

Соколова Т.А.,  
Толпешта И.И.,  
Трофимов С.Я.

**ПОЧВЕННАЯ КИСЛОТНОСТЬ.  
КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНОСТЬ ПОЧВ.  
СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ТВЕРДОЙ  
ФАЗЕ ПОЧВЫ И В ПОЧВЕННОМ РАСТВОРЕ**

*Издание второе, исправленное и дополненное*

Тула, 2012

ББК 40.3

П 65

*Рецензенты:*

доктор биологических наук профессор *С.Н. Чуков*,

доктор сельскохозяйственных наук профессор *Н.П. Чижикова*

**Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я.**

П 65 **Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе.** Изд. 2-е, испр. и доп. – Тула: Гриф и К, 2012. – 124 с.

ISBN 978-5-8125-1722-9

Рекомендовано Учебно-методической комиссией факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению 021900 – «Почвоведение».

В учебном пособии рассматриваются естественные и антропогенные факторы подкисления почв, проблемы почвенной кислотности, понятие кислотно-основной буферности почв, общие сведения о химии, педохимии и геохимии алюминия, основные группы соединений алюминия в твердой фазе почв и в почвенном растворе, процессы с участием подвижного алюминия в почвах внутропических гумидных областей; особое внимание уделено токсичным свойствам соединений алюминия, токсичным эффектам и показателям для оценки токсичности соединений алюминия. Указана основная необходимая литература.

Учебное пособие может быть использовано при чтении курсов «Почвоведение», «Химия почв» и «Экология».

ISBN 978-5-8125-1722-9

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## ГЛАВА 1. ПОЧВЕННАЯ КИСЛОТНОСТЬ

Введение. Значение исследований в области изучения почвенной кислотности . . . . .	5
1.1. Естественные и антропогенные факторы подкисления почв . . . . .	7
1.1.1. Естественные факторы подкисления почв . . . . .	7
1.1.2. Антропогенные источники подкисления почв. . . . .	13
1.1.3. Сравнение роли естественных и антропогенных факторов в подкислении почв . . . . .	15
1.2. Формы и показатели почвенной кислотности. . . . .	16
1.2.1. Актуальная почвенная кислотность и известковый потенциал. . . . .	16
1.2.2. Обменная почвенная кислотность. . . . .	19
1.2.3. Необменная почвенная кислотность. . . . .	24
1.2.4. Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса. . . . .	27
1.3. Основы мелиорации кислых почв . . . . .	29
1.3.1. Известкование – основной прием мелиорации кислых почв . . . . .	29
1.3.2. Методы расчета доз извести . . . . .	31

## ГЛАВА 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНОСТЬ ПОЧВ

2.1. Общие понятия и термины . . . . .	34
2.2. Потенциометрическое титрование – основной метод изучения и количественной оценки кислотно-основной буферности почв . . . . .	36
2.3. Основные буферные реакции, протекающие при взаимодействии почв с кислотными реагентами. Концепция буферных зон . . . . .	42
2.4. Основные буферные реакции, протекающие при взаимодействии почв с основаниями . . . . .	46

## ГЛАВА 3. СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОЧВЫ И В ПОЧВЕННОМ РАСТВОРЕ

3.1. Общие сведения о биогеохимии алюминия . . . . .	50
3.2. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и методы их определения. . . . .	52

3.2.1. Соединения алюминия в твердой фазе почв. . . . .	52
3.2.2. Методы определения соединений алюминия в почвах (возможности и ограничения). . . . .	54
3.3. Соединения алюминия в почвенном растворе, методы их определения и токсичность. . . . .	59
3.3.1. Принципы классификации соединений алюминия в растворе . . . . .	59
3.3.2. Неорганические соединения алюминия в растворе . . . . .	60
3.3.2.1. Мономерные аквагидрокомплексы алюминия . . . . .	61
3.3.2.2. Полимерные аквагидрокомплексы алюминия . . . . .	63
3.3.2.3. Комплексы алюминия с фосфатами, сульфатами и фторидами. . . . .	70
3.3.3. Аллюмоорганические соединения в растворе. . . . .	72
3.3.3.1. Комплексы алюминия с анионами низкомолекуляр- ных органических кислот. . . . .	74
3.3.3.2. Комплексы алюминия с гуминовыми и фульвокислотами. . . . .	79
3.3.4. Принципы методов определения соединений алюминия в растворе. . . . .	85
3.3.5. Токсичность растворенных соединений алюминия. . . . .	91
3.3.5.1. Токсичные соединения алюминия и закономерности их образования. . . . .	91
3.3.5.2. Токсичные эффекты от воздействия алюминия. . . . .	91
3.3.5.3. Механизмы устойчивости некоторых представите- лей биоты к токсичному действию алюминия . . . . .	93
3.3.5.4. Критерии токсичности алюминия. . . . .	94
3.3.5.5. Численные значения критериев токсичности алюми- ния и трудности их определения . . . . .	95
3.4. Растворимость неорганических соединений алюминия. . . . .	98
3.5. Современные представления о процессах с участием под- вижных соединений алюминия в Al-Fe-гумусовых подзолах, в суглинистых подзолистых и в некоторых других почвах гу- мидных областей. . . . .	108
3.5.1. Процесс мобилизации . . . . .	111
3.5.2. Процесс миграции . . . . .	113
3.5.3. Процесс аккумуляции. . . . .	114
3.6. О выносе алюминия из суглинистых подзолистых почв, подзолов. . . . .	116

# ГЛАВА 1. ПОЧВЕННАЯ КИСЛОТНОСТЬ

## Введение.

### Значение исследований в области изучения почвенной кислотности

Кислыми называют почвы, если они имеют значение рН водной вытяжки, измеренное в стандартных условиях, ниже 7. В соответствии с этим определением к кислым почвам относятся почти все почвы гумидных областей и некоторые выщелоченные от карбонатов почвы аридных территорий. На территории России общая площадь, занятая кислыми почвами, исчисляется десятками миллионов гектаров и включает большую часть почв тундровой, таежной зоны и лесостепной зон, бурые лесные почвы, выщелоченные и оподзоленные черноземы, солончи и некоторые другие почвы.

Кислая реакция почв – один из основных факторов, препятствующих получению высоких урожаев большинства сельскохозяйственных культур. Очень немногие культуры (например, чайный куст, некоторые овощные культуры) хорошо развиваются в условиях кислой реакции среды. Большая же часть сельскохозяйственных культур, в том числе пшеница, овес, кукуруза, сахарная свекла, подсолнечник, люцерна, многолетние травы и другие, а также плодовые деревья и кустарники, дают наиболее высокие урожаи в условиях слабокислой или нейтральной реакции среды, т.е. в интервале значений рН от 6 до 7.

Неблагоприятное влияние среды на растения осуществляется различными путями. Сама по себе повышенная концентрация протонов в почвенных растворах приводит к резкому снижению поступления в растения элементов питания в катионной форме или даже к потере элементов питания, особенно калия, из корней растений.

При низких значениях рН заметно снижается активность многих микроорганизмов, в результате чего замедляется разложение растительных остатков и освобождение из них азота, фосфора, серы и многих микроэлементов.

В условиях кислой реакции концентрация ряда химических элементов, прежде всего Al и Mn, может достигать уровня, токсичного для многих растений. Повышенная концентрация Al препятствует правильному развитию корневых систем, особенно в фазе проростков, угнетает реакцию фосфорилирования, снижает поступление в растения Ca, Mg, K, P, Fe, тормозит реакции репликации нуклеиновых кислот вследствие образования прочных комплексов Al с этими кислотами, уменьшает потребление воды растениями.

Под влиянием высокой концентрации Al ухудшается качество растительной продукции – снижается содержание крахмала в картофеле, сахара в сахарной свекле, белка в бобовых культурах, подавляется образование хлорофилла. В целом в растительной продукции уменьшается содержание моносахаридов, сахарозы и суммы сахаров, а также белковых форм азота. Негативное влияние Al на растения особенно сильно проявляется на первых стадиях их развития и при общем недостатке элементов питания.

В условиях кислой реакции среды концентрация не только Al и Mn, но и других элементов в почвенном растворе может возрастать до токсичного для растений уровня, особенно в техногенно загрязненных почвах. Это относится, прежде всего, к тяжелым металлам (Cu, Zn, Pb, Cd и др.) и радионуклидам ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и др.). Повышение концентрации этих компонентов в почвенном растворе приводит к вовлечению их в значительных количествах в пищевые цепи со всеми вытекающими отсюда негативными последствиями.

В условиях кислой реакции снижается емкость катионного обмена почв, ухудшаются некоторые водно-физические характеристики.

Все сказанное показывает большую роль теоретических и прикладных исследований в области изучения почвенной кислотности, природа которой достаточно сложна и окончательно не раскрыта. Актуальность работ в этой области в настоящее время особенно велика, т.к. ареал распространения кислых почв на планете имеет тенденцию к расширению, несмотря на широкие масштабы известкования почв. Эта тенденция объясняется совокупным влиянием ряда факторов, прежде всего антропогенных, из которых наиболее важными являются ежегодное отчуждение с высокими урожаями большого количества оснований и кислотные атмосферные выпадения.

## 1.1. Естественные и антропогенные факторы подкисления почв

Процесс подкисления в естественных условиях всегда протекает в почвах гумидных регионов, имеющих промывной режим, обеспечивающий ежегодную необратимую потерю оснований из почвенного профиля, некомпенсированную поступлением оснований за счет выветривания минералов.

Подкисление почв может происходить также под влиянием ряда антропогенных факторов.

Для того чтобы выяснить, к каким факторам принадлежит главная роль в подкислении почв, необходимо выделить из них наиболее существенные и дать им количественную оценку.

Общепринятой единицей измерения при таких оценках является количество протонов, образующихся в почве или поступающих на поверхность почвы, выраженное в киломолях на гектар в год.

### 1.1.1. Естественные факторы подкисления почв

**Диссоциация угольной кислоты.** Один из важнейших естественных источников протонов в почвах связан с круговоротом углерода (рис. 1) и реакцией диссоциации угольной кислоты.

Хорошо известно, что растения в процессе фотосинтеза образуют углеводы, черпая углерод из атмосферы, где он содержится в форме диоксида –  $\text{CO}_2$ . Отмирающие растительные и животные остатки и отмирающие микроорганизмы на поверхности почвы и в почвенном профиле подвергаются частичной минерализации с образованием  $\text{CO}_2$ , который пополняет запасы этого газа как в атмосфере, так и в почвенном воздухе. Средняя величина удельной эмиссии  $\text{CO}_2$  из почв разных типов в течение вегетационного периода составляет  $2,15 \text{ г C/м}^2$  в сутки (Смагин, 2005). Содержание  $\text{CO}_2$  в почвенном воздухе увеличивается также за счет процесса дыхания обитающих в почве организмов.

В результате указанных процессов парциальное давление  $\text{CO}_2$  в почвенном воздухе обычно существенно выше, чем в атмосфере. Сухой атмосферный воздух при обычных условиях содержит  $0,035\%$   $\text{CO}_2$ , в то время как в почвенном воздухе эта величина может до-

стигать 10-20%, варьируя в очень широких пределах. Определенная часть  $\text{CO}_2$  почвенного воздуха растворяется в жидкой фазе почвы с образованием угольной кислоты в количестве, определяемом известным уравнением:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \leftrightarrow K_{\text{H}} \times P_{\text{CO}_2}, \quad (1.1)$$

где  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  – активность угольной кислоты в растворе,  $K_{\text{H}}$  – константа Генри, равная 0,0344,  $P_{\text{CO}_2}$  – парциальное давление  $\text{CO}_2$ .

