chemistry of an aqueous chestnut leaf litter extract. Soil Sci Soc Am J., 1984. V. 48. P. 278-283.
311. Bloom P.R., Mc. Bride M.B. Metal ion binding and exchange with hydrogen Ions in acid-washed peat // Soil Sci. Soc. Amer. J., 1979. V. 43. № 4. P. 687-692.
312. Blumel W.D. Waldbodenversauerung // G.R., 1986, Bd 38, H. 6. P. 312-3 17.
313. Bornyasz M.A., Graham R.C. Allen M.F. Ectomycorrhize in soil-weathered granitic bedrock regolith: linking matrix resources to plants // Geoderma, 2005. V. 126. Iss.1-2. P. 141-160.

314. Boruvka L., Mladkova L., Drabek O. Factor controlling spatial distribution of soil acidification and Al forms in forest soils // J. of Inorganic Biochemistry, 2005. V. 99. P. 1796-1806.
315. Brady N.C. The Nature and Properties of Soils. New York, London. 1990. 620 p.
316. Breemen van N., Lundström U.S., Jongmans A.G. Do plants drive podzolization via rock-eating mycorrhizal fungi? // Geoderma, 2000. V. 94. P. 163-171.
317. Brinkman R. Ferrolisis, a hydromorphic soil formation process // Geoderma, 1969-1970. № 3. P. 199-206.
318. Brown K.A. Chemical effects of pH 3 sulphuric acid on a soil profile // Water, air and soil pollution, 1987. № 32. P. 201-218.
319. Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and aqueous carbonate to pH-buffering // Soil Soc. Amer. Proc., 1974. V. 38, № 1. P. 55-60.
320. Calvaruso C., Turpault M.P., Frey-Clett P. Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: a budgeting analysis // Applied and Environmental Microbiology. Feb., 2006. V. 72. P. 1258-1266.
321. Chizhikova N.P. Clay minerals in soddy-podzolic soils of Russia and the problem of acidification.// 16-th World Congress of Soil Science. France, Montpellier, 1998. V. 1. P. 458.
322. Cromack K. Calcium oxalate and soil weathering in mats of the hypogeus fungus Hysterangium corassum // Soil. Biol. Biochem., 1979. V. 11. № 5. P. 463-468.
323. Cronan C.S., Schofield C.L. Al leaching response to acid precipitation effects on high-elevation watersheds in the North-East // Sci., 1979. V. 204. P. 965-968.
324. Dambrine E., Pollier B., Poszwa a., Ranger J., Probst A., Viville D., Biron Ph., Granier A. Evidence of current acidification in spruce stands in the Vosges Mountains, North-Eastern France. Water, Air and Soil Pollution, 1998. V. 105 № 1-2. P. 43-52.
325. Davis H., Mott J.B. Titration of fulvic acid fractionsII. Chemical changes at high pH // J. Soil Sci., 1981. V. 32. P. 393-397.
326. Davis H., Mott J.B. Titration of fulvic acid fractions. Chemical changes at high pH // J. Soil Sci., 1981. V. 32. P. 393-397.
327. Derome J. Atmospheric deposition and mobility of cations in forest soil // Environmental geochemistry in Northern Europe. Espoo. Finland, 1991. P. 29-39.

328. Dijkstra F.A., Fitzhung R.D. Aluminium solubility in relation to organic carbon in surface soil affected by six tree species of north-eastern United State // geoderma, 2003. V. 114. P. 33-47.
329. Drever J.I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. V. 58. Iss. 10. P. 2325-2332.
330. Drever J.I., Stillings L.L. The role of organic acids in mineral weathering // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997. V.120. P. 167-181.
331. Driscoll C.T., N. Van Breemen, Muider J. Aluminium chemistry in forest Spodosol // Soil Sci. Soc. Am. J. 1985. V. 49. P. 437-444.
332. Ehrlich H.L. How microbes influence mineral growth and dissolution // Chemical Geology, 1996. V. 132. P. 5-9.
333. Erlich H.L. Geomicrobiology. New York. Basel: Marsel Dekker Inc., 2002. P. 768.
334. Eriksson E., Karltun E., Lundmark J.E. Acidification of Forest Soil in Sweeden. Ambio, 1992. V. 21. № 2. P. 150-154.
335. Espiau P., Pedro G. Experimental studies of the ferrolysis process: production of exchange acidity and demonstration of the catalutic role of clay minerals // Sci. Sol (Spain), 1986. № 1. P. 43-44.
336. Espinosa S., Bosch E. and Rosés M. Acid-base constants of neutral bases in acetonitrile-water mixtures // Analytica Chimica Acta, 2002. V. 454. P. 157-166.
337. Essington M.E. Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach. Boca Raton London New York Washington D.C., 2004. 535 p.
338. Evans L.J. Some aspects of the chemistry of aluminum in podzolic soils // Commun Soil Sci and Plant Nutrition, 1988. V. 19. P 793-803.
339.
340. Falkengren-Grerup U. Long-term Changes in pH of Forest Soils in Southern Sweden. Environmental Pollution, 1987. V. 43. P. 79-90.
341. Fox T.R., Comerford N.B. Low-molecule-weight organic acids in selected forest soils of the south-eastern USA // Soil Sci. Soc. Amer. J., 1990. V. 54, № 4. P. 1139-1144.

342. Froberg M., D.B. kleja, Hagedorn F. The contribution of fresh litter to dissolved organic carbon leached from a coniferous forest floor // European Journal of Soil Science, 2007. V. 58. P. 108-114.
343. Funakawa S., Nambu K., Hirai H., Kyuma K. Pedogenetic Acidification Process of forest Soils in Northen Kyoto.// Soil Sci. Plant Nutr., 1993. № 39(4). P. 677-690.
344. García-Gil J. C., Ceppib S. B., Velascob M. I., Senesic A. Poloa and N. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids // Geoderma, 2004. V. 121. P. 135-142.
345. Georges A. Guiochon and Lois Ann Beaver. Progress and future of instrumental analytical chemistry applied to the environment // Anal. Chim. Acta, 2004. V. 524. Iss. 1-2. P. 1-14.
346. Gerke J. Aluminiumcomplexation by humic substances and aluminum species in the soil solution // Geoderma, 1994. № 63. P. 165-175.
347. Gersper P.L. Chemical and physical soil properties and their seasonal dynamics at the Barrow intensive site. – In Proc.Tundra Biome Symposium. Waahington, 1972. P. 10-25.
348. Gorban G.R., Clegg S., Courchesne F. Rhizosphere processes influencing the biogeochemistry of forest ecosystems // Biogeochemistry, 1998. V. 42. P. 107-120.
349. Gregory P.J. Roots, rhizosphere and soil: the rout to a better understanding of soil science // European J. of Soil Science, 2006. V. 57. P. 2-12.
350. Graurstein W.C., Cromack, K., Solling P. Calcium Ozalate: Occurrence in Soil and Effect on Nutrient and Geochemical Cycle. Science, 1977. V. 198. № 323. P. 1252.
351. Griffiths B.R., Madritch M.D., Swanson A.K. The effects of topography on forest soil characteristics in the Oregon Cascade Mountains (USA): Implications for the effects of climate change on soil properties // Forest Ecology and Management, 2009. № 257. P. 1-7.

352. Griffiths R.P., Baham J.E., Caldwell D.F. Soil Solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil // Soil Biol. Biochem, 1994. V. 26. № 3. P. 331-337.

353. Guggenberger G., Kogel-Knabner I., Haumaier L., Zech W. Gel Permeation chromatographyof water-soluble organic matter with deionized water as eluent. II Permeation Chromatography of Water-Soluble Organic Matter with deionized water as eluent // The Science of the Total Environment, 1989. V. 81-82. P. 447-457.

354. Gulmini M., Zelano V., Daniele P.G., Prenesiti E., Ostacoli G. Acid-base properties of a river sediment: applicability of potentiometric titrations // Anal. Chim. Acta, 1996. V. 329. P. 33-39.