Угольная кислота может диссоциировать по первой и второй ступеням:

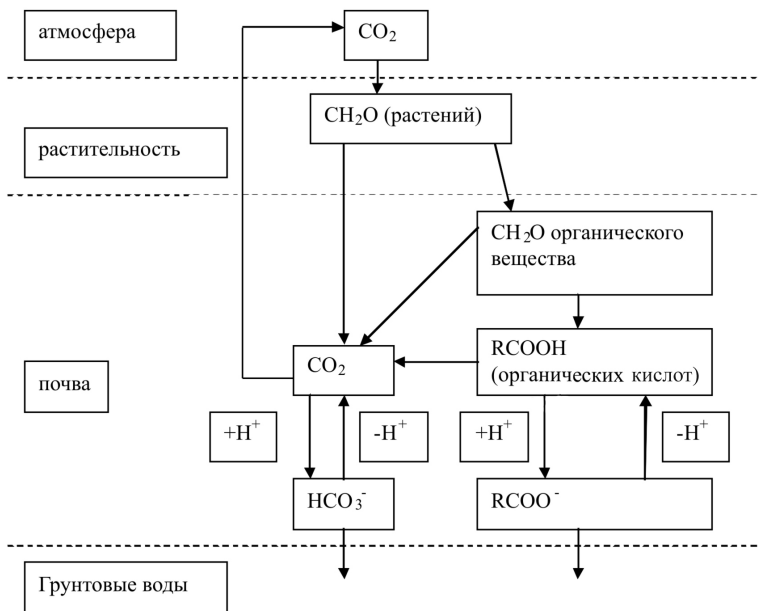


Рис. 1. Схематическое изображение цикла углерода (составлено по De Vries, Breeuwsm, 1986)



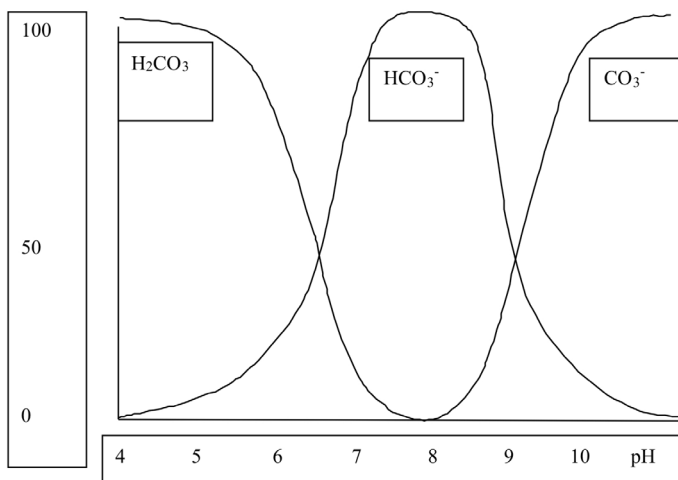
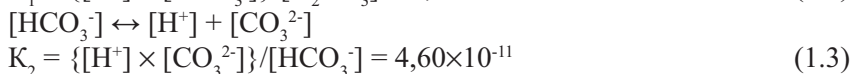
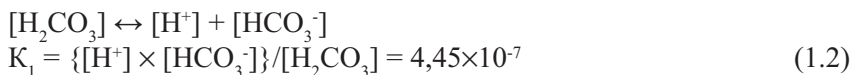


Рис. 2. Мольные доли  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  в % от их суммы (составлено по Понизовский и др., 1986)



Если прологарифмировать уравнения (1.1) и (1.2) и сложить правые и левые части получившихся уравнений, получаем:

$$\lg K_1 = \lg [H^+] + \lg [HCO_3^-] - \lg [H_2CO_3] = -6,36$$

$$\lg K_H = \lg [H_2CO_3] - \lg P_{CO_2} = -1,46$$

$$\lg K_1 + \lg K_H = \lg [H^+] + \lg [HCO_3^-] - \lg [H_2CO_3] + \lg [H_2CO_3] - \lg P_{CO_2} = -7,82$$

Поскольку активности протонов и бикарбонат-ионов должны быть равны, получаем:

$$-7,82 = 2 \lg [H^+] - \lg P_{CO_2};$$

$$pH = 3,91 - 0,5 \lg P_{CO_2} \quad (1.4)$$

При расчете по уравнению (1.4) получаем, что при  $P_{CO_2}$  атмосферного воздуха, равном 0,00035, значение pH воды при отсутствии других

компонентов должно быть равно 5,64. Если  $P_{\text{CO}_2}$  возрастет на один и два порядка, что реально может наблюдаться в почвенном воздухе, значения рН в равновесной жидкой фазе опустятся соответственно до 5,13 и 4,64. По приведенным выше уравнениям карбонатных равновесий для каждого заданного значения рН можно рассчитать активность недиссоциированной  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , карбонат- и бикарбонат-ионов. В графической форме зависимость мольной доли каждого из этих компонентов от рН приведена на рисунке 2.

Из этого рисунка видно, что роль угольной кислоты как источника протонов велика в почвах, имеющих  $\text{pH} > 6$ , т.е. в карбонатных почвах; при более низких значениях рН большая часть  $\text{H}_2\text{CO}_3$  находится в недиссоциированном состоянии.

Количество протонов, которое может продуцироваться за счет диссоциации угольной кислоты, обычно оценивается двумя методами.

Первый метод основан на определении концентрации  $\text{HCO}_3^-$  в растворах, вытекающих из-под нижнего почвенного горизонта по данным лизиметрических наблюдений. Непрерывно регистрируя концентрацию этого иона и количество воды, просочившуюся через единицу площади, можно рассчитать вынос  $\text{HCO}_3^-$  с единицы площади и считать его эквивалентным количеству протонов, образовавшихся за счет диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Этот метод теоретически может дать довольно точные результаты, но он трудоемок, т.к. требует проведения круглогодичных непрерывных лизиметрических наблюдений с большим числом повторностей, чтобы обеспечить достоверность результатов.

Второй метод базируется на учете абсолютной потери количества карбонатов из призмы почвенного профиля определенного поперечного сечения за известный промежуток времени. Использование этого приема основано на допущении, что все протоны, которые образовались вследствие диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , расходуются только на растворении карбонатов. Это допущение, которое в большинстве случаев не реализуется, вносит в расчеты большую долю условности. Кроме того, указанный метод можно применять только в отношении почв, развитых на датированных поверхностях и на исходно однородной карбонатной породе.

Несмотря на условность и ограничения обоих подходов, расчеты по ним, сделанные разными авторами в разных странах, дают величины одного порядка – количество протонов, образованных за счет диссоциации угольной кислоты в карбонатных почвах, составляет *7–15 кмоль/га*.

**Диссоциация органических кислот.** Еще один важнейший источник протонов в почвах всех типов тоже связан с круговоротом углерода и функционированием экосистем (рис. 1).

Основное количество кислотных компонентов образуется в почве в процессе функционирования почвенной биоты. Известно, что большая часть высших растений, формирующих лесные биогеоценозы, а также многие сельскохозяйственные культуры, в процессе своего роста и развития поглощают катионы в большем количестве, чем анионы. Для поддержания электронейтральности в системе растения продуцируют протон, который поступает с корневыми выделениями в окружающую среду, способствуя таким образом ее подкислению.

Главным фактором, который контролирует кислотно-основное состояние почв, является деятельность микробиоты. Бактерии играют ключевую роль в циклах азота и серы. К уникальным функциям прокариотов относятся такие процессы, как азотфиксация, метаногенез, сульфат-редукция. Биотическая, также как и абиотическая, трансформация соединений C, N, S в зависимости от почвенных условий обычно сопровождается выделением или поглощением протона.

Продуцирование органических кислот бактериями осуществляется с помощью трех основных механизмов – ферментации (образования конечных продуктов метаболизма, преимущественно уксусной, молочной и бутировой кислот), катаболизма (деградации макромолекул протеинов и сложных полисахаридов в окислительных условиях с образованием аминокислот и ароматических органических кислот) и экскреции (выделения органических кислот в условиях недостаточного снабжения элементами питания).

Важнейший источник органических кислот в почвах – это эктомикоризные грибы, эксудатами которых являются лимонная, яблочная, уксусная, щавелевая, шикимовая, малоновая, муравьиная, t-аконитовая и другие низкомолекулярные кислоты (Звягинцев и др., 2005; Добровольская, 2002; Ehrlich, 2002).

Таким образом, именно *деятельность биоты является одним из главных источников продуцируемых в почве органических кислот.* В почвах аридных территорий с непромывным водным режимом органические кислоты нейтрализуются основаниями, освобождающимися при разложении растительных остатков и при выветривании минералов, и прогрессивного подкисления почвы не происходит. В гумидных областях, где количество осадков превышает испаряемость, осуществ-

вляется ежегодная необратимая потеря оснований с дренажными водами на фоне непрерывного образования кислотных продуктов в процессе функционирования биоты. В результате поступающие в почвенный раствор кислотные реагенты не полностью нейтрализуются основаниями, и в процессе развития и функционирования почвы происходит постепенное подкисление раствора, а вслед за раствором – и почвенного поглощающего комплекса.

Определенный вклад в развитие почвенной кислотности принадлежит процессам гумификации, поскольку не полностью нейтрализованные функциональные группы специфических органических кислот способны к диссоциации в широком интервале значений pH (Орлов, 1990).

В настоящее время нет надежных методов, которые позволяли бы непосредственно измерить количество протонов, образующихся в почвах за счет диссоциации органических кислот. Большинство этих кислот, представленных многочисленными индивидуальными соединениями специфической и неспецифической природы, характеризуются большим пространственным варьированием и существуют в почвах в течение коротких промежутков времени, т.к. они быстро разлагаются микроорганизмами или вовлекаются в процесс гумификации.

Поэтому количественная оценка роли диссоциации органических кислот в продуцировании протона основана на косвенных показателях. Известно, что анионы органических кислот образуют прочные комплексы с Al и Fe и что миграция этих элементов в процессе подзолообразования осуществляется преимущественно в форме комплексов с органическими кислотами. По абсолютной потере этих элементов из подзолистых почв, развитых на датированных поверхностях на исходно однородных породах, и допуская, что оба элемента выщелачивались из почвенного профиля только в форме комплексов с органическими анионами, можно ориентировочно оценить количество протонов, которое должно быть эквивалентно количеству выщелоченных Al и Fe. Второй метод оценки роли диссоциации органических кислот в продуцировании протона базируется на расчете разности в количестве катионов и анионов, ежегодно поглощаемых из почвы растительностью.

Расчеты, проведенные по двум указанным методам, дают величины одного порядка – за счет диссоциации органических кислот в год продуцируются протоны в количестве  $0,1-3$  кмоль/га.

Таким образом, основными естественными источниками протонов в почвах являются процессы диссоциации угольной кислоты и процессы диссоциации органических кислот.

К другим естественным источникам кислотности можно отнести многочисленные проходящие в почвах процессы окисления элементов с переменной валентностью – N, S, Fe, Mn и других. Дать количественную оценку этим реакциям затруднительно, т.к. значительная часть реакций окисления обратима, и в годовых и многолетних циклах они могут сменяться реакциями восстановления, которые сопровождаются поглощением протона.

### 1.1.2. Антропогенные источники подкисления почв

**Интенсивное использование почв в земледелии** является одним из наиболее важных антропогенных факторов их подкисления.

В предыдущем разделе уже отмечалось, что растения поглощают большее количество элементов питания в катионной форме, чем в форме анионов, и что электростатическое равновесие в системе биота ↔ почвенный раствор поддерживается с помощью перехода протонов из корней растений в раствор с корневыми выделениями.

В полной мере это положение справедливо для большинства сельскохозяйственных культур, что можно проиллюстрировать результатами вегетационного опыта американского исследователя Смайли (Smiley, 1974). Опыт был проведен на образцах различных почв США и Австралии, которые широко варьировали по гранулометрическому составу, содержанию органического С, значениям рН и другим свойствам. В качестве тест-культур использовали пшеницу, ячмень, райграс, салат, рапс и горох. Под эти культуры вносили азотные удобрения, которые в первой серии опытов были представлены нитратами в форме  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , а во второй серии – аммонием в форме  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в равных дозах от 0 до 100 мг/кг почвы.

После окончания вегетационного опыта определяли значения рН в ризосфере растений и в образце в целом. Из рисунка 3 видно, что при внесении азота в форме  $\text{NH}_4^+$  происходит существенное подкисление почвы в ризосфере, причем для некоторых культур на некоторых почвах снижение рН в ризосфере по сравнению с образцом в целом со-

ставляло почти 2 единицы рН. При внесении азота в форме нитрата Са не только не наблюдалось подкисления почвы, но, напротив, происходило некоторое повышение рН в ризосфере. Результаты этого опыта наглядно показывают, что усиленное поглощение растениями элементов питания в катионной форме сопровождается выделением в ризосферу  $H^+$  ионов. Этот эффект хорошо известен как воздействие физиологически кислых удобрений. Физиологически кислыми являются не только аммонийные, но и калийные удобрения, в частности, широко применяемый в земледелии хлористый калий.

Масштаб и продолжительность подкисления зависят как от культуры, так и от свойств почвы.

В условиях интенсивного земледелия в отчуждаемой с урожаем растительной продукции превышение количества оснований над содержанием анионов сильных кислот и соответствующее ему поступление в почву протонов измеряются величинами 3–14 кмоль/га в год.

**Кислотные атмосферные выпадения** являются существенным источником подкисления почв и других компонентов экосистем. Их образование связано с техногенными выбросами в атмосферу оксидов

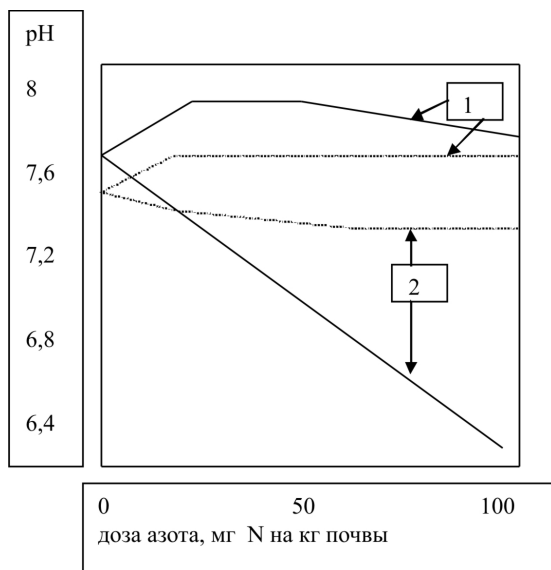


Рис. 3. Зависимость значений рН от дозы внесенного азота в ризосфере пшеницы (—) и в почвенном образце в целом (.....) при внесении азота в форме  $Ca(NO_3)_2$  (1) и  $(NH_4)_2SO_4$  (2) (составлено по Smiley, 1974)

азота и серы, источниками которых являются предприятия черной и цветной металлургии, некоторые предприятия химической промышленности, выхлопные газы автотранспорта, ТЭЦ, работающие на углях низкого качества, и другие. В странах с развитым интенсивным животноводством в атмосферу поступает значительное количество  $\text{NH}_3$ , образующегося при разложении навоза.

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, т.к. газообразные соединения N и S проникают в почву и там реагируют с жидкой фазой, образуя соответствующие кислоты.

Количество протонов, поступающее на поверхность почвы с кислотными осадками, в индустриально развитых странах и на сопредельных территориях во второй половине прошлого века измерялось величинами *1–7 кмоль/га в год*.

Кислые осадки вызвали глубокие негативные изменения в различных компонентах экосистем, в том числе и в почвах. Это побудило правительства многих стран заключить ряд международных соглашений и принять соответствующие законодательные меры, ограничивающие выбросы в атмосферу оксидов N и S.

Несмотря на принятые меры, проблема негативного влияния кислых осадков актуальна и в настоящее время, т.к. произошедшие негативные изменения в почвах могут сохраняться в них в течение достаточно долгого времени. Кроме того, не все страны присоединились к международным соглашениям, направленным на снижение негативного влияния кислых осадков на экосистемы. Учитывая возможность трансграничного переноса кислых осадков, проблема техногенного подкисления почв остается одной из существенных экологических проблем.

### 1.1.3. Сравнение роли естественных и антропогенных факторов в подкислении почв

Изложенный в предыдущих разделах материал позволяет провести сравнительный анализ роли наиболее важных естественных и антропогенных факторов в подкислении почв. Этот материал суммирован в виде таблицы 1.

Таблица 1  
*Количество протонов, продуцируемых в почвах  
 в результате воздействия различных факторов  
 (составлено по De Vries, Breeuwsm, 1986)*

Фактор	Количество образующихся протонов, кмоль/га в год
Диссоциация угольной кислоты	7–15
Диссоциация органических кислот	0,1–3
Отчуждение оснований с урожаем	3–14
Кислые техногенные осадки	1–7

Из таблицы следует, что интенсивность подкисления почв в естественных условиях вполне соизмерима с интенсивностью подкисления почв в результате антропогенной деятельности (исключая экстремальные катастрофические ситуации). И в том, и в другом случае количество поступающих в почву протонов измеряется единицами киломолей на гектар в год.

## 1.2. Формы и показатели почвенной кислотности

Почвенную кислотность оценивают по интенсивным и экстенсивным показателям. К интенсивным показателям относят значение рН почвенного раствора и известковый потенциал, к экстенсивным – так называемую потенциальную кислотность, которую в России характеризуют по величинам обменной и гидролитической кислотности (Орлов, 1992). В большинстве зарубежных стран экстенсивные показатели включают обменную и необменную кислотности.

### 1.2.1. Актуальная почвенная кислотность и известковый потенциал

**Актуальная кислотность** – это кислотность почвенного раствора, которая оценивается по величине рН – отрицательного логарифма активности иона  $H^+$  в почвенном растворе.

Непосредственным источником протонов в почвенном растворе являются в разной степени диссоциированные угольная и многочисленные специфические и неспецифические органические кислоты. В условиях



техногенного загрязнения существенным источником протонов в растворе могут быть сильные минеральные кислоты, чаще всего – серная и азотная. Еще одним источником протонов в растворе могут быть соединения Al, Fe и Mn, проявляющие кислотные свойства (рис. 4).

Поскольку выделение почвенного раствора – процедура достаточно трудоемкая, а при низких значениях влажности почвы не всегда выполняемая, значение pH чаще всего определяют в водной вытяжке или в водной суспензии почвенных образцов в заданных стандартных условиях.

Таковыми условиями являются предварительное высушивание образца на воздухе, размельчение, просивание через сито с отверстиями 1 мм и приготовление водной суспензии в соотношении почва:раствор 1:2,5 в минеральных и 1:25 в органоменных горизонтах. После встряхивания в течение 15 минут или настаивания в течение суток для достижения равновесия величина pH измеряется с помощью электрода с водородной функцией либо в надосадочной жидкости водной суспензии, либо в фильтрате водной вытяжки, полученной при фильтровании суспензии. Такая процедура обеспечивает стандартизацию определения pH и, соответственно, получение сравнимых результатов в образцах разных почв, горизонтов, вариантов опыта и т.п.

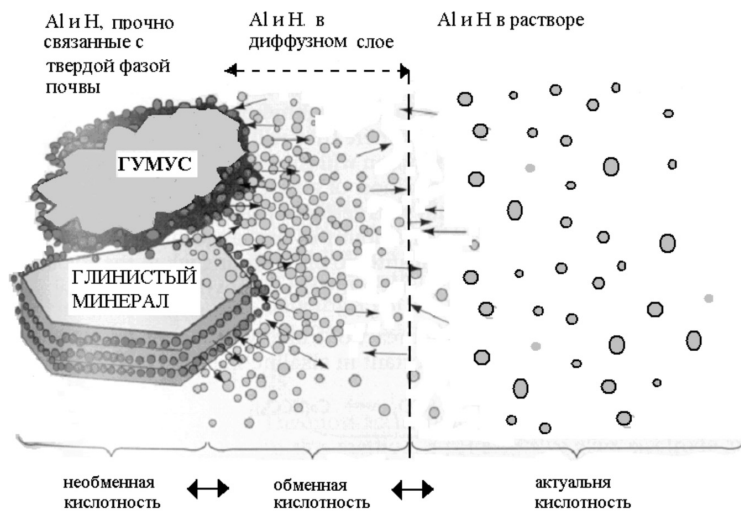


Рис. 4. Соотношение между обменными и необменными кислотными компонентами и кислотными компонентами в почвенном растворе (составлено по Brady, 2002)

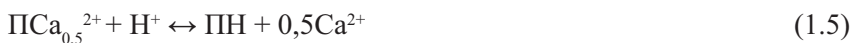
В ряде работ приводятся результаты потенциометрического измерения рН непосредственно в почве в полевых условиях. Этот прием, позволяя получать значения рН собственно в почвенном растворе, имеет существенные ограничения, т.к. качество работы электрода и полученные результаты зависят от влажности почвы.

В некоторых зарубежных странах, в частности, в Великобритании, актуальную кислотность оценивают по величине рН не в водной, а в слабой солевой вытяжке, чаще всего – в 0,01 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , исходя из предположения, что слабая солевая вытяжка по своим свойствам ближе к реальному почвенному раствору, чем дистиллированная вода.

Величины рН и водной, и слабой солевой вытяжек чаще всего не соответствуют значению рН реального почвенного раствора, прежде всего, из-за бóльшей степени разбавления. При этом разбавление может по-разному влиять на величину рН – с одной стороны, при разбавлении снижается концентрация кислотных компонентов, но, с другой стороны, возрастает степень диссоциации слабых органических кислот.

Влияние твердой фазы почвы на величину рН проявляется в так называемом «суспензионном эффекте». Этот эффект заключается в том, что значения рН в водной вытяжке и в надосадочной жидкости суспензии всегда выше, чем в самой суспензии, где имеет место непосредственный контакт электрода с твердыми частицами почвы. Суспензионный эффект объясняется тем, что в электроде сравнения контакт с окружающим раствором или суспензией осуществляется через насыщенный раствор  $\text{KCl}$ . Заряженные почвенные частицы почвы могут избирательно связывать ионы  $\text{K}$ , что приводит к возникновению дополнительного потенциала, который называется «потенциалом жидкостного соединения».

**Известковый потенциал** – это еще один интенсивный показатель почвенной кислотности. Его можно рассчитать, исходя из протекающих в почвах реакций обмена катионов с участием  $\text{H}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ :



$$K = (\text{ПН} \times \sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}}}) / (\text{PCa}_{0,5}^{2+} \times a_{\text{H}^+}) \quad (1.6)$$

Если принять, что активности компонентов в твердой фазе равны 1, из уравнения (1.6) получаем:

$$K = (\sqrt{a_{\text{Ca}^{2+}}}) / (a_{\text{H}^+}) \quad (1.7)$$

При наличии Mg, который в реакциях катионного обмена ведет себя подобно Ca, уравнение (1.7) превращается в:

$$K = [\sqrt{(a_{Ca^{2+}} + a_{Mg^{2+}})}] / (a_{H^+}) \quad (1.8)$$

После логарифмирования получаем:

$$\log K = pH - \frac{1}{2} p(Ca + Mg) \quad (1.9)$$

Правая часть уравнения (1.9) представляет собой известковый потенциал. Иногда это выражение для известкового потенциала записывают без участия Mg:

$$\log K = pH - \frac{1}{2} p(Ca) \quad (1.10)$$

Для любой реакции справедливо равенство  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , где  $\Delta G^0$  – изменение стандартной свободной энергии реакции, поэтому известковый потенциал можно рассматривать как количество энергии, которое нужно затратить, чтобы заместить 0,5 молей Ca + Mg в ППК (или 0,5 моля Ca) одним молем протонов.

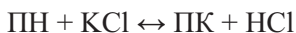
Преимуществом известкового потенциала как показателя почвенной кислотности является его относительно слабая зависимость от соотношения почва:раствор и от ионной силы раствора.

## 1.2.2. Обменная почвенная кислотность

В настоящее время под обменной почвенной кислотностью понимают общее количество кислотных компонентов, которое удерживается на поверхности коллоидных частиц преимущественно электростатическими силами (рис. 4) и вытесняется катионом в незабуференный раствор нейтральной соли. В качестве раствора такой соли чаще всего используется 1М KCl.

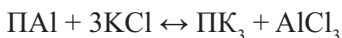
**Источники обменной почвенной кислотности.** Природа обменной почвенной кислотности достаточно сложна. В течение первой половины прошлого столетия она была предметом оживленных дискуссий и трактовалась с позиций двух гипотез, которые многими авторами рассматривались как альтернативные. В соответствии с первой гипо-

тезой, сторонником которой был К.К.Гедройц, обменная почвенная кислотность формируется преимущественно обменным водородом, и в результате взаимодействия с раствором соли в растворе образуется соляная кислота по схеме:

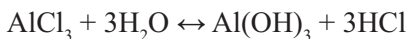


Эта гипотеза основывалась на общем положении о том, что в почвах с промывным режимом в условиях выноса оснований и непрерывного образования органических кислот – источника протонов – именно ион  $\text{H}^+$  должен входить в ППК, обеспечивая формирование обменной почвенной кислотности. В качестве экспериментального подтверждения этой гипотезы приводилось отсутствие  $\text{Al}$  в катодной камере при проведении электролиза образцов почв, предварительно насыщенных алюминием. Наличие алюминия в  $\text{КСл}$ -вытяжке из кислых почв объяснялось выходом  $\text{Al}$  из кристаллических решеток глинистых минералов в раствор в условиях кислой среды.

В соответствии со второй гипотезой, сформулированной американским исследователем Вейчем и японским исследователем Дайкухара, носителем обменной почвенной кислотности является обменный  $\text{Al}$ , который вытесняется калием в раствор  $\text{КСл}$  с образованием  $\text{AlCl}_3$ .



Последующий гидролиз  $\text{AlCl}_3$  приводит к образованию в растворе соляной кислоты:



В 1947 году В.А.Черновым была опубликована монография «О природе почвенной кислотности», в которой он обосновал и экспериментально подтвердил справедливость гипотезы обменного  $\text{Al}$  как основного носителя обменной почвенной кислотности в минеральных горизонтах большинства кислых почв. В специально проведенном опыте В.А.Чернов показал, что в реакциях катионного обмена алюминий является более сильным конкурентом в отношении третьего иона – кальция (табл. 2).

Таблица 2

*Поглощение кальция образцом горизонта В подзолистой почвы из растворов, содержащих постоянное количество кальция и переменные количества HCl и AlCl<sub>3</sub> (составлено по Чернову, 1947)*

Состав первого раствора, ммоль экв/л			Поглощено Ca, ммоль экв/100 г	Состав второго раствора, ммоль экв/л			Поглощено Ca, ммоль экв/100 г
CaOAc	CaCl <sub>2</sub>	HCl		CaOAc	CaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	
50	50	0	5,42	50	50	0	5,42
50	50	10	4,34	50	50	10	0,48
50	50	50	3,68	50	50	50	0,00

Из таблицы 2 видно, что количество Ca, поглощенное почвой из двух растворов, содержащих одинаковое количество кальция в форме CaOAc и CaCl<sub>2</sub>, было значительно выше в присутствии водорода (первый раствор), чем в присутствии алюминия (второй раствор) в таком же количестве. Из результатов этого опыта В.А.Чернов сделал вывод о том, что Al прочнее закрепляется в почве, чем H, и поэтому в природных условиях в кислых почвах можно ожидать присутствие в ППК скорее обменного Al, чем обменного H.