355. Halket J.M., Waterman D., Przyborowska A.M., Patel R.K.P. Fraser P.D., Bramley P.M. Chemical derivatization and mass spectral libraries in metabolic profiling by GC/MS and LC/MS/MS // Journal of Experimental Botany, 2004. V. 56. № 410. P. 219-243.

356. Hamer U. Priming effect of dissolved organic substrates on mineralization on lignin, peat, soil organic matter and black carbon determin with 14 C and 13C isotope techniques, 2004. 176 p.

357. Hargrove W.L, Thomas G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity // Soil Sci. Soc. Am. J., 1984. V. 48. P. 1458-1460.

358. Hargrove W.L., Thomas G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity // Soil Sci. Soc. Am. J., 1984. V. 48. P. 1458-1460.

359. Hargrove W.L., Thomas G.W. Titration properties of Al-organic matter // Soil Science, 1982. V. 134. № 4. P. 216-225.

360. Hartikainen H. Acid- and base titration behavior of Finnish mineral soils // Zeit. Pflanzenern. Bodenkunde, 1986 . Bd 149. S. 522-532.

361. Hartley R.D., Buchan H. High-performance liquid chromatography of phenolic acids and aldehydes derived from plants or from the decomposition of organic matter in soil // J. Chromatograph., 1979. V. 180, № 1. P. 139-143.

362. Hayes M.H.B. Influence of the acid/base status on the formation and interactions of acids and bases in soils. Soil Acidity. ed. Ulrich B. and Summer M.E. Spring-Verlag, Berlin: Heidelberg, 1991, 224 p.
363. Hiemstra T, Van Riemsdijk W, Bruggenwert M.G.M. Proton adsorption mechanism at the gibbsit and Al-oxide solid/ solution interface // Netherland. J. Agricultural Sci., 1987. V. 35. P. 281-293.
364. Hiemstra T., Willem H. Van Riemsdijk. A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009. V. 73. P. 4423-4436.
365. Hildebrand E.E. Zustand und Entwicklung der Austauschereigenschaften von Mineralboden aus Standorten mit erkankten Waldbestanden // Forstw. Cbl., 1985. Bd. 105 № 1. S. 60-76.
366. Honge D., Van Hees P., Ludstrom U. Dissolved components in precipitation water percolated through forest litter // European Journal of Soil Science, 2001. № 51. P. 667-677.
367. Huertas F. J., Chou L.,Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part II. Surface speciation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998. V. 63. №.19/20, P. 3261-3275.
368. Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization / Eds. G.R. Aiken, D.M. Mc Knighht, R.L. Wershaw et al. N.-Y.: John Wiley, 1985. 692 p.
369. James B.S., Riha S.J. pH buffering in forest soil organic horizons: relevance to acid precipitation // J. Environ. Qual., 1986. V. 15. P. 229-234.
370. Jansen B., Nierop K.G.J., Verstraten J.M. Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/organic carbon ratios // Geoderma, 2003. V. 114. Iss. 1-2. P. 323-340.
371. Johansson M., Kogel I., Zech M. Changes in the lignin fraction of spruce and pine needle litter during decomposition as studied by some chemical methods // Soil Biol. Biochem., 1986. V.18. № 6. P. 611-619.
372. Johnson-Maynard J.L., Graham R.C. Shouse P.G., Quideau S.A. Base cation and silicon biogeochemistry undsr pine and scrub oak monocultures: implications for weathering rates // Geoderma, 2005. V. 126. Iss. 3-4. P. 353-365.

373. Johnson R., Pregitzer K. Concentration of sugars, phenolic acid, and amino acids in forest soils exposed to elevated atmospheric CO2 and O3 // Sol Biology & Biochemistry, 2007. № 39. P. 3159-3166.

374. ISO 11260:2011. Soil quality. Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution. European committee for standardization, 2011. 9 p.

375. Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L., Zech W. Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (Pinus silvestris L.)and European beech (Fagus silvatica L.) stands in northeasern Bavaria, Germany. Biogeochemistry, 2001. V. 55. P. 103-143.

376. Kapoor B.S., Goswami S.C. Acid character of dioctahedral vermiculite. Permanent and pH-dependent charge component of cation exchange capacity // J. Ind. Soc. Soil Sci., 1978. V. 24. № 4. P. 332-338.

377. Kogel I. Estimation and decomposition pattern of the lignin component in forest humus layers // Soil. Biol. Biochem., 1986. V. 18. № 6. P. 589-594.

378. Kogel I., Hatcher P., Zech W. Chemical structural studies of forest soil humic acids: aromatic carbon fraction // Soil Sci. Soc. Amer. J., 1991. V. 55. № 1. P. 241-247.

379. Krug E.C., Frink C.R. Acid Rains on Acid Soils. Science, 1983. V. 21, № 4610. P. 520-525.

380. Krzyszowska A.J., Blaybock M. J., Vance G.F., David M.B. Ion-Chromatographic Analysis of Low Molecular Weight Organic Acids in Spodosol Forest Floor Solution // Soil Sci. Soc. Amer. J., 1996. V. 60. № 5. P. 1565-1571.

381. Kuiters A.T., Sarink H.M. Leaching of phenolic compounds from leaf and needle litter of several deciduous and coniferous trees // Soil Biol. Boochem., 1986. V. 8. № 5. P. 475-480.

382. Lichen biology / edited by Thomas H. Nash III. Cambridge University Press. 1996. P. 154-161.

383. Lofts S., Woof C., Tipping E., Clarke N., Mulder J. Modelling pH buffering and aluminium slubility in European forest soils // Europ. J. of Soil Sci., 2001. V. 52. P. 189-204.

384. Logan K.A.B., Floate M.J.S., Ironside A.D. Determination of exchangeable aluminium in hill soils. 2. Exchangeable aluminium. Commun. // Soil Sci. Plant Anal., 1985. V. 16. № 3. P. 309.

385. Logan K.A.B., Floate M.J.S., Ironside A.D. Determination of exchangeable aluminium in hill soils. 2. Exchangeable aluminium. Commun. // Soil Sci. Plant Anal., 1985. V. 16. № 3. P. 309.

386. Lovgren L., Hedlund T., Ohman L.O., Sjoberg S. Equilibrium approaches to natural water systems. 6. Acid-base properties of a concentrated bog waters and its complexation reactions with aluminum (III) // Water Research. 1987. V. 21. № 11. P. 1401-1407.

387. Lundstrom U.S., Van Breemen N., Bain D.C., Van Hees P.A.W. et al . Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries // Geoderma, 2000. V. 94. P. 335-353.

388. Malaczuk N., Cromack K. Accumulation of Cacium Oxalate in the Mante of Ectomycorrhizal Roots of Pinus Radiata and Eucaliptus Marginata. New Phitologist, 1982. V. 792. № 4. P. 527-531.

389. Martell A.E., Motekaitis R.J. The determination and use of stability constants / VCH Publishers Inc. New York, 1988. P. 77-142.

390. Matzner E. Balance of Element Fluxes within Different Ecosystems Impacted by Acid Rain // Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems. Reidel. Boston, 1983. P. 147-155.

391. Maurice P.A., Viercorn M.A., Hersman L.E., Fulghum J.E. Dissolution of well and poorly ordered kaolinites by an aerobic bacterium // Chemical Geology, 2001. V. 180. P. 81-93.

392. Müller A., Düchting P., Weiler E.W. A multiplex GC-MS/MS technique for the sensitive and quantitative single-run analysis of acidic phytohormones and related compounds, and its application to Arabidopsis thaliana // Planta, 2002. V. 216. P. 44-56.

393. Nierop K.G.J., Buurman P. Composition of soil organic matter and its water-soluble fraction under young vegetation on drift sand, central Netherland // European Journal of Soil Science, 1998. V. 49. P. 605-615.

394. Nierop K.G.J., Buurman P. Water-solube organic matter in incipient podzols: accumulation in B horizons or in fibres.// Eur. J. Soil Sci., 1999. V. 50. № 4. P. 701-711.

395. Ochs M. Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution // Chemical Geology, 1996. V. 132. P. 119-124.

396. Paxeux N., Wedborg M. Acid-base properties of aquatic fulvic acid // Analyt. Chimica Acta, 1985. V. 169. P. 87- 98.

397. Perdue E.M. Acidic Functional Groupes of Humic Substances // Humic Substances in Soil, Sediment and Water. (G.R. Aiken et. Al., eds) N.Y. Wiley, 1985. P. 493-526.

398. Posner A. Titration Curves of Humic Acid // Proc. 8 Intern. Cong. Soil. Sci., Bucharest, 1964, V. 3. P. 161-174.

399. Prasolova N.V., Xu Z.H., Saffigna P.G., Dieters M.J. Spatial-temporal variability of soil moisture, nitrogen availability indices and other chemical properties in hoop pine (araucaria cunninghamii) plantations of subtropical Australia // Forest Ecology and Management, 2000. V. 1-3. P. 1-10.

400. Prenesti E., Toso S., Daniele P., Zelano V., Ginepro M. Acid–base chemistry of red wine: analytical multi-technique characterisation and equilibrium-based chemical modeling // Anal. Chim. Acta, 2004. V. 507. Iss. 2. P. 267-277.

401. Puri A.N., Asghan A. G. Titration curves and dissociation constans of soil acidosis // Soil. Sci., 1938. V. 45. № 5. P. 1525-1528.

402. Quideau S.A., Chadwick O.A., Benesi A., Graham R.C., Anderson M.A. A direct link between forest vegetation typeand soil organic matter composition // Geoderma, 2001. V. 104. P. 41-60.

403. Rampazzo N. Winteried E.H. Changes in chemistry and mineralogy of forest soil by acid rain // Water, Air, and Soil Pollution, 1992. V. 61. P. 209-220.

404. Raulund-Rasmussen K., Borggaard O.K., Hansen H.C.B.,Olsson M. Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals // European J. of Soil Science, 1998. V. 49. P. 397-406.

405. Reuss J.O., Johnson D.W. Acid deposition and Acidification of soil and Waters. Ecological Studies, V. 59, Springer Verlag, New York, 1986. 114 p.

406. Rich C.I. Hydroxy Interlayers in expansible Layer Silicates // Clays and Clay Minerals, 1968. V. 16. № 1. P. 15-30.
407. Ritchie G.S.P., Posner A.M. The effect of pH and metal binding on the transport properties of humic acids // Journal of Soil Science, 1982. V. 33. P. 233-247.
408. Ross D.S., Bartlett R.J. Field-extracted spodosol solutions and soil-aluminum, organic-carbon, and pH Interrelationships // Soil. Sci. Soc. Amer. J., 1996. V. 6. № 2. P. 589-595.
409. Sawhney B.L., Frink C.R. Potentiometric Titration of Acid Montmorillonite // S. S. S. Amer. Proc., 1966. V. 30. № 2. P. 181-184.
410. Schaller G., Fischer W.R. Kurzfristige pH-Puffering von Bodenk // Z Pflanzenernahr. Bodenk, 1985. Bd 148, № 5. S. 471-480.
411. Schwertmann U., Jackson M.L. Influence of hydroxy aluminum ions on pH titration curves of hydronium-aluminum clays // S.S.S. Amer. Proc., 1964. V. 28. № 2. P. 179-183.
412. Schwertmann U., Susser P., Natscher L. Protonenbuffersubstanzen in Boden // Z Pflanzenernahr. Bodenk., 1987. Bd 150. № 3. S. 174-178.
413. Schumacher M., Christ I., Vogt R.D., Barmettler K., Jacobsen C., Kretzschmar R. Chemical composition of aquatic dissolved organic matter in five boreal catchments sampled in spring and fall seasons // Biogeochemistry, 2006.
414. Seibert J., Stendahl J. Sorensen R. Topographical influences on soil properties in boreal forest // Geoderma, 2007. № 141. P. 139-148.
415. Shamrikova E.V., Ryazanov M.A., Vanchikova E.V. Acid-base properties of water-soluble organic matter of forest soils, studed by the pK-spectroscopy method // Chemosphere, 2006. V. 65. P. 1426-1431.
416. Shamsipur M., Hemmateenejadb B. and Akhondb M. Multicomponent acid–base titration by principal component-artificial neural network calibration // Analytica Chimica Acta, 2002. V. 461. Iss. 1. P. 147-153.
417. Shibata H., Saton F., Stanaka Y., Sakuma T. The role of organic horizons of canopy to modify the chemistry of acidic deposition in some forest ecosystems // Water, Air, Soil Pollution, 1995. V. 85. № 1-4. P. 1119-1124.
418. Shuk-Ching T., McColl J. Alumunium-Binding Ability of Soluble Organics in Douglas Fir Litter and Soil / // Soil Sci. Soc. Am.J., 1991. № 5. P.1421-1427.

419. Sigg L., Stumm W. The interaction of anions and weak acid with the hydrous goethite (α-goethite) surface // Colloids and Surface, 1981. V. 2. P. 101-117.
420. Sikora F.J., McBride M.B. Aluminium Complexation by Protocatechuic and Caffeic Acids as Determination by Ultraviolet Spectrophotometry // Soil Sci. Soc. Am. J., 1990. № 54. P. 78-86.
421. Sivasubramaniam S., Talibudeen O. Potassium-aluminum exchange in acidsSoils. I. Kinetics // J. Soil Sci., 1972. V. 23. № 2. P. 163-176.
422. Skeffington R.A., Brown K.A. The effects of five years acid treatment on leaching, soil chemistry and weathering of a humo-ferric podzol // Water, Air, Soil Pollut. 1986. V. 31. P. 891-900.
423. Skiba U, Cresser M.S. Effects of precipitation acidity on the chemistry and microbiology of Setka spruce litter leachate // Environ. Pollution, 1986. V. 42. P. 65-78.
424. Sogn T.A. Lysimeter study with cambic arenosol exposed to artifical acid rain: I. Input-output butgets and soil chemical properties // Water, air and soil pollution, 1993. № 68. P. 505-524.
425. Sparks D.L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers // Geoderma, 2001. V. 100. Iss. 3-4. P. 215-428.
426. Sposito G, Holtzclaw K.M. Titration studies on the polynuclear polyacidic nature of fulvic acid extracted from sewage sludge-soil mixtures // Soil Sci. Soc. Amer. J., 1977. V. 41. № 2. P. 330-336.
427. Sposito G. The chemistry of Soils. Oxford University Press, Oxford, 1989. 277 p.
428. Stevenson F.J. Humus chemistry, genesis, composition, reaction. N.-Y., 1982: John Wiley. 444 p.
429. Strobel B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution – a review // Geoderma, 2001. V. 99. P. 169-198.
430. Stumm W. Chemistry of the solid-water interface. N.-Y.: John Wiley. 1992. 428 p.
431. Tani M., Shida K.S., Tsutsuki K., Kondo R. Determination of water-soluble low-molecular-weight organic acids in soils by ion chromatography // Soil Sci Plant Nutr., 2001. V. 47. № 2. P. 387-397.