Еще одно экспериментальное подтверждение, которое В.А.Чернов приводил в пользу гипотезы обменного Al, заключается в том, что в сильнокислых почвах титруемая кислотность в KCl вытяжке эквивалентна концентрации в ней Al<sup>3+</sup>. Такое совпадение трудно было бы ожидать, если бы Al поступал в вытяжку за счет растворения кристаллических решеток глинистых минералов.

Отсутствие Al в катодной камере при проведении электролиза насыщенных алюминием почвенных образцов В.А.Чернов справедливо объяснял тем, что на стенках и в порах мембраны между центральной и катодной камерами происходит резкое повышение pH, и Al осаждается в форме гидроксида.

Все последующие исследования подтвердили правильность гипотезы обменного Al как основного носителя обменной почвенной кислотности в минеральных почвенных горизонтах большинства почв. Более того, многочисленными экспериментальными работами было установлено, что большая часть глинистых минералов не способна долго существовать в H-форме, – они самопроизвольно и довольно быстро переходят в форму, насыщенную преимущественно Al.

Обменный водород в минеральных почвенных горизонтах или вообще отсутствует или содержится в очень небольших количествах. Присутствие обменного водорода как носителя обменной почвенной кислотности возможно в органогенных горизонтах почв, а также в минеральных горизонтах кислых сульфатных глеевых и некоторых других почв, развитых на пирит-содержащих породах, где при окислении пирита непрерывно образуется серная кислота.

Крупнейшим открытием В.А.Чернова было также установление факта, что обменный алюминий в ППК может быть представлен не только ионом  $Al^{3+}$ , но и гидроксокомплексами Al разной основности, т.е. частицами  $Al(OH)^{2+}$  и  $Al(OH)_2^+$ .

**Методы определения обменной почвенной кислотности.** Выше уже отмечалось, что наиболее распространенным во всем мире является метод определения обменной кислотности в вытяжке незабуференным раствором 1 М KCl с последующим титрованием вытяжки до значения pH 8,2 по фенолфталеину. По результатам титрования отдельной аликвоты вытяжки после добавления к ней NaF определяют содержание обменного H, поскольку весь Al связывается с F в прочные комплексы.

Значение pH 8,2, до которого обычно проводят титрование вытяжек при определении обменной и других форм кислотности, выбрано по следующим соображениям. Это значение pH устанавливается при парциальном давлении  $CO_2$ , соответствующем  $P_{CO_2}$  атмосферного воздуха, в водной суспензии почвы, полностью насыщенной основаниями и содержащей  $CaCO_3$  в составе твердой фазы.

Использование вместо KCl растворов других солей при определении обменной кислотности нецелесообразно, т.к. ион  $K^+$  обеспечивает более полное вытеснение обменных кислотных компонентов, чем ион  $Na^+$  или другие катионы, дающие нейтральные растворы солей. Эту закономерность иллюстрируют данные по подзолистым почвам Центрально-Лесного государственного биосферного заповедника, приведенные в табл. 3. Из таблицы видно, что величина обменной кислотности в KCl-вытяжке примерно вдвое превышает соответствующее значение в вытяжке NaCl.

Экспериментально показано, что в разных генетических горизонтах подзолистых почв однократная обработка раствором 1 М KCl извлекает только 60–70% от общего количества обменных кислотных компонентов, причем с каждой последующей вытяжкой в раствор переходит все меньше и меньше обменных Al и H (Л.А.Воробьева, А.А.Авдонькин, 2005).

Таблица 3

*Обменная кислотность в KCl и NaCl-вытяжках  
(составлено по Воробьевой, Авдонькину, 2003)*

Горизонт	Обменная кислотность, ммоль экв/кг	
	В KCl-вытяжке	В NaCl-вытяжке
Дерново-сильнопodzолистая почва		
AE	44,3	23,5
E	14,9	6,8
ПВД	16,5	8,7
Торфянисто-подзолисто-глееватая почва		
AE <sub>th</sub>	63,4	28,0
E	13,7	6,7
E <sub>сорг</sub>	13,5	8,5
ПВД <sub>g</sub>	2,9	1,3

Общепринятый метод определения обменной кислотности имеет некоторые ограничения. В почвах, богатых гидроксидами Fe и Al, аллофанами и имоголитом, вытесненные в раствор протоны поглощаются гидроксильными группами, находящимися на поверхности частиц этих минералов, равновесные значения pH в вытяжке повышаются, Al выпадает в осадок в форме гидроксида, и результаты определения обменной кислотности оказываются искаженными.

Еще одно ограничение метода возникает при работе с почвами, имеющими сильнокислую реакцию среды. В этом случае равновесное значение pH в KCl-вытяжке может установиться на уровне < 4, и в таких условиях начинают растворяться многие соединения Al, которые не являются обменными.

Кроме того, переход окраски по фенолфталеину при титровании основанием не всегда происходит при pH 8,2 – эта величина может смещаться, обычно в сторону повышения, в зависимости от состава раствора. Для получения более надежных результатов рекомендуется определять обменную кислотность, используя потенциометрическое титрование, а обменный Al – колориметрическими или инструментальными методами (Logan, 1985).

**Значения pH в KCl-вытяжке.** При изучении обменной почвенной кислотности в качестве одного из показателей широко используется определение pH в KCl-вытяжке. Значения этого показателя, за редким исключением, ниже, чем значения pH в водной вытяжке при

том же разбавлении, поскольку в раствор KCl переходят не только водорастворимые, но и обменные кислотные компоненты. Очевидно, что в этом растворе при определении  $pH_{KCl}$  содержатся те же самые кислотные компоненты и в том же количестве, что и в вытяжке KCl при определении обменной кислотности, поскольку соотношение почва:раствор и методика приготовления вытяжек в обоих случаях одинаковы.

В то же время, при определении  $pH_{KCl}$  регистрируется активность свободных протонов при том равновесном значении pH, которое установилось в вытяжке KCl, а при определении обменной кислотности дополнительно титруются до pH 8,2 еще и более слабокислотные компоненты. Эти компоненты при равновесном значении pH KCl-вытяжки находятся в недиссоциированном состоянии, но при титровании до pH 8,2 отдают протон и участвуют таким образом в формировании обменной кислотности. Из сказанного можно сделать вывод о том, что по величине pH в KCl-вытяжке можно судить о наличии в почве только наиболее сильнокислотных обменных компонентов.

### 1.2.3. Необменная почвенная кислотность

Кроме обменных алюминия и водорода в кислых почвах присутствуют кислотные компоненты, которые не вытесняются катионом в раствор нейтральной соли, но переходят в раствор гидролитически щелочных солей. Для обозначения этих компонентов в различных странах мира используются разные термины, а для их определения – разные методы. Одним из наиболее широко используемых терминов для этих кислотных компонентов является термин «необменная кислотность».

**Источники необменной почвенной кислотности и методы ее определения.** Природа необменной кислотности почв достаточно сложна и до конца не изучена.

Известно, что одним из основных носителей необменной кислотности являются функциональные группы специфических и неспецифических органических кислот, которые характеризуются сильно варьирующими значениями констант диссоциации и, соответственно, депротонируются при титровании основанием в широком диапазоне значений pH.



Минеральные компоненты, которые обеспечивают формирование обменной кислотности, представлены минералами гидроксидов Fe и Al, аллофанами, имоголитом, боковыми сколами глинистых силикатов. Непосредственными носителями кислотности в этих компонентах являются поверхностные гидроксильные группы, способные отдавать протон в определенном интервале значений pH и таким образом участвовать в создании обменной кислотности.

Сорбционные центры – источники обменной кислотности в схематической форме показаны на рис. 4.

Поскольку количество способных к депротонированию функциональных групп и на органических, и на минеральных компонентах тем выше, чем выше значения pH равновесного раствора, для обозначения обменной кислотности часто используется термин «pH-зависимая кислотность».

Зависимость кислотности, переходящей в солевые вытяжки, от pH иллюстрирует рис. 5, на котором представлены результаты определения кислотности в NaCl-вытяжке при добавлении разного количества NaOH для получения различных равновесных значений pH (Воробьева, Авдонькин, 2003). Из рисунка видно, что во всех исследованных образцах разных генетических горизонтов торфянисто-подзолисто-глеевой почвы величина кислотности, титруемой в NaCl-вытяжке, является функцией pH и возрастает с увеличением равновесного значения pH.

Из сказанного следует, что обменная или pH-зависимая кислотность формируется преимущественно за счет диссоциации ионов водорода, находящихся на поверхностных функциональных группах органических и минеральных компонентов.

Соотношение между обменными и необменными кислотными компонентами на различных типах сорбционных центров и кислотными компонентами в почвенном растворе в схематической форме было представлено на рис. 4.

Унифицированной методики определения обменной кислотности не существует. Чаще всего обменную кислотность определяют по разности между полной ЕКО, определяемой с использованием раствора  $\text{BaCl}_2$ , забуференного триэтанолламином до pH 8,2–8,3, и суммой обменных оснований и обменной кислотности.

**Гидролитическая кислотность и методы ее определения.** В отечественном почвоведении понятию и термину «обменная кислотность» в некоторой степени соответствуют понятие и термин «гидролитическая

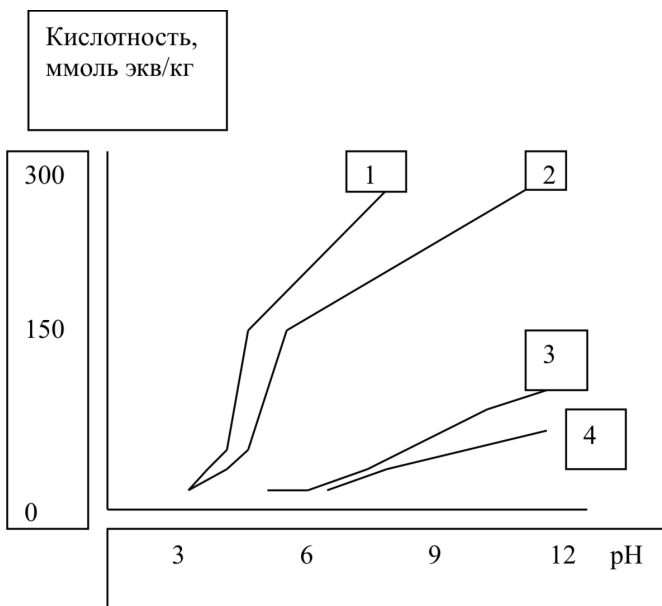


Рис. 5. Зависимость кислотности почв в NaCl-вытяжки от равновесного значения pH (составлено по Воробьевой, Авдолькину, 2003) в разных горизонтах торфянисто-подзолисто-глеевой почвы. 1 – горизонт H, 2 – горизонт AE<sub>it</sub>, 3 – горизонт E, 4 – горизонт IBD<sub>g</sub>

кислотность». Определяют этот показатель как общее количество кислотных компонентов, которое титруется основанием до значения pH 8,2–8,3 по фенол-фталеину в вытяжке из почвы 1М раствором NaOAc. Полученную величину кислотности умножают на эмпирический коэффициент 1,75, чтобы ввести поправку на неполноту вытеснения, поскольку стандартная процедура определения гидролитической кислотности предусматривает однократную обработку почвы ацетатом Na.

Найденные таким методом величины гидролитической кислотности обычно бывают достоверно ниже необменной кислотности тех же образцов, рассчитанной по разности между полной ЕКО (определенной при pH 8,2) и суммой обменных оснований и обменной кислотности. Это различие объясняется тем, что равновесное значение pH NaOAc в большинстве образцов кислых почв варьирует в интервале 6–6,5, в то время как полная ЕКО определяется из забуферного триэтаноламином раствора BaCl<sub>2</sub>.

Раствор NaOAc имеет исходное значение pH 8,2–8,3, поэтому в него переходит большее количество протонов с зависимых от pH позиций,

чем в незабуференный раствор нейтральной соли, имеющий более низкое значение рН как в исходном состоянии, так и после взаимодействия с почвой. 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 и H с позиций с постоянным зарядом, и кислотные компоненты с зависимых от рН позиций, а в вытяжку KCl – только обменные Al и H.

Но расчеты такого рода весьма условны. Как отмечалось выше, калий по отношению к протону и алюминию является более сильным вытеснителем, чем Na. Поэтому возможно, что во многих кислых почвах в KCl-вытяжку переходят определенные кислотные компоненты с независимых от рН позиций, которые NaOAc-вытяжкой не извлекаются. Очевидно, что в этом случае рассчитывать разность между количеством кислотных компонентов в этих двух вытяжках не вполне корректно.