432. Tertre E., Castet S., Berger G., Loubet M., Giffaut E. Surface Chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: experimental and modeling study // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006. V. 70. P. 4579-4599.
433. Thacker D.G., Rutherford G.K., Van Loon C.V. The effect of simulated acid precipitation in the surface horizons of two eastern canadian forest podzol soils // Can. J. Res., 1987. V. 17. № 9. P. 1138-1143.
434. Thomas G.W., Hargrove W.L. Chemistry of Soil Acidity. Soil Acidity Liming. Adams (ed.) Agron. Series. № 12. Am. Soc. Agron. Crop Sci. Soc. Am. and Soil Sci Soc Am. Madison. WI. 1984. P. 3-56.
435. Turpault M.P., Righi D., Ute'rano C. Clay minerals:precise marcers of the spatial and temporal variability of the biogeochemical soil environment // Geoderma. 2008. V. 147. Iss. 3-4. P. 108-115.
436. Ullman W.J., Kirchman D.L., Welch S.A.,Vandervivere Ph. Laboratory evidence for microbially mediated silicate mineral dissolution in nature // Chemical Geology, 1996. V. 132. P. 11–17.
437. Ulrich B. An ecosystem approach to soil acidification // Soil Acidity ed. Ulrich B and Summer M.E. Springer-Verlain, Berlin, Heidelberg, 1991. 224 p.
438. Ulrich B. Natural and anthropogenic components of soil acidification // Leit. Pflanzenern. Bodenkunde, 1986. V. 149. P. 702-717.
439. Ulrich B. Soil Acidity and its Relation to Acid Deposition // Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems. Reidel. Boston, 1983. P. 127-146.
440. Ulrich B., Mayer R., Khanna P.K. Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in Central Eirope // Soil Sci. 1980. V. 130. P. 193-199.
441. Van de Salm C., Westerveld J.W., Verstraten J.M. Release rates of Al from inorganic and organic compounds in a sandy podzol, during laboratory experimants // Geoderma, 2000. V. 96. P. 173-198.
442. Van Freisleben N.E., Rasmussen L. Effects of acid rain on iron leaching in a danish forest soil // Water, Air, Soil Pollution, 1986. V. 31. № 304. P. 965-968.

443. Van Hees P.A.W., Dahlen J., Lundstrom U., Boren H. Determination of low molecular weight organic acids in soil solution by HPLC // Talanta, 1999. № 48. P. 173-179.

444. Van Hees P.A.W., Jones D.L., Godbold D.L. Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils // Soil Biology & Biochemistry, 2002. V. 34. P. 1261-1272.

445. Van Hees P.A.W., Jones D.L., Jentschake G., Godbold D.L. Organic acid concentrations in soil solution: effects of young coniferous trees and ectomycorrhizal fungi // Soil Biology & Biochemistry, 2005. № 37. P. 771-776.

446. Van Hees P.A.W., Lundstrom U.S. Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution // Ceoderma, 2000. V. 94. № 2-4. P. 201-221.

447. Van Hees P.A.W., Lundstrom U.S., Giesler R. Low - molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution - composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils // Geoderma, 2000. V. 94. № 1-2. P. 173-200.

448. Vance G.F., David M.B. Spodosol cation release and buffering of acid inputs // Soil Sci., 1991. V. 151. № 5. P. 363-368.

449. Violante P., Violante A. Characterization of H-Bentonites and interpretation of the third buffer range appearing on pH-titration curves // Agrochemica, 1980. V. 24. № 1. P. 47-58.

450. Virtanen, T., Mikkola, K., Patova, E., Nikula A. Satellite image analysis of human caused changes in the tundra vegetation around the city of Vorkuta, north-European Russia // J. Environ Pollut., 2002. V. 120 (3). P. 153-164.

451. Vogt R.D. Akkanen J., Andersen D.O. Bruggemann R., Chatterjee B., Kukkonen

452. J.V.K., Larsen H.E., Luster J., Paul A., Pflugmacher S., Starr M., et al. // Key site variables governing the functional characteristics of Dissolved Natural Organic Matter (DNOM) in Nordic forest catchments. Aquat Sci., 2004. V. 66. P. 195-210.

453. Walker T., Young S., Crittenden P., Zhang H. Anthropogenic metal enrichment of snow and soil in north-eastern European Russia // Environ Pollut., 2003. V. 121. P. 11-21.

454. Walker W.J., Cronan C.S., Bloom P.R. Aluminum solubility in organic soil horizons from Nothern Southern Forested Watersheds // Soil. Sci. Amer. J., 1990. V. 54. P. 369-374.

455. Whitehead D.C., Hasel Dibb, Hartley R.D. Bound phenolic compounds in water extracts of soils, plant roots and leaf litter // Soil Biol.Biochemistry, 1983. V. 15. № 2. P. 33-136.

456. Wiklander L. The Role of neutral soils in the ion exchange between acid precipitation and soil // Geoderma, 1975. V. 14. № 2. P. 93-105.

457. Wiklander L., Anderson A. The replacing efficiency of hydrogen ion in relation to base saturation and pH // Geoderma, 1972. V. 7. P. 159-165.

458. World reference base for soil resources: A framework for international classification, correlation and communication. World Soil Resources Reports. № 103. FAO, Rome, 2006. 145 p.

459. Wu Y., Clarke N., Mulder J. Dissolved Organic Waters at Level II Monitoring Plots in Norway: Short- and Long-Term Variations // Water Air Soil Pollut., 2010. V. 205. P. 273-288.

460. Xu C., Guo L., Dou F., Ping C-L. Potencial DOC production from size-fractional Arctic tundra soils // Cold regions Science and Technology, 2009. V. 55. P. 141-150.

461. Yavitt J.B, Fahey T.J. Litter decay and leaching from the forest floor in Pinus Contorta (Lodgepole Pine) ecosystems // J. of Ecology, 1986. V. 74. P. 525-545.

462. Zhang M. Reaction of hydrogen ions with variable charge soils: 1. Mechanisms of reaction // Soil Sci., 1991.V. 51. № 6. P. 436-443.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1 – Характеристики, используемые при проверке качества измерений состава системы по аттестованной методике

Характеристика	Определения согласно (Ванчикова, 2010)
Прецизионность (precision)	Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных и в условиях *повторяемости* (условия, при которых результаты получают одним и тем же методом на идентичных объектах, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени) и *внутрилабораторной воспроизводимости* (условия проведения анализа в одной лаборатории, но с одним или несколькими изменяющимися факторами, например, время, партия реактивов и др.). Количественной оценкой является **случайная составляющая** погрешности.
Правильность (trueness)	Степень близости среднего значения, полученного на основании серии измерений к принятому опорному. Количественной оценкой является **систематическая оставляющая** погрешности.
Точность (accuracy)	Степень близости результата измерений к принятому опорному. Количественной оценкой является значение погрешности (**сочетание случайной и систематической составляющей** погрешности).

Приложение 2 – Физико-химические величины и их размерность

Термины, вышедшие из употребления	Термины и определения согласно РД 50-160-79 (1979)	Рекомендуемые обозначения и уравнения связи	Единицы измерения
Грамм–молекула	Количество вещества – величина, характеризующая размер порции вещества, в которой численность содержащихся в ней частиц X равна N(X)	$n(\mathrm{X}) = \frac{N(\mathrm{X})}{N_A}$ N_A=6.02·10^{23} моль$^{-1}$ (число Авогадро)	моль
–	Эквивалент – есть 1/z часть частицы X. Число z называется числом эквивалентности		
Грамм–эквивалент	Количество эквивалентов вещества – произведение числа эквивалентности на количество вещества частиц X	$n(\frac{1}{z}\mathrm{X}) = z \cdot n(\mathrm{X})$	моль
Эквивалентный вес	Молярная масса эквивалента $M(\frac{1}{z}\mathrm{X})$ – отношение молярной массы M (X) частиц X к числу эквивалентности z	$M(\frac{1}{z}\mathrm{X}) = \frac{M(\mathrm{X})}{z}$	г/моль
Процентное содержание в твердой пробе	Массовая доля i-того компонента вещества – отношение массы i-того компонента, содержащего в веществе, к общей массе вещества	$\omega(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{m_0}$ $\omega(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X}) \cdot 100}{m_0}$	доля от 1(%, ‰, млн$^{-1}$) %
Процентная концентрация в растворе	Массовая доля i-того компонента в растворе – отношение массы i-того компонента, содержащего в растворе, к общей массе раствора	$\omega(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X})}{m_p}$ $\omega(\mathrm{X}) = \frac{m(\mathrm{X}) \cdot 100}{m_p}$	доля от 1(%, ‰, млн$^{-1}$) % (‰, млн$^{-1}$)
Молярность раствора	Молярная концентрация – отношение количества вещества, содержащегося в системе, к общему объему системы	$c(\mathrm{X}) = \frac{n(\mathrm{X})}{V_0}$	моль/дм^3
Нормальность раствора	Молярная концентрация эквивалента – отношение количества эквивалентов вещества X, содержащегося в системе, к общему объему системы	$c(\frac{1}{z}\mathrm{X}) = \frac{n(\frac{1}{z}\mathrm{X})}{V_0}$	моль/дм^3