Кроме того, какое-то количество собственно обменного H может переходить в вытяжку NaOAc с независимых от рН позиций с постоянным зарядом, а в вытяжку KCl – определенное количество протонов с зависимых от рН позиций.

Еще один дискуссионный вопрос касается возможного участия алюминия в формировании необменной кислотности. Украинские исследователи Н.К.Крупский и А.М. Александрова полагали, что гидролитическая кислотность формируется исключительно за счет ионов водорода различных функциональных групп.

В качестве экспериментального доказательства этой точки зрения они приводили отсутствие Al в вытяжке NaOAc, которая традиционно использовалась в нашей стране при определении гидролитической кислотности, однако, это доказательство нельзя считать неопровержимым. При исходном значении рН NaOAc-вытяжки 8,2–8,3 в раствор начинают переходить некоторые соединения Al, образуя в растворе отрицательно заряженные гидроксокомплексы, в том числе начинают растворяться прослойки гидроксида Al в почвенных хлоритах. С течением времени за счет протекающих в системе буферных реакций происходит снижение рН вытяжки до 6,0–6,5 (наиболее часто встречающийся интервал значений рН в NaOAc-вытяжке из кислых почв), гидроксокомплексы Al осаждаются в форме гидроксида Al и, соответственно, в вытяжке не обнаруживаются.

### 1.2.4. Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса

В качестве одного из показателей почвенной кислотности в химии почв широко используется доля обменных алюминия и водорода в почвенном поглощающем комплексе, выраженная в процентах (или в долях единицы). Рассчитанная в процентах от ЕКО, эта величина носит название «степень насыщенности» или просто «ненасыщенность» почвенного поглощающего комплекса (рис. 6).

В отечественном почвоведении степень насыщенности ППК определяют чаще всего по формуле:

$$Q = 100 - [S/(S + H)] \times 100,$$

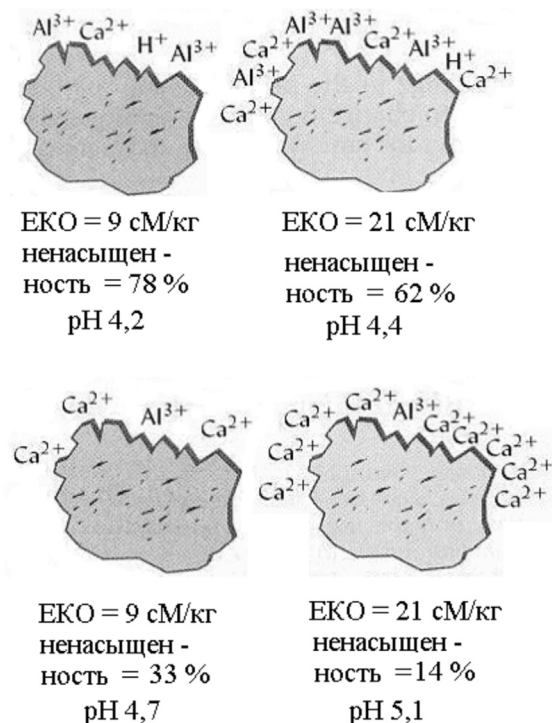


Рис. 6. Изменение степени насыщенности ППК при разном соотношении обменных Ca, Al и H (составлено по Brady, 2002 г.)

где Q – степень насыщенности ППК в %, S – сумма обменных оснований, Н – гидролитическая кислотность. Величина  $[S/(S + H)] \times 100$  называется степенью насыщенности ППК.

Некоторые авторы рассчитывают степень насыщенности ППК по аналогичному уравнению, но вместо гидролитической кислотности подставляют величину обменной кислотности. Очевидно, что в этом случае степень насыщенности всегда будет больше и будет соответствовать доле суммы обменных Al и H от эффективной ЕКО.

В зарубежных странах также нет единообразия при определении этого показателя – разные авторы определяют насыщенность ППК в долях от ЕКО полной (определенной при рН 8,2) или ЕКО эффективной (определенной как сумма обменных оснований и обменной кислотности).

В Болгарии степень насыщенности ППК рассчитывают по уравнению:

$$Q = 100 - [(Ca + Mg)/(Ca + Mg + Al + H + Mn)] \times 100,$$

причем содержание каждого из катионов определяется в 1М KCl-вытяжке (Палавеев, Тотев, 1983).

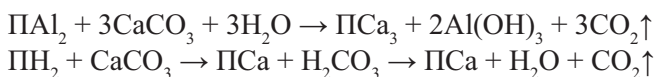
### 1.3. Основы мелиорации кислых почв

Химическая мелиорация кислых почв направлена не только на снижение активности ионов  $H^+$  в почвенном растворе, но и на изменение других свойств почв, неблагоприятных для большинства сельскохозяйственных культур. Повышение рН вызывает снижение в почвенном растворе содержания Al, Mn и других элементов, концентрация которых может достигать токсичного для растений уровня в условиях кислой среды, приводит к повышению ЕКО и улучшению водно-физических свойств почвы. Снижение почвенной кислотности обеспечивает лучшую сопротивляемость культур грибковым заболеваниям, способствует оптимизации азотного и фосфорного питания растений, снижает влияние на растения тяжелых металлов и радионуклидов. За счет отмеченных изменений повышается урожай сельскохозяйственной продукции и повышается ее качество.

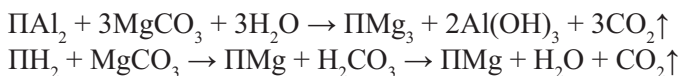
### 1.3.1. Известкование – основной прием мелиорации кислых почв

Для снижения почвенной кислотности используют различные вещества, действующие как основание, т.е. снижающие активность протонов в растворе, но наиболее широко распространенным приемом является *известкование* – внесение в качестве мелиорантов раздробленной извести и (или) доломитовой муки. Карбонаты Ca и Mg в этих породах представлены соответственно кальцитом  $\text{CaCO}_3$  и магнезитом  $\text{MgCO}_3$ . Доломит состоит из смеси кальцита и доломита.

При внесении этих мелиорантов в кислые почвы происходят следующие реакции:



и (или):

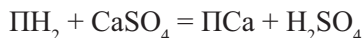


В результате известкования почва насыщается Ca (или Ca и Mg), а диоксид углерода в газообразной форме улетучивается в приземные слои атмосферы, где он может быть использован растениями для фотосинтеза. Никаких токсичных продуктов при этом не образуется. Запасы известняков и доломитов в нашей стране и во многих других странах мира практически неисчерпаемы, и основные затраты на известкование кислых почв связаны только с дроблением и транспортировкой известкующих материалов.

Помимо измельченных известняка и доломита для снижения кислотности почв используют другие мелиоранты, часть которых является отходами различных производств: гашеная известь, зольные материалы, шлаки металлургических заводов, силикаты Ca и Mg, отходы сахарной промышленности и другие. Все эти материалы перед внесением в почву проверяют на содержание тяжелых металлов, радионуклидов и других токсичных веществ.

На почвах с преобладанием независимого от pH заряда нецелесообразно использование гипса в качестве мелиоранта, т.к. при

взаимодействии гипса с кислой почвой может образоваться серная кислота:



Нельзя использовать в качестве мелиоранта также карбонат Na, поскольку в результате его внесения получается почва, насыщенная Na, со всеми вытекающими отсюда неблагоприятными физическими свойствами.

Степень измельчения известкующих материалов определяется необходимостью в наиболее сжатые сроки получить пахотный слой с максимально равномерным распределением и достаточно быстрым растворением частиц извести.

Исходя из средней величины коэффициента диффузии для иона  $\text{Ca}^{2+}$ , равного  $7 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , можно найти, что ион  $\text{Ca}^{2+}$  за счет процесса диффузии двигается со скоростью около 1 см в год. При норме внесения извести 6 т/га и равномерном распределении частиц со средним диаметром 0,6 мм расстояние между частицами составляет около 1 см (Barber, 1984). Основываясь на этих ориентировочных расчетах, можно заключить, что при такой степени дробления извести уже к концу первого года после внесения в пахотном слое будет наблюдаться достаточно равномерное распределение обменного Ca в ППК.

В соответствии с принятым в России стандартом известковая мука 1-го класса должна содержать не более 5% частиц  $> 1 \text{ мм}$  и не менее 70% частиц  $< 0,25 \text{ мм}$  (Смирнов, Муравин, 1984).

Для кислых почв гумидных регионов США для большинства сельскохозяйственных культур рекомендуется измельчать известь и доломит до такой степени, чтобы не менее 50% частиц мелиоранта имело размеры  $< 0,25 \text{ мм}$ . Более высокая степень измельчения, хотя и приводит к ускоренному растворению извести, экономически не оправдана, т.к. при этом возрастают затраты на дробление и возникают проблемы с хранением и транспортировкой материала (Brady, 1990).

### 1.3.2. Методы расчета доз извести

Доза извести, которую нужно внести в почву для получения максимального урожая сельскохозяйственной культуры, при прочих равных

условиях зависит от исходного значения рН почвы, от уровня, до которого эту величину нужно повысить (этот уровень зависит, в свою очередь, от требований культуры к реакции среды), и от буферных свойств почвы.

Для получения наиболее точных результатов необходимо для каждой почвы проводить модельные опыты, в которых равные навески почвы инкубируются с разными дозами извести в течение длительного времени, измеряемого неделями или месяцами. После окончания инкубирования измеряют значение рН и выбирают ту дозу извести, которая обеспечила значение рН почвы, оптимальное для данной культуры. Поскольку эта методика достаточно длительна и трудоемка, ей пользуются только в отдельных случаях, в основном – в качестве контроля при разработке и проверке других, более экспрессных методов.

В нашей стране методы расчета доз извести, вносимой в кислые почвы, основаны на величине гидролитической кислотности, и количество вносимой извести рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{CaCO}_3} = H \times 5 \times h \times d,$$

где  $P_{\text{CaCO}_3}$  – доза извести, которую нужно внести,  $H$  – гидролитическая кислотность,  $h$  – мощность пахотного слоя,  $d$  – плотность пахотного слоя, 5 – коэффициент для пересчета результатов в тонны на гектар. При мощности и плотности пахотного слоя, равных соответственно 0,2 м и 1,5 т/м<sup>3</sup>, получаем:

$$P_{\text{CaCO}_3} = 1,5 H$$

В зарубежных странах дозу извести рассчитывают по изменению величины рН после взаимодействия образца почвы с буферным раствором. Наибольшее распространение в США имеют буферные растворы SMP (раствор назван по начальным буквам фамилий трех предоживших его исследователей – Shoemaker, McLean, Pratt), Мелиха и Адамса-Эванса.

Буфер SMP имеет исходное значение рН 7,5, и в его состав входят *p*-нитрофенол,  $K_2CrO_4$ ,  $CaCl_2$ , Са-ацетат и триэтанолламин. Буферный раствор Мелиха имеет значение рН 6,6 и содержит уксусную кислоту, триэтанолламин,  $NH_4Cl$ ,  $BaCl_2$  и глицерофосфат Na. Буферный раствор Адамса-Эванса состоит из 1М KCl, 0,2 М KOH, 0,15 М



*p*-нитрофенола и 0,25М борной кислоты, смесь доводят до рН 8, добавляя HCl или KOH.

По изменению рН буферного раствора после взаимодействия с образцом почвы находят количество кислотных компонентов, которое нужно нейтрализовать, чтобы довести значение рН почвы до заданного уровня, и рассчитывают дозу извести в тоннах на гектар. Результаты таких расчетов для почв штата Теннесси, США, представлены в таблице 4. В почвенном покрове преобладают алтисолы – кислые текстурно дифференцированные почвы – приблизительный аналог оподзоленных красноземов и желтоземов.

Таблица 4  
*Рекомендуемые дозы извести, рассчитанные по изменению рН в буферном растворе Адамса-Эванса, т/га (составлено по Essington, 2004)*

рН H <sub>2</sub> O почвенного образца	Значения рН почвы в буферном растворе Адамса-Эванса				
	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0
Дозы извести для доведения значения рН почвы до 6,0					
5,4	2,2	4,5	4,5	4,5	5,6
5,2	3,4	4,5	4,5	5,6	6,7
5,0	3,4	4,5	4,5	6,7	7,8
4,8	3,4	4,5	5,6	6,7	9,0
4,6	4,5	4,5	5,6	7,8	9,0
Дозы извести для доведения значения рН почвы до 6,5					
6,0	2,2	4,5	4,5	4,5	5,6
5,8	3,4	4,5	4,5	5,6	6,7
5,6	3,4	4,5	5,6	6,7	7,8
5,4	3,4	4,5	5,6	6,7	9,0
5,2	4,5	4,5	5,6	7,8	9,0
Дозы извести для доведения значения рН почвы до 7,0					
6,4	3,4	4,5	5,6	6,7	7,8
6,2	3,4	4,5	5,6	6,7	9,0
6,0	4,5	4,5	6,7	7,8	9,0
5,8	4,5	4,5	6,7	9,0	10,1
5,6	4,5	6,7	6,7	9,0	11,2

## ГЛАВА 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНОСТЬ ПОЧВ

### 2.1. Общие понятия и термины

Кислотно-основная буферность почвы является важнейшей почвенно-химической характеристикой, и ее определяют как способность почвы противостоять изменению рН при добавлении к почве кислоты или основания.