Приложение 3 – Относительные величины и их единицы

Наименование величины	Единица			
	наименование	Обозначение		
		международное	русское	определение
Относительная величина (безразмерное отношение физической величины к одноименной физической величине, принимаемой за исходную): массовая доля; молярная доля и т.п..	единица (число 1)	–	–	1
	процент	%	%	10^{-2}
	промилле	‰	‰	10^{-3}
	миллионная доля	ppm	млн$^{-1}$	10^{-6}

Приложение 4 – Свидетельство об аттестации методики измерений

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «Сертимет»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-17641-094-01.00076-2013

Почвы. Методика измерений обменной кислотности потенциометрическим титриметрическим методом,

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН (г. Сыктывкар, ГСП-2, ул. Коммунистическая, д.28),

предназначенная для измерения удельного количества эквивалентов ионов, обусловливающих кислотность почв и извлекаемых раствором хлорида калия (обменная кислотность) потенциометрическим титриметрическим методом

и регламентированная в документе № 88-17641-094-2013 ***«Почвы. Методика измерений обменной кислотности потенциометрическим титриметрическим методом»***,

утвержденная в 2013 году и изложенная на 22 страницах.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует требованиям, предъявленным ГОСТ Р 8.563, и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 31 октября 2013 г.

Метрологическая аттестация методики измерений проведена Центром метрологии и сертификации «Сертимет» Уральского отделения Российской академии наук (Аттестат аккредитации в Реестре аккредитованных метрологических служб № 01.00076, срок действия аттестата аккредитации до 15.11.2014 г.).

Руководитель Центра «Сертимет»УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ Н.А. Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

Приложение 5 – Приложение к свидетельству

Лист 1 из 1

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 88-17641-094-01.00076-2013
об аттестации методики измерений
«Почвы. Методика измерений обменной кислотности потенциометрическим титриметрическим методом»
на 1 листе
(обязательное)

Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений

Показатель Удельное количество эквивалентов	**Диапазон измерений,** ммоль/кг	**Показатель внутрилабораторной прецизионности** (абсолютное значение стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}(\overset{\circ}{\Delta})$, ммоль/кг	**Показатель правильности** (абсолютное значение систематической составляющей погрешности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$), $\pm\Delta_{сл}$, ммоль/кг	**Показатель точности*** (границы абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$), $\pm\Delta_{л}$, ммоль/кг
кислот и ионов металлов	от 10,0 до 50,0 включ.	1,6	3,3	4,6
кислот	от 1,00 до 5,0 включ.	0,21 x	0,15 x	0,43 x
ионов металлов	от 10,0 до 50,0 включ.	2,0	2,8	4,8
*Показатель точности рассчитан по результатам измерений, полученным в условиях внутрилабораторной прецизионности.				

Руководитель Центра «Сертимет»УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ _____Л.А. Игнатенкова

СертиМет

Приложение 6 – Результаты статистической обработки показателей кислотности почв

Показатель	Горизонт	n	μ	$\Delta_{0.05}$	V	x_{min}	$x_{0.25}$	$x_{0.5}$	$x_{0.75}$	x_{max}
Дерново-подзолистая почва, A0-A1A2-A2-B2										
pH_{H2O}	A0	11	5.29	0.29	8	4.9	5.0	5.1	5.5	6.1
	A1A2	15	5.04	0.28	10	4.3	4.6	5.0	5.4	6.1
	A2	12	4.97	0.22	7	4.3	4.7	5.0	5.2	5.6
	B2	8	5.10	0.17	4	4.8	5.0	5.1	5.2	5.4
pH_{KCl}	A0	12	4.46	0.33	10	3.7	4.2	4.5	4.7	5.4
	A1A2	15	4.03	0.29	13	3.1	3.7	4	4.4	5.0
	A2	13	3.87	0.13	6	3.6	3.8	3.8	4.0	4.4
	B2	10	4.10	0.27	9	3.6	3.8	4.0	4.3	4.5
$H_{об}$	A0	9	24.96	8.53	4	10.0	18.1	21.6	31.2	46.9
	A1A2	10	45.23	12.30	38	21.6	33.8	42.5	51.3	82.0
	A2	11	31.97	7.90	37	16.2	23.1	34.0	49.9	50.2
	B2	8	22.30	6.04	32	11.0	18.5	23.2	26.8	32.0
$H^{+}_{об}$	A0	9	6.89	5.00	94	0.1	1.0	4.1	12.3	16.1
$Al^{3+}_{об}$	A0	9	21.00	9.89	61	6.0	8.9	17.0	32.1	39.0
$H_{гид}$	A0	8	305.63	132.10	51	105.1	222.2	269.9	426.3	524.0
	A1A2	7	139.43	41.12	32	63.2	127.5	136.4	155.9	210.4
	A2	8	70.50	18.63	32	51.3	55.5	61.9	76.8	108.1
	B2	5	71.40	18.11	20	50.1	63.9	75.8	80.3	87.2
$Q_{гид}$	A0	6	53.91	23.49	42	26.57	38.68	50.02	73.18	81.07
	A1A2	6	31.08	16.34	50	17.19	21.16	25.74	35.74	59.09
	A2	8	26.6	10.06	45	10.0	17.04	29.57	34.64	41.88
	B2	7	67.13	11.77	18	47.54	60.31	72.03	72.20	85.29
Типичная подзолистая почва, A0-A2-B2										
pH_{H2O}	A0	17	4.70	0.26	11	3.8	4.4	4.7	5.1	5.9
	A2	18	4.69	0.20	9	4.0	4.4	4.7	4.9	5.6
	B2	19	5.06	0.16	7	4.5	4.9	5.1	5.3	5.8
pH_{KCl}	A0	22	4.03	0.24	14	3.0	3.6	4.1	4.4	5.2
	A2	24	3.84	0.18	11	3.1	3.5	3.9	4.1	4.7
	B2	23	3.87	0.14	8	3.5	3.7	3.8	4.0	4.5
$H_{об}$	A0	15	55.93	15.90	51	9.0	34.1	52.9	72.5	114.0
	A2	19	56.00	14.91	55	10.2	33.3	46.9	79.5	119.4
	B2	18	51.83	15.86	62	12.0	29.3	37.2	69.3	122.9
$H^{+}_{об}$	A0	15	19.87	7.78	76	3.0	10.1	14.4	22.9	56.2
$Al^{3+}_{об}$	A0	15	30.28	8.41	56	6.0	18.0	25.2	47.8	57.1