Поскольку значения рН почвы всегда измеряются в водной фазе, буферность экспериментально характеризуют как способность жидкой фазы почвы, находящейся в равновесии (или в контакте) с твердой фазой, противостоять изменению рН при добавлении кислоты или основания.

Буферные свойства почвы по отношению к кислотам и основаниям играют ключевую роль в поддержании экологического равновесия не только в самом профиле почвы, но и 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 – в биоту, почвообразующие породы, поверхностные и грунтовые воды.

Поскольку кислотно-основные характеристики почвенного раствора контролируют миграционную способность большинства химических элементов, можно сказать без преувеличения, что кислотно-основная буферность почв – один из основных факторов, определяющих параметры большого геологического круговорота веществ.

Это положение справедливо как для фоновых территорий, так и для районов, подвергающихся большой антропогенной нагрузке и техногенному загрязнению.

Буферность почв, также как и почвенную кислотность, оценивают по экстенсивным и интенсивным показателям.

*Экстенсивный показатель или общая буферность* (в некоторых работах этот показатель не вполне точно называют емкостью буферности) – это общее количество кислоты или основания, которое нужно

добавить к суспензии почвы или к вытяжке из почвы при заданном разбавлении, для того, чтобы сместить значение рН от начальной точки титрования (рН НТТ) до некоторого заданного конечного значения, которое определяется целью и задачами исследования.

Каждый почвенный образец при прочих равных условиях характеризуется одним единственным показателем общей буферности. Этот показатель измеряется в молях эквивалентов кислоты или основания на единицу массы почвы.

*Интенсивный показатель или интенсивность буферности* рассчитывают по уравнению:

$$\beta = dC_i/dpH, \quad (2.1)$$

где  $\beta$  – интенсивность буферности,  $dC_i$  – количество добавляемой кислоты ( $C_A$ ) или основания ( $C_B$ ),  $dpH$  – изменение рН, которое при этом произошло. В экспериментальных условиях интенсивность буферности рассчитывают по уравнению:

$$\beta = \Delta C_i/\Delta pH, \quad (2.2)$$

где  $\Delta C_i$  – количество добавленного в условиях опыта реагента,  $\Delta pH$  – реальное измеренное изменение рН в системе, которое произошло после добавления кислоты или основания.

Образец почвы не может быть охарактеризован единственным показателем интенсивности буферности, т.к. по мере изменения рН в системе при добавлении кислоты или основания в буферные реакции вступают различные буферные компоненты почвы, содержание и константы диссоциации которых могут широко варьировать. Поэтому интенсивность буферности по мере изменения рН не остается постоянной величиной, и обычно строят графики зависимости интенсивности буферности или логарифма этой величины от рН или представляют результаты в соответствующей табличной форме.

Интенсивность буферности рассчитывают в молях эквивалентов на единицу массы почвы на единицу рН.

В работах Б.П.Никольского, наряду с интенсивностью буферности, был предложен показатель, который автор назвал «податливостью» почв к воздействию кислот и оснований и который представляет собой величину, обратную буферности, т.е.  $dpH/dC_i$ .

В зарубежной литературе при оценке буферности почв к кислотам широко используются понятие и термин «кислот-нейтрализующая способность (КНС) почвы», причем выделяют КНС твердой фазы почвы и КНС почвенного раствора (Van Breemen, 1983; Ulrich, 1986; Sposito, 1989; Essington, 2004). Понятие КНС близко понятию буферности, но не вполне идентично ему.

В незагрязненных почвах КНС почвенного раствора рассчитывают по следующему уравнению:

$$\text{КНС}_{\text{раствора}} = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) + (\text{A}^-) - (\text{H}^+), \quad (2.3)$$

где (A<sup>-</sup>) – анионы органических кислот.

В условиях техногенного загрязнения, при наличии в растворе анионов сильных кислот, КНС почвенного раствора рассчитывают по уравнению:

$$\text{КНС}_{\text{раствора}} = 2(\text{Ca}^{2+}) + 2(\text{Mg}^{2+}) + (\text{K}^+) + (\text{Na}^+) - (\text{NO}_3^-) - (\text{Cl}^-) - 2(\text{SO}_4^{2-}) \quad (2.4)$$

Из уравнения (2.4) следует, что отрицательные значения КНС соответствует наличию в растворе свободных сильных минеральных кислот.

При высоких кислотных нагрузках, когда снижение pH приводит к повышению подвижности Al, КНС почвенного раствора оценивают по уравнению:

$$\text{КНС}_{\text{раствора}} = (\text{HCO}_3^-) + (\text{OH}^-) - 3(\text{Al}^{3+}) - 2(\text{Al}(\text{OH})^{2+}) - (\text{Al}(\text{OH})_2^+) \quad (2.5)$$

КНС твердой фазы почвы в целом рассчитывают по результатам определения валового химического состава по уравнению:

$$\text{КНС}_{\text{тв. фазы}} = 6(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{CaO}) + 2(\text{MgO}) + 2(\text{K}_2\text{O}) + 2(\text{Na}_2\text{O}) + 4(\text{MnO}_2) + 6(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2(\text{FeO}) - 2(\text{SO}_3) - 2(\text{P}_2\text{O}_5) - (\text{HCl})$$

В последних зарубежных руководствах по химии почв (Essington, 2004) предлагается в качестве самостоятельного показателя рассматривать КНС почвенного поглощающего комплекса. Этот показатель определяется как сумма обменных оснований, т.е. как сумма обменных Ca, Mg, K и Na в молях эквивалентов, рассчитанная на единицу массы почвы.

## 2.2. Потенциометрическое титрование – основной метод изучения и количественной оценки кислотно-основной буферности почв

При изучении и количественной оценке буферности почв к кислотам и основаниям наиболее распространенным методом является *потенциометрическое титрование* кислотой и основанием водных почвенных суспензий и водных вытяжек из почв.

Широкое применение потенциометрического титрования в почвоведении началось в первые десятилетия прошлого века и связано с именами российского исследователя Б.П.Никольского и американского автора Брэдфилда. Эти методом пользовались в своих работах К.К.Гедройц, А.А.Роде, Н.П.Ремезов, В.А.Чернов, И.С.Кауричев и многие другие исследователи.

До середины прошлого столетия метод потенциометрического титрования использовался главным образом при изучении почвенной кислотности. В главе 1 уже отмечалось, что при определении обменной и необменной кислотности применяют титрование основанием соответственно КСl-вытяжки и вытяжек, приготовленных на основании растворов гидролитически щелочных солей. Начиная с 60-х годов 20-го века, этот метод стали широко использовать для оценки буферности почв к кислоте в связи с осознанием проблемы негативного влияния кислых осадков на экосистемы во многих регионах планеты, подвергающихся техногенному загрязнению.

Суть метода потенциометрического титрования заключается в том, что к известному объему вытяжки или суспензии с заданным разбавлением добавляют определенное количество титранта – кислоты или основания, после чего регистрируют изменение в системе рН. По результатам титрования строят кривые титрования в координатах: величина рН – количество добавленного титранта, а также рассчитывают общую буферность и получают зависимости интенсивности буферности от рН.

Диапазон значений рН почвенных образцов, в котором проводят титрование, зависит, прежде всего, от целей исследования, но в большинстве случаев нецелесообразно осуществлять титрование за пределами значений рН < 3 и > 10. За этими пределами большое влияние на результаты титрования почвенных суспензий и вытяжек оказывают буферные свойства воды; кроме того, в самой почве при рН < 3 и > 10 начинается интенсивное растворение ряда компонентов, и происходят

другие существенные изменения, в результате которых формируется система, весьма далекая от нативного состояния.

Потенциометрическое титрование почвенных образцов проводят двумя способами, которые условно называются непрерывным и равновесным потенциометрическим титрованием (соответственно НПТ и РПТ).

Унифицированных методик определения кислотно-основной буферности почв методом потенциометрического титрования не существует, но при НПТ изменение рН оценивают через несколько минут после добавления титранта, а при РПТ – через более длительный промежуток времени, измеряемый часами или сутками. Соответственно НПТ позволяет регистрировать только быстро протекающие буферные реакции: большую часть гомогенных реакций в растворе, частично – реакции катионного обмена, протонирования-депротонирования зависимых от рН обменных позиций и диссоциации органо-минеральных соединений в твердой фазе. По многим буферным системам, присутствующим в почве, равновесие в системе почва-раствор в процессе НПТ не успевает установиться. Вместе с тем, преимуществом метода НПТ является возможность добавлять титрант небольшими порциями и, соответственно, изучать протекающие буферные реакции достаточно детально.

При РПТ дополнительно регистрируются более полно реакции катионного обмена и медленно протекающие реакции растворения некоторых труднорастворимых компонентов. Ограничения метода заключаются в невозможности получать буферные реакции с такой степенью детальности, как при НПТ, поскольку титрант приходится добавлять значительно 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 РПТ.

Основная проблема, возникающая при интерпретации результатов НПТ и РПТ, заключается в том, что почва – система полидисперсная, поликомпонентная и полифункциональная, состоящая из большого числа буферных компонентов, часто имеющих близкие константы диссоциации. Поэтому кривая титрования почвенных образцов часто представляет собой пологую линию без заметных точек перегиба и платообразных участков, которые можно было бы отнести за счет определенных буферных компонентов. Достоверная идентификация буферных реакций, проходящих в процессе НПТ и РПТ, требует проведения специальных

экспериментов, в которых в процессе титрования ведутся наблюдения за изменением различных почвенно-химических характеристик.

**Способы представления результатов непрерывного потенциометрического титрования.** По результатам титрования водной суспензии почвы или вытяжки из почвы можно построить *кривую НПТ*, пример которой дан на рис. 7. Из рисунка хорошо видно что, почвенный образец обладает кислотно-основной буферностью – он требует добавления значительно бóльших количеств кислоты или основания для достижения определенных значений рН по сравнению с системой, практически лишенной буферности (суспензия отмытого кварцевого песка в дистиллированной воде).

Традиционно в качестве общего интегрального показателя кислотно-основной буферности было принято использовать площадь фигуры, заключенной между кривыми потенциометрического титрования водной суспензии почвенного образца и водной суспензии отмытого кварцевого песка. Вместе с тем, по данным титрования можно получить и более детальную информацию о кислотно-основной буферности почвы.

По результатам титрования строят график зависимости интенсивности буферности от рН. Для этого кривую титрования разбивают на участки, соответствующие определенным равным интервалам значений рН. Интервалы рН подбирают таким образом, чтобы изменение рН на каждом участке было минимальным, но при этом неизмеримо больше ошибки работы электрода. Реально этому требованию удовлетворяют интервалы рН не менее 0,25 единиц рН. На графиках зависимости интенсивности буферности от рН во многих случаях можно выявить области рН с максимальными значениями  $\beta$  и по ним диагностировать присутствие буферных компонентов с определенными значениями констант диссоциации.

На рисунке представлен график зависимости интенсивности буферности от рН, построенный по кривой НПТ водной суспензии почвенного образца из горизонта F подзолистой почвы; интервал значений рН был выбран равным 0,5 единицы. Из графика видно, что интенсивность буферности по интервалам рН существенно меняется, и что максимальные значения этой величины наблюдаются в области самых высоких и самых низких значений рН. Это вполне объяснимо – в условиях наиболее кислой и наиболее щелочной реакции интенсифицируются процессы растворения многих почвенных компонентов, которые осуществляются с поглощением соответственно протонов и гидроксильных групп. Кроме того, поскольку в процессе титрования равно-

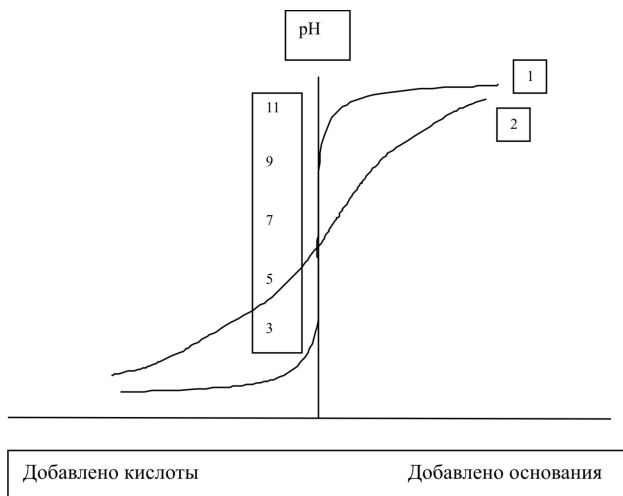


Рис. 7. Кривые титрования суспензии кварцевого песка в дистиллированной воде (кривая 1) и водной суспензии почвенного образца (кривая 2)

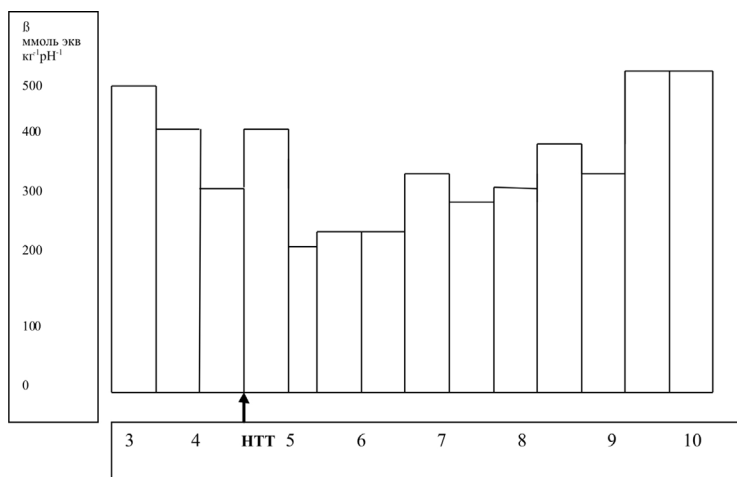


Рис. 8. Зависимость интенсивности буферности от pH, график построен по результатам НПТ (пояснения в тексте)

весие по многим буферным компонентам не успевает установиться, буферные реакции смещаются в области более низких и более высоких значений pH при титровании кислотой и основанием соответственно.