$H_{гид}$	A0	15	636.60	154.54	44	105.0	465.2	708.1	820.5	1014.9
	A2	16	100.69	26.86	50	24.0	68.8	99.5	126.5	200.1
	B2	12	90.33	21.99	38	37.0	74.3	86.2	106.3	159.2
$Q_{гид}$	A0	10	31.50	7.50	33	19.26	23.95	29.31	36.23	54.05
	A2	12	21.06	6.33	47	8.68	11.95	19.58	27.46	40.17
	B2	4	54.35	15.15	18	43.01	48.84	54.76	60.24	64.94
Глееподзолистая почва, A0-A2g-B2										
pH_{H2O}	A0	23	4.46	0.12	6	3.9	4.3	4.5	4.7	5.2
	A2g	26	4.50	0.17	9	3.7	4.3	4.5	4.8	5.5
	B2	21	4.72	0.16	8	4.0	4.6	4.8	5.0	5.3
pH_{KCl}	A0	25	3.47	0.13	9	2.9	3.3	3.5	3.7	4.2
	A2g	27	3.61	0.12	9	3.0	3.4	3.6	3.8	4.2
	B2	25	3.98	0.09	5	3.6	3.9	4.0	4.1	4.4
$H_{об}$	A0	18	61.73	9.83	32	25.1	47.0	61.9	76.3	91.9
	A2g	20	70.6	10.39	31	35.9	52.8	70.5	88.4	112.0
	B2	19	58.89	8.20	29	28.2	43.5	58.9	73.3	82.9
$H^{+}_{об}$	A0	18	19.56	8.37	80	3.0	6.8	17.2	24.3	53.0
$Al^{3+}_{об}$	A0	18	41.56	12.43	56	11.0	27.8	35.0	56.2	84.1
$H_{гид}$	A0	11	660.91	109.81	24	410.2	565.9	693.2	713.5	948.2
	A2g	12	148.33	23.25	24	99.0	120.8	145.2	165.5	219.9
	B2	11	108.82	23.53	32	50.1	85.5	106.2	131.8	163.4
$Q_{гид}$	A0	10	20.03	5.40	38	6.32	15.61	21.58	25.50	30.50
	A2g	10	7.93	2.81	50	2.97	5.86	7.47	9.17	16.67
	B2	9	52.6	8.08	20	40.94	44.09	49.39	52.29	70.06
Тундровая поверхностно-глеевая почва, A0-G-B2										
pH_{H2O}	A0	10	4.68	0.39	12	3.9	4.3	4.7	5.0	5.7
	G	15	5.27	0.21	7	4.5	5.0	5.3	5.5	5.9
	B2	10	5.28	0.37	11	4.4	4.9	5.2	5.5	6.4
pH_{KCl}	A0	19	3.61	0.16	9	3.0	3.4	3.6	3.8	4.1
	G	22	3.72	0.15	9	3.2	3.6	3.7	3.9	4.4
	B2	12	4.13	0.25	10	3.5	3.9	4.0	4.4	4.8
$H_{об}$	A0	12	63.42	19.38	48	11.1	49.5	61.5	88.3	114.2
	G	13	33.46	10.11	50	10.0	26.1	28.5	32.9	76.9
	B2	9	27.89	12.50	58	2.0	12.3	28.8	38.2	49.1
$H^{+}_{об}$	A0	12	14.33	7.59	83	1.0	3.8	12.5	23.2	33.0
$Al^{3+}_{об}$	A0	12	49.08	16.0	51	7.0	33.5	52.0	63.3	91.1
$H_{гид}$	A0	19	476.8	119.8	52	133.0	349.5	528.1	602.8	900.2
	G	18	79.96	11.49	29	39.2	62.3	85.1	98.3	115.9
	B2	11	79.73	24.98	46	17.0	59.9	92.3	102.2	138.5

$Q_{гид}$	A0	9	31.07	10.85	45	11.39	19.83	35.65	39.24	56.19
	G	11	20.80	7.82	56	8.42	12.36	16.82	28.04	42.72
	B2	9	53.99	8.60	19	40.94	47.43	51.69	60.87	70.06

Примечания. $H_{об}$, $H_{гид}$ – обменная, гидролитическая кислотность ($n(1/zX^{z+})/m$, ммоль/кг); $Q_{гид}$ – степень насыщенности ППК по гидролитической кислотности (%); n – количество образцов; μ – среднее арифметическое; $\Delta_{0.05}$ – доверительный интервал; V – коэффициент вариации (%); x_{min}, $x_{0.25}$, $x_{0.5}$, $x_{0.75}$, x_{max} – минимальное значение, нижний квартиль, медиана, верхний квартиль, максимальное значение случайной величины в выборке.

Приложение 7 – Показатели взаимосвязей значений pH_{H2O} и pH_{KCl} почв

<table>
<tr><td>Го-ри-зон-ты</td><td colspan="4">Почва</td></tr>
<tr><td></td><td>Дерново-подзолистая</td><td>Типичная подзолистая</td><td>Глееподзолистая</td><td>Тундровая поверхностно-глеевая</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Органогенные</td><td>pH_{KCl}=1.01pH_{H2O}-0.75
r = 0.91</td><td>pH_{KCl}=0.92pH_{H2O}-0.35
r = 0.84</td><td>pH_{KCl}=0.52pH_{H2O}+1.13
r = 0.48</td><td>pH_{KCl}=0.59H_{H2O}+0.92
r = 0.67</td></tr>
<tr><td colspan="2">pH_{KCl} =0.97pH_{H2O}-0.56,
r = 0.87</td><td colspan="2">pH_{KCl} =0.53pH_{H2O}+1.01,
r = 0.54</td></tr>
<tr><td colspan="4">pH_{KCl} =0.98pH_{H2O}-0.80, r = 0.81</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Элювиальные</td><td>pH_{KCl}=0.89pH_{H2O}-0.65
r = 0.92</td><td>pH_{KCl}=0.89pH_{H2O}-0.37
r = 0.74</td><td>pH_{KCl}=0.70pH_{H2O}+0.38
r = 0.78</td><td rowspan="2">pH_{KCl}=0.51pH_{H2O}+1.11
r = 0.70</td></tr>
<tr><td colspan="3">pH_{KCl}=0.57pH_{H2O}+0.92, r = 0.75</td></tr>
<tr><td colspan="4">pH_{KCl} =0.68pH_{H2O}+0.49, r = 0.76</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Иллювиальные</td><td>R^2 = 0.10, r = 0.31[1)]</td><td>R^2 = 0.01, r = 0.10[1)]</td><td>r = 0.37</td><td>r = -0.11</td></tr>
<tr><td colspan="4">r = -0.04[1)]</td></tr>
</table>

Примечание. Здесь и далее [1)] не значим при P = 0.95

Приложение 8 – Показатели взаимосвязей значений обменной кислотности ($H_{об}$, $n(1/zX^{z+})/m$, ммоль/кг) и активности H^+ ($a(H^+)$, ммоль/кг) в KCl-суспензиях (с = 1 моль/дм^3), рассчитанной по pH_{KCl}

Горизонты	Почва			
	Дерново-подзолистая	Типичная подзолистая	Глееподзолистая	Тундровые поверхностно-глеевая
Органогенные	$r = 0.33$[1)]	$H_{об}=4.68a_{H+}+33.91$, $r = 0.68$	$H_{об}=1.53a_{H+}+48.19$, $r = 0.74$	$H_{об}=9.17a_{H+}+16.04$, $r = 0.72$
	$H_{об}=3.00a_{H+}+33.49$, $r = 0.67$			
Элювиальные	$H_{об}=97.59a_{H+}-2.89$, $r = 0.76$	$H_{об}=30.08a_{H+}+37.87$, $r = 0.74$	$r = 0.52$	$r = 0.37$[1)]
			$H_{об}=26.95a_{H+}+38.53$, $r = 0.62$	
	$H_{об}=32.81a_{H+}+30.75$, $r = 0.69$			
Иллювиальные	$H_{об}=72.48a_{H+}-7.77$, $r = 0.89$	$r = 0.23$[1)]	$r = 0.14$[1)]	$H_{об}=65.04a_{H+}+10.58$, $r = 0.72$
	$П_д$ и $Т^{пг}$, $H_{об}=49.60a_{H+}+6.59$, $r = 0.57$			
	$r = 0.21$[1)]			

Приложение 9 – Показатели взаимосвязей обменной и гидролитической кислотностей почв ($n(1/zX^{z+})/m$, ммоль/кг)

<table>
<tr><td rowspan="2">Го-ри-зон-ты</td><td colspan="4">Почва</td></tr>
<tr><td>Дерново-подзолистая</td><td>Типичная подзолистая</td><td>Глееподзолистая</td><td>Тундровая поверхностно-глеевая</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Органогенные</td><td>$H_{гид}$=12.55$H_{об}$ +108.55
r = 0.71</td><td>$H_{гид}$=8.77$H_{об}$ +136.8
r = 0.71</td><td>$H_{гид}$=6.48$H_{об}$ +328.88
r = 0.79</td><td rowspan="2">$H_{гид}$=7.06$H_{об}$ +91.70
r = 0.57</td></tr>
<tr><td colspan="3">$H_{гид}$=6.22$H_{об}$ +239.6, r = 0.76</td></tr>
<tr><td colspan="4">$H_{гид}$=5.93$H_{об}$ +241.9, r = 0.71</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Элювиальные</td><td>$H_{гид}$=1.05$H_{об}$ +37.10
r = 0.77</td><td>$H_{гид}$=1.18$H_{об}$ +42.7
r = 0.92</td><td>$H_{гид}$=1.18$H_{об}$ +64.83
r = 0.77</td><td rowspan="2">$H_{гид}$=2.64$H_{об}$ +1.64
r = 0.97</td></tr>
<tr><td colspan="3">$H_{гид}$=1.48$H_{об}$ +31.629, R^2 = 0.83, r = 0.92</td></tr>
<tr><td colspan="2">$H_{гид}$=1.26$H_{об}$ +34.19, r = 0.92</td><td colspan="2">$H_{гид}$=1.80$H_{об}$ +13.89, r = 0.96</td></tr>
<tr><td colspan="4">$H_{гид}$=1.68$H_{об}$ +20.58, r = 0.94</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Иллювиальные</td><td>$H_{гид}$=1.82$H_{об}$ +26.03
r = 0.91</td><td>$H_{гид}$=1.29$H_{об}$ +15.05
r = 0.85</td><td>$H_{гид}$=1.58$H_{об}$ +22.20
r = 0.94</td><td>$H_{гид}$=2.12$H_{об}$ +20.93
r = 0.93</td></tr>
<tr><td colspan="4">$H_{гид}$=1.23$H_{об}$ +32.21, r = 0.87</td></tr>
</table>

Приложение 10 – Общая буферность к кислоте и основанию, буферность по заданным интервалам значений pH (ммоль/кг) с границами доверительных интервалов при $P = 0.95$ типичной подзолистой почвы

Горизонт	Образец	$\sum$к[1]	Буферность к кислоте по интервалам значений pH					pH НТТ	Буферность к основанию по интервалам значений pH						$\sum$о[2]
			3-4	4-5	5-6	6-7	7-8		4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	
A0	H_2O-с[3]	234±24	117±10(50)	68±9(29)	49±3(21)	–	–	5.1	–	19±3(5)	57±6(16)	73±4(20)	53±7(15)	158±19(44)	360±43
	KCl-в[4]	51±4	44±5(86)	7±2(14)	–	–	–	4.1	2±1(5)	5±0(12)	7±0(16)	8±2(19)	8±0(19)	13±4(30)	43±4
	H_2O-в	29±4	18±5(62)	9±1(31)	2±0(7)	–	–	5.7	–	4±1(12)	6±0(18)	8±0(18)	7±2(21)	10±4(30)	38±3
$A2_1$	H_2O-с	26±3	12±2 (46)	8±1(31)	6±0(23)	–	–	5.4	–	3±0 (4)	8±0(17)	9±1(19)	11±2(23)	16±2(34)	47±5
	KCl-в	3±0	3±0 (100)	<1	–	–	–	4.1	8±0(27)	8±1(27)	2±0(7)	2±0(7)	3±0(10)	7±2(23)	30±4
	H_2O-в	1±0	1±0 (50)	<1	<1	–	–	5.3	–	<1	<1	<1	<1	2±0(67)	3±0
Bf	H_2O-с	32±5	26±3(81)	6±1(19)	–	–	–	4.9	2±0(1)	12±1 (7)	17±1(10)	29±3(17)	38±2(22)	76±9(44)	174±19
	KCl-в	3±0	3±0(50)	–	–	–	–	4.0	5±1(25)	3±1(15)	1±0(5)	1±0(5)	7±0(35)	3±2(15)	20±3
	H_2O-в	3±0	2±0(67)	<1	<1	–	–	5.1	–	<1	<1	<1	1±0(30)	2±0(50)	4±1
$A2_2$	H_2O-с	17±2	12±1(71)	5±0(29)	–	–	–	5.1	–	8±1(10)	11±0(13)	11±2(13)	18±1(21)	36±5(43)	84±8
	KCl-в	3±0	3±0(100)	<1	–	–	–	4.4	4±1(24)	4±0(24)	2±0(12)	1±0(6)	2±0(12)	4±1(24)	17±4
	H_2O-в	3±0	2±0(67)	<1	<1	–	–	5.3	–	<1	<1	<1	1±0(50)	1±0(50)	2±0
A2B	H_2O-с	16±1	9±1(56)	6±0(38)	1±0(6)	–	–	5.2	–	10±1(9)	14±4(13)	16±1(15)	26±4(22)	41±9(38)	107±17
	KCl-в	3±0	3±0(100)	–	–	–	–	4.0	7±1(29)	6±0(25)	1±0(4)	1±0(4)	2±0(8)	7±1(29)	24±4
	H_2O-в	2±0	1±0(50)	<1	<1	–	–	5.5	–	<1	<1	<1	<1	1±0(50)	2±0
B2	H_2O-с	30±2	18±2(60)	8±1(27)	4±0(13)	–	–	5.8	–	1± 0(2)	7±1(12)	14±1(25)	11±3(19)	24±2(42)	57±7
	KCl-в	4±0	2±0(50)	2±0(50)	–	–	–	4.4	1±0(20)	<1	<1	<1	1±0(20)	3± 0(60)	5±0
	H_2O-в	2±0	1±0(50)	<1	<1	–	–	5.7	–	<1	<1	<1	1±0(33)	2±0(67)	3±0
Cg_{Ca}	H_2O-с	87±9	51±4(59)	21±3(24)	9±2(10)	5±0(6)	1±0(1)	7.2	–	–	–	3±0(6)	16±2(34)	28± 3(60)	47±6
	KCl-в	2±0	1±0(50)	<1	<1	–	–	5.2	–	<1	<1	<1	1±0(18)	2±0(50)	4±0
	H_2O-в	2±0	1±0(50)	<1	<1	<1	–	6.4	–	–	<1	<1	1±0(50)	1±0(50)	2±0

Примечание: [1] общая буферность к кислоте от начальной точки титрования (НТТ) до pH=3, [2] общая буферность к основанию от начальной точки титрования до pH=10, в скобках указана доля буферности данного интервала значений pH от общей буферности; [3] суспензия, [4] вытяжка.

Приложение 11 – Общая буферность к кислоте и основанию, буферность по заданным интервалам значений pH (ммоль/кг) с границами доверительных интервалов при $P = 0.95$ подзолистой поверхностно-глееватой почвы