Из графика также видны максимумы интенсивности буферности в области значений pH 5–4,5, 6,5–7 и 8–8,5 при титровании основанием,



что дает возможность предполагать наличие в образце трех буферных компонентов с соответствующими значениями констант диссоциации. Учитывая, что объектом исследования был органогенный горизонт, и, используя имеющиеся сведения о константах диссоциации функциональных групп специфических органических кислот (Орлов, 1990), первые два максимума можно отнести за счет реакции депротонирования двух типов карбоксильных групп, а максимум в области 8–8,5 – за счет реакции депротонирования аминогрупп. Максимум в области значений рН 9–10, помимо общего увеличения буферности с повышением рН, можно объяснить также участием в буферных реакциях фенольных гидроксидов.

Результаты НПТ и РПТ можно представлять и в табличной форме. В таблицу помещают значения рН начальной точки титрования (рН НТТ), буферность по выбранным интервалам значений рН и общую буферность в выбранном диапазоне значений рН. При необходимости можно дополнить таблицу сведениями о запасах буферных компонентов в призме почвы определенного поперечного сечения и определенной мощности. Такое представление материала дает возможность сопоставлять запасы буферных компонентов в отдельных горизонтах, а при их суммировании – получать сведения о количестве буферных компонентов в профиле в целом.

В таблице 5 в качестве примера приведены данные С.Е.Ивановой (1998) по кислотно-основной буферности водной суспензии горизонтов Н и АЕ подзолистой почвы, рассчитанные на основании кривых НПТ. В данном случае, поскольку интервал значений рН был выбран равным одной единице рН, помещенные в таблицу величины условно соответствуют интенсивности буферности. Условность связана с тем, что в строгом смысле слова интенсивность буферности – величина дифференциальная.

Таблица 5

*Буферные характеристики водной суспензии горизонтов Н и АЕ подзолистой почвы. В скобках указан % буферности в данном интервале значений рН от общей буферности*

Буферность к кислоте, ммоль экв/кг			рН НТТ	Буферность к основанию, ммоль экв/кг						
Интервалы значений рН				Интервалы значений рН						
Σ	4-3	5-4		4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	Σ
Горизонт Н										
98,0	84,0 (91)	6,0 (9)	4,42	17,0 (2)	37,3 (7)	75,3 (13)	99,0 (18)	117,3 (21)	215,0 (39)	560,9

Буферность к кислоте, ммоль экв/кг			pH НТТ	Буферность к основанию, ммоль экв/кг						
Интервалы значений pH				Интервалы значений pH						
Σ	4-3	5-4		4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	Σ
Горизонт АЕ										
17,0	11,0 (65)	6,0 (35)	4,24	3,6 (3)	10,0 (8)	17,0 (13)	23,0 (18)	31,7 (24)	45,3 (34)	130,6

В таблицу внесены также проценты буферности в каждом интервале значений pH от общей буферности при титровании кислотой от pH НТТ до 3 и от pH НТТ до 10 при титровании основанием. Такие расчеты дают представление о *структуре буферности* – т.е. о ее распределении по интервалам значений pH.

Из таблицы видно, что в горизонтах Н и АЕ при больших различиях в абсолютных величинах буферности к основанию ее структура (распределение по интервалам значений pH) почти одинакова. Это значит, что оба горизонта характеризуются близким соотношением кислотных компонентов разной силы.

Буферность к кислоте имеет в горизонтах Н и АЕ разную структуру – в горизонте АЕ содержится относительно больше (35%) компонентов с большей основной силой, которые титруются в интервале значений pH 5-4, чем в горизонте Н (9%).

### 2.3. Основные буферные реакции, протекающие при взаимодействии почв с кислотой. Концепция буферных зон

Теоретические представления об основных реакциях и механизмах взаимодействия почв с кислотными реагентами были разработаны в 80-х годах прошлого века немецкими исследователями Ульрихом и Швертманом в связи с проблемой негативного влияния кислых осадков на почвы и другие компоненты экосистем.

Эти представления известны как концепция буферных зон, в соответствии с которой в процессе взаимодействия с кислотой почва проходит ряд последовательных стадий, которые Ульрих назвал «буферными зонами». Каждая зона характеризуется определенным интервалом значений pH, определенной доминирующей буферной реакцией, определенной емкостью и скоростью протекания буферной реакции.

В качестве отдельного параметра учитывается концентрация в растворе токсичных соединений алюминия.

*Карбонатная буферная зона* наблюдается только в почвах, содержащих карбонаты и, соответственно, имеющих значение pH водной суспензии > 6,2. Основная буферная реакция – растворение карбонатов. Емкость этой буферной зоны в верхнем слое 0-10 см составляет примерно 150 кмоль/га на 1% CaCO<sub>3</sub>. Реакция растворения карбонатов относится к быстро протекающим реакциям. Концентрация Al в растворе не может достигать токсичного для биоты уровня.

*Силикатная буферная зона* соответствует интервалу значений pH от 6,2 до 5. Доминирующая буферная реакция – растворение силикатов. Емкость этой буферной зоны зависит от минералогического состава почвы, но в среднем в верхнем слое 0-10 см составляет приблизительно 75 кмоль/га на 1% силикатов. Учитывая, что в большинстве почв силикаты составляют основную часть твердой фазы почвы, емкость силикатной буферной зоны можно считать практически неограниченной. Скорость растворения силикатов очень мала, и измеряется величинами 0,2-2 кмоль/га/год. Концентрация токсичных для биоты соединений Al не достигает критических значений.

*Катионно-обменная буферная зона* соответствует диапазону значений pH от 4,2 до 5. Доминирующая реакция – вытеснение протоном обменных оснований из ППК. Буферная емкость этой зоны в верхнем слое мощностью 10 см измеряется в среднем величиной 7 кмоль/га на 1% илистой фракции, если она представлена только минеральными компонентами. Если носителями обменных позиций является также органическое вещество, эта величина может быть в несколько раз выше. Скорость буферных реакций достаточно велика, и многие из них осуществляются практически мгновенно. В почвенном растворе соединения Al могут находиться в токсичных для биоты концентрациях.

*Алюминиевая буферная зона* соответствует значениям pH < 4,2. Основной буферный механизм – вытеснение протоном в раствор алюминия, который в исходных образцах может быть представлен тонкодисперсными аморфными гидроксидами, комплексами Al с органическими лигандами, прослойками гидроксида Al в почвенных хлоритах, а также Al в кристаллических решетках других глинистых минералов. Емкость этой буферной зоны в верхнем 10 см слое оценивается величиной 100-150 кмоль/га на 1% глинистых минералов. Скорость реакций растворения может широко варьировать в зависимости

от степени дисперсности минералов – носителей Al. Концентрация Al в почвенном растворе достигает токсичного уровня для большинства представителей биоты.

*Железистая буферная зона* соответствует значениям  $\text{pH} < 3,2$ . Основная буферная реакция – растворение различных соединений Fe. Емкость этой зоны и скорость буферных реакций могут изменяться в широких пределах в зависимости от содержания и степени дисперсности соединений Fe. Концентрация Al и Fe в растворе является высоко токсичной для большинства растительных видов.

Изложенные представления о буферных зонах, сформулированные Ульрихом, были существенно дополнены Швертманом, который справедливо подчеркивал большую буферную роль реакций протонирования зависимых от pH обменных позиций. Носителем этих позиций в составе твердой фазы почв, являются, как известно, различные функциональные группы специфических и неспецифических органических кислот и гидроксильные группы на поверхностях частиц гидроксидов Fe и Al, аллофанов, имоголита и на боковых сколах глинистых кристаллитов.

Реакции протонирования сопровождаются изменением поверхностного заряда частиц и протекают в широком диапазоне значений pH.

В схематической форме концепция буферных зон Ульриха с дополнениями Швертмана представлена в таблице 6.

Таблица 6  
*Буферные зоны по Ульриху-Швертману*  
(составлено по Schwertmann, 1987)

Компоненты почвы, определяющие буферность к кислоте	Основная реакция	Диапазон значений pH	Изменение химических свойств почвы
<i>Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов</i>	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	8–6, 5 7–4,5	Выщелачивание $\text{CaCO}_3$ из почвы в форме $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
<i>Носители зависящего от pH заряда</i>  глинистые минералы	$\text{ГМ-ОН M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ГМ-ОН}_2 + \text{M}^+$ $\text{ГМ-ОН} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ГМ-ОН}_2^+$	8–< 5 6–3	Потеря обменных катионов, протонирование

Компоненты почвы, определяющие буферность к кислоте	Основная реакция	Диапазон значений pH	Изменение химических свойств почвы
гуминовые вещества	$\text{R-COOM} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-COOH} + \text{M}^+$ $\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+$	6–3	зависимого от pH заряда
<i>Силикаты</i> первичные и силикаты  глини. минералы без постоянного заряда  глини. минералы с постоянным зарядом: в октаэдрах в тетраэдрах	$-(\text{SiO})\text{M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SiOH} + \text{M}^+$ $-(\text{SiO})_3\text{Al} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_3 + \text{Al}^{3+}$ $\text{Mg}(\text{O},\text{OH})\text{M} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{AlO}_2\text{M} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$	< 7      < 4,5	Освобождение катионов Разрушение глинистых минералов, снижение ЕКО,  потеря обменных катионов
<i>Оксиды-гидроксиды</i> гидроксиды Al (включая прослойки гидроксида Al в почвенных хлоритах) оксиды и гидроксиды Fe без восстановления оксиды и гидроксиды Fe с восстановлением оксиды и гидроксиды Mn с восстановлением	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $4\text{FeOOH} + \text{CH}_2\text{O} + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	< 4,8  < 3	Появление $\text{Al}^{3+}$ в растворе и обменной форме, повышение ЕКО  Появление $\text{Fe}^{3+}$ в растворе и обменной форме  Появление Mn в растворе и обменной форме

При проведении НРТ кислотой почвенных образцов из рассмотренных буферных реакций почти всегда можно идентифицировать реакции растворения карбонатов и реакции катионного обмена, а также реакции протонирования зависимых от pH обменных позиций.

## 2.4. Основные буферные реакции, протекающие при взаимодействии почв с основаниями

При взаимодействии с основаниями происходит нейтрализация присутствующих в почве кислотных компонентов, причем, чем выше значения рН, тем более слабокислотные компоненты вступают в буферные реакции.

Основными носителями кислотности, как было показано в главе 1, являются водород и алюминий, находящиеся на сорбционных центрах глинистых минералов, органических и органо-минеральных соединений.

В главе 1 уже отмечалось, что при насыщении глинистых минералов водородом они самопроизвольно и достаточно быстро переходят в форму, насыщенную Al или Al и Mg. Только минералы монтмориллонитовой группы с зарядом в октаэдрической сетке сохраняют на обменных позициях некоторое количество  $H^+$  в течение определенного промежутка времени, измеряемого днями и неделями.

В 60–80-х годах прошлого века появилась серия публикаций с кривыми титрования глинистых минералов, исходно насыщенных Al или предварительно обработанных кислотой и перешедших в форму, насыщенную Al или Al и H. В большинстве работ отмечалось, что по кривым титрования можно выделить три буферных компонента разной кислотной силы. К самому сильнокислотному компоненту обычно относили обменный протон, небольшие количества которого присутствовали в системе после кислотной обработки глинистых минералов. Второй компонент, который титровался при более высоких значениях рН, представлен обменным Al, который вступает в реакцию гидролиза с образованием гидроксида Al. В отношении природы третьего, самого слабокислотного, буферного компонента на кривых титрования глинистых минералов есть разные точки зрения. Большая часть авторов считает, что этот компонент представлен гидроксополимерами Al в межпакетных промежутках и на поверхности частиц глинистых минералов.

На рис. 9 в качестве примера приведена кривая титрования основанием монтмориллонита, насыщенного водородом путем обработки катионнообменной смолой в H-форме (Schwertmann, Jackson, 1963). На кривой можно выделить три точки полунейтрализации, соответствующие

щие трем компонентам разной кислотной силы, – обменному протону (точка полунейтрализации соответствует значению рН около 4), обменному А1 (точка полунейтрализации соответствует значению рН 6,5) и гидроксополимерам А1 (точка полунейтрализации лежит в области значений рН 8,5).

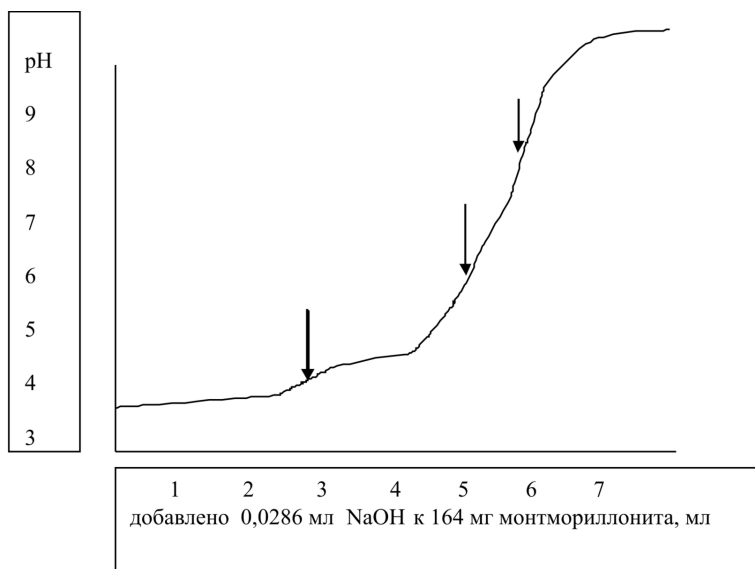


Рис. 9. Кривая титрования монтмориллонита, предварительного обработанного кислотой (составлено по Schwertmann and Jackson, 1963). Стрелками показаны три точки полунейтрализации

При взаимодействии органического вещества почв с основаниями происходит реакция нейтрализации протонов, находящихся на функциональных группах органических кислот. В таблице 7 приведены данные Стефенсона (Stevenson, 1994) по общей кислотности и кислотности отдельных функциональных групп, которую способны обеспечить гуминовые и фульвокислоты. Из таблицы следует, что фульвокислоты, благодаря более развитой периферии, способны обеспечить большую кислотность, чем гуминовые кислоты, и что в фульвокислотах максимальная кислотность свойственна карбоксильным группам, в то время как в гуминовых кислотах роль карбоксильных групп и фенольных гидроксидов в формировании кислотности примерно одинакова.

Обращает на себя внимание очень большой разброс величин кислотности, которую способны обеспечить те или иные функциональные

группы – для некоторых групп максимальные и минимальные значения кислотности отличаются более, чем на порядок. Это можно объяснить как варьированием характеристик препаратов ГК и ФК, выделенных из разных почв (в таблице приведены средние данные для разных типов почв), так и отсутствием единообразной методики выделения препаратов и определения функциональных групп.

При оценке роли протонов и алюминия, находящихся на функциональных группах специфических органических кислот, в формировании почвенной кислотности есть еще много нерешенных вопросов. Первый из них, как уже отмечалось в главе 1, связан с недостаточной изученностью роли  $Al$ , находящегося на функциональных группах ГК и ФК. По данным многих исследователей этот  $Al$  не вытесняется в раствор при определении обменной и необменной кислотности, но может перейти в раствор при более высоких значениях  $pH$  в процессе непрерывного потенциометрического титрования основанием. Известно, что при этом формируются гидроксокомплексы  $Al$  более высокой основности с более высокой растворимостью.

Еще одна трудность возникает при определении значений констант диссоциации функциональных групп специфических органических кислот, поскольку эти кислоты полифункциональны, и отдельные функциональные группы могут мало отличаться по значениям  $pK_a$ . Кроме того, в процессе титрования основанием препаратов ГК и ФК существенно изменяется конфигурационное и конформационное состояние молекул этих кислот, что также влияет на результаты определения констант диссоциации.

Считается, что основная часть карбоксильных групп титруется в интервале значений  $pH$  4-5, основная часть аминогрупп – в интервале значений  $pH$  8-8,5 и основная часть фенольных гидроксидов – при значениях  $pH > 9$ . Таким образом, карбоксильные группы являются наиболее сильнокислотным, а фенольные гидроксиды – наиболее слабокислотным компонентом среди функциональных групп.

Это общепринятое положение можно рассматривать только как некоторую общую схему. В действительности, значения  $pK_a$ , например, карбоксильных групп могут варьировать в достаточно широком диапазоне – от 2,8 до 7-8, в зависимости от положения группы в молекуле кислоты, ее конфигурационного и конформационного состояния и присутствия на этих группах ионов  $H^+$ ,  $Al^{3+}$  или других катионов.



Таблица 7

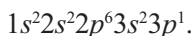
*Средние значения и разброс значений общей кислотности и кислотности отдельных функциональных групп гуминовых и фульвокислот, выделенных из различных почв мира, моль/кг (составлено по Stevenson, 1994)*

Функциональные группы	Гуминовые кислоты		Фульвокислоты	
	среднее	разброс	среднее	разброс
Общая кислотность	67	56–89	103	64–142
Карбоксильные группы	36	15–57	82	52–112
Фенольные ОН-группы	39	21–57	30	3–57
Спиртовые ОН-группы	26	2–49	61	26–95
Карбонильные группы	29	1–56	27	12–42

# ГЛАВА 3. СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОЧВЫ И В ПОЧВЕННОМ РАСТВОРЕ

## 3.1. Общие сведения о биогеохимии алюминия

*Алюминий* занимает место в III группе периодической системы Д.И.Менделеева и относится к *p*-элементам. Электронная структура атома алюминия описывается формулой:



Из этой формулы видно, что алюминий имеет три валентных электрона и незаполненный *p*-подуровень третьего энергетического уровня. Наличие свободных орбиталей и, соответственно, возможность предоставления их неподеленной паре электронов других атомов определяют возникновение координационных связей и способность алюминия к образованию комплексных соединений и полимеров.

Существенная роль алюминия в процессах почвообразования и в почвенном плодородии определяется влиянием ряда факторов.

1. Алюминий в почвах выполняет конституционную роль, являясь важной составной частью алюмосиликатов – преобладающего компонента большинства почвообразующих пород.

2. В условиях гумидных ландшафтов алюминий обладает высокой реакционной и миграционной способностью и активно участвует в перераспределении вещества по почвенному профилю. Состав соединений алюминия и их профильное распределение используются для диагностики почв и некоторых почвенных процессов.

3. Алюминий участвует в формировании почвенной кислотности.

4. Повышенное содержание некоторых соединений Al может снижать биопродуктивность, так как эти соединения в определенных концентрациях являются токсичными для растений, резко ухудшая развитие корневой системы растений, нарушая углеводный, азотный и фосфатный обмен в растениях.

5. В присутствии в растворе повышенных концентраций некоторых соединений алюминия образуются труднорастворимые фосфаты алюминия, фосфор которых при старении и кристаллизации осадков становится мало доступным растениям.

Среднее содержание Al в земной коре составляет около 8 % (массовых). Для алюминия характерна отчетливая концентрационная дифференциация в зависимости от типа породы. Ультраосновные породы содержат менее 1 % Al, кислые, средние и основные породы (граниты, диориты, базальты и т. п.) – 7–9 % Al, а осадочные породы (глины, сланцы) – 10–11 %.

В океанических водах концентрация Al близка к 0,01 мг/л. В речных и озерных водах содержание алюминия несколько выше – 0,02–0,03 мг/л, а в щелочных водах при pH 9–11 концентрация его может достигать 0,5–0,7 мг/л.

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

Средние величины дают только самое общее представление о содержании алюминия в разных компонентах ландшафта. Даже в группе осадочных пород содержание Al может изменяться в 10–15 раз. Например, в глинистых породах содержится (по Ф. Кларку) 8,15 % Al, в песчаных всего – 2,5 %, а в известняках только 0,4 % Al.

Состав пород определяет содержание Al в почвах. Например, среднее валовое содержание Al в почвах европейской части России составляет 7 %, варьируя в суглинистых почвах в интервале 6–7 %, в песчаных почвах – 1,5–2 %, в торфянистых почвах – 0,1–0,5 %.

В зависимости от типа почвы меняется как среднее содержание Al в почвенной толще, так и его распределение по генетическим горизонтам. Повышено содержание Al в красноземах — до 14–15 %; в латеритах оно может составлять до 26 % массы почвы.

Очень высокое содержание Al характерно для бокситов наиболее высоких промышленных марок (не менее 52 %  $Al_2O_3$ ); самая низкая промышленная марка боксита характеризуется содержанием  $Al_2O_3$  (не менее 28 %).

## 3.2. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и методы их определения

### 3.2.1. Соединения алюминия в твердой фазе почв

В твердой фазе почвы алюминий входит в состав *алюмосиликатов*. Наиболее распространенными алюмосиликатами являются *полевые шпаты* (содержат в среднем 18–20 % Al) и *слюды* – биотит, флогопит, мусковит (в среднем содержат от 6–18 % Al).

Содержание алюминия в *глинистых минералах* варьирует в широких пределах и составляет в массовых процентах:

каолиниты – 19–23;

монтмориллониты – 6–9;

бейделлиты – до 18;

диоктаэдрические иллиты – 12–16;

триоктаэдрические иллиты – 3;

триоктаэдрические вермикулиты – 6–8.

В подзолистых, альфегумусовых почвах и в буроземах значительная часть алюминия может содержаться в межпакетных промежутках почвенных хлоритов.

В значительных количествах алюминий присутствует в *аллофанах* и *имоголитах* – аморфных и (или) плохоокристаллизованных алюмосиликатах, свойственных почвам на вулканических отложениях; эти минералы образуются также в определенных условиях в иллювиальных горизонтах иллювиально-железистые подзолы.

Носителями алюминия (до 30 % Al и более) являются минералы группы *оксидов и гидроксидов алюминия*, прежде всего гиббсита –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , реже бемита –  $\text{AlO}(\text{OH})$ . В некоторых почвах возможно присутствие аморфного гидроксида алюминия.

В определенных условиях в почвах присутствуют *гидроксисульфаты алюминия* – джурбанит ( $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и алуниит ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) с содержанием Al 12 и 20 % соответственно.

Из перечисленных выше минералов – носителей алюминия, некоторые глинистые минералы, аллофаны, имоголит, минералы гидроксидов алюминия и гидроксосульфаты алюминия являются непосредственными продуктами выветривания и почвообразования.

Специфическими продуктами выветривания и почвообразования в составе твердой фазы почв также являются три группы соединений алюминия, играющих очень важную роль в формировании и функционировании почв, особенно в гумидных регионах:

1) широкий спектр разнообразных *алюмоорганических соединений*;

2) *обменный алюминий*, находящийся на обменных позициях на глинистых минералах и на функциональных группах органических кислот. Роль обменного алюминия в создании почвенной кислотности подробно рассмотрена в 1-й части учебного пособия;

3) *продукты полимеризации* мономерных аквагидроксикомплексов алюминия (см.: раздел 3.2.2). Эти продукты могут быть представлены различными соединениями – от заряженных полимерных аквагидроксикомплексов алюминия до аморфных и окристаллизованных гидроксидов алюминия.

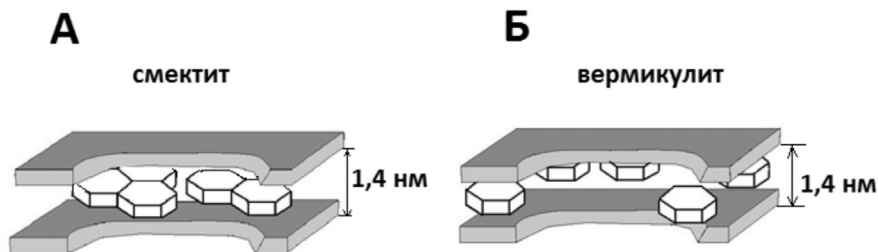
Процесс полимеризации мономерных аквагидроксикомплексов алюминия может протекать непосредственно в растворе (см.: раздел 3.2.2.), на поверхности твердых почвенных частиц и в межпакетных промежутках трехслойных силикатов. В последнем случае этот процесс приводит к образованию минералов группы почвенных хлоритов.

Сведения о влиянии глинистых минералов на скорость гидролиза, предшествующего полимеризации (см.: раздел 3.2.1.), противоречивы. Имеются данные, как об ускорении, так и о замедлении