Гори-зонт	Обра-зец	∑к	Буферность к кислоте по интервалам значений pH					pH НТТ	Буферность к основанию по интервалам значений pH							∑о
			3-4	4-5	5-6	6-7	7-8		3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	
A0	H_2O-с	110±10	110±10(100)	–	–	–	–	3.9	4±0(0)	48±5(8)	63±4(10)	75±4(12)	85±8(14)	119±7(19)	227±20(37)	621±53
	KCl-в	17±2	17±2(100)	–	–	–	–	3.7	6±0(3)	7±1(9)	7±0(9)	9±0(11)	9±2(11)	15±3(19)	27±2(34)	80±5
	H_2O-в	19±1	18±1(95)	1±11(5)	–	–	–	4.2	–	3±1(5)	5±0(8)	7±2(11)	9±0(15)	14±3(23)	24±5(39)	62±3
A2gh	H_2O-с	14±1	14±1 (100)	–	–	–	–	3.7	1±0(1)	6±0(4)	15±1 (9)	23±3 (15)	27±1 (17)	33±2(21)	53±7(34)	158±12
	KCl-в	2±0	2±0 (100)	–	–	–	–	3.5	1±0(2)	14±0(33)	5±1(12)	4±0 (9)	3±0 (7)	4±0(9)	12±3(28)	43±6
	H_2O-в	1±0	1±0 (100)	<1	–	–	–	4.2	–	<1	<1	<1	<1	<1	1±0(33)	3±0
A2g	H_2O-с	6±0	6±0(100)	–	–	–	–	3.7	1±0(1)	1±0 (1)	5±1 (7)	11±3(15)	13±2 (17)	14±0(18)	31±4(41)	76±9
	KCl-в	2±0	2±0 (100)	–	–	–	–	3.5	1±0(4)	1±0 (4)	5±1 (19)	1±0(4)	13±2 (50)	2±0(8)	3±0(12)	26±3
	H_2O-в	2±0	2±0 (100)	<1	–	–	–	4.2	–	<1	<1	<1	<1	1±0(33)	1±0(33)	3±1
A2B	H_2O-с	9±2	7±2 (78)	2±0(22)	–	–	–	4.3	–	9±0(11)	9±0(11)	1.1±2(13)	13±1(16)	17±5(20)	24±4(29)	83±9
	KCl-в	3±0	3±0 (100)	–	–	–	–	4.0	–	7±2(29)	6±1(25)	1±0(4)	1±0(4)	2±0(8)	7±2(29)	24±3
	H_2O-в	3±0	2±0 (67)	1±0(33)	<1	–	–	5.3	–	–	<1	<1	<1	<1	2±0(67)	3±0
B2	H_2O-с	26±2	17±3(65)	8± 0(31)	1±0(4)	–	–	5.1	–	–	5±0(10)	7± 2(13)	10±0(19)	11± 2(21)	19±2(37)	52±5
	KCl-в	3±0	3± 0 (100)	<1	–	–	–	4.2	–	1±0(11)	4±0(44)	<1	<1	1±0(11)	3±0(33)	9±1
	H_2O-в	2±0	1± 0 (50)	<1	–	–	–	4.6	–	<1	<1	<1	<1	1±0(33)	1±0(33)	3±0
Cg_{Ca}	H_2O-с	67±10	40±5(60)	16±1 (24)	7± 2(10)	3± 0(4)	1±0 (1)	7.3	–	–	–	–	4±0(10)	14±1(32)	26±2(59)	44±5
	KCl-в	3±1	3± 0 (100)	<1	<1	–	–	5.8	–	–	–	<1	<1	<1	1±0(50)	2±0
	H_2O-в	2±0	1± 0 (50)	<1	<1	<1	–	6.8	–	–	–	<1	<1	1±0(50)	1±0(50)	2±0

Приложение 12 – Общая буферность к кислоте и основанию, буферность по заданным интервалам значений pH (ммоль/кг) с границами доверительных интервалов при $P = 0.95$ торфянисто-подзолисто-глееватой почвы

Гори-зонт	Обра-зец	∑к	Буферность к кислоте по интервалам значений pH			pH НТ Т	Буферность к основанию по интервалам значений pH							∑о
			3–4	4–5	5–6		3–4	4–5	5–6	6–7	7–8	8–9	9–10	
O1	H_2O-с	179±11	138±8(77)	41±5(23)	–	4.7	–	29±3(5)	65±9(12)	83±15(15)	94±10(17)	113±5(20)	178±10(32)	562±58
	KCl-в	16±1	16±1(100)	–	–	3.6	8±1(13)	10±2(16)	6±1(9)	4±0(6)	5±0(8)	10±1(16)	21±3(33)	64±3
	H_2O-в	34±3	28±4(82)	6±0(18)		4.8	–	1±0(4)	2±0(7)	4±0(14)	4±0(14)	6±0(21)	11±1(39)	28±1
O2	H_2O-с	155±9	139±16(90)	16±3(10)	–	4.2	–	53±6(6)	89±4(11)	125±13(14)	135±10(17)	159±14(19)	279±24(33)	840±69
	KCl-в	16±3	16±3(10)	–	–	3.4	14±4(9)	14±1(9)	19±2(12)	11±2(7)	10±1(6)	25±3(16)	62±7(40)	15.5±15
	H_2O-в	28±1	23±1(82)	5±0(18)	–	4.7	–	1±0(4)	5±0(20)	4±0(16)	3±0(12)	5±1(20)	7±1(28)	25±2
O3	H_2O-с	76±2	70± 3(92)	6±2(8)	–	4.3	–	15±4(4)	29±2(8)	39±3(10)	53±6(14)	78±7(20)	177±13(45)	391±43
	KCl-в	4±0	4±0(10)	–	–	3.3	13±3(10)	12±2(9)	16±3(13)	12±1(9)	8±3(6)	15±2(12)	51±5(40)	127±8
	H_2O-в	11±1	9±1(82)	2±0(18)	–	4.7	–	1±0(6)	2±0(12)	2±0(12)	2±0(12)	4±0(24)	6±0(35)	17±2
A2gh	H_2O-с	9±2	8±1(89)	1±0(11)	–	4.6	–	10±1(10)	9±2(9)	15±0(15)	12±2(12)	21±1(21)	33±5(33)	100±8
	KCl-в	6±0	6±0(10)	<1	–	4.1	–	11±2(33)	12±2(36)	3±0(9)	1±0(3)	2±0(6)	4±0(12)	33±5
	H_2O-в	2±0	1±0(50)	<1	<1	5.1	–	–	<1	<1	<1	1±0(17)	3±0(50)	6±0
A2B	H_2O-с	8±1	6±0(75)	2±0(25)	–	4.7	–	9±1(8)	10±1(9)	14±4(13)	17±1(16)	19±3(17)	40±5(37)	109±12
	KCl-в	6±1	6±0(100)	<1	–	4.2	–	6±0(25)	11±2(46)	1±0(4)	1±0(4)	2±0(8)	3±0(13)	24±4
	H_2O-в	1±0	1±0(100)	<1	<1	5.2	–	–	<1	<1	<1	<1	1±0(50)	2±0
B2	H_2O-с	22±3	14±2(64)	6±0(27)	2±0(10)	5.3	–	–	3±0(5)	6±1(11)	7±1(12)	14±3(25)	27±2(47)	57±5
	KCl-в	5±0	4±0(80)	<1	–	4.3	–	1±0(11)	3±0(33)	1±0(11)	1±0(11)	1±0(11)	2±0(22)	9±1
	H_2O-в	2±0	1±0(50)	<1	<1	5.4	–	–	<1	<1	<1	1±0(33)	2±0(67)	3±1
Cg	H_2O-с	23±3	16±3(70)	5±0(22)	2± 0(9)	5.4	–	–	–	1± 0(2)	5±0(11)	10±2(23)	28±3(64)	44±6
	KCl-в	3±0	2±0(67)	<1	–	4.4	–	1±0(17)	1±0(17)	1±0(17)	<1	1±0(17)	2±0(33)	6±0
	H_2O-в	2±0	1±0(50)	<1	<1	5.7	–	–	–	<1	<1	<1	1±0(50)	2±0

Приложение 13 – Запасы буферных компонентов почв (в скобках % компонентов в данном горизонте от запасов буферных компонентов профиля в целом)

Почвы / горизонты		Запасы буферных компонентов почв, моль/м^2	
		к раствору кислоты	к раствору основания
Типичная подзолистая почва	A0	1.0 (4)	1.4 (2)
	$A2_1$	3.1 (13)	5.6 (7)
	Bf	2.4 (10)	13.1 (16)
	$A2_2$	4.9 (20)	24.2 (30)
	A2B	2.7 (11)	18.1 (22)
	B2	10.2 (42)	19.4 (24)
	сумма	24.3±2.1	81.8±7.4
Подзолистая поверхностно-глееватая почва	A0	0.6 (4)	3.1 (4)
	A2gh	0.2 (1)	2.5 (3)
	A2g	1.3 (9)	17.0 (23)
	A2Bg	3.6 (25)	33.2 (45)
	B2g	8.8 (61)	17.7 (24)
	сумма	14.5±1.1	73.5±6.2
Торфянисто-подзолисто-глееватая почва	O1	0.9 (7)	2.2 (3)
	O2	0.5 (4)	3.6 (6)
	O3	0.4 (3)	1.4 (2)
	A2gh	1.2 (10)	13.5 (21)
	A2Bg	1.8 (15)	24.5 (38)
	B2g	7.5 (61)	19.4 (30)
	сумма	12.3±1.1	64.6±5.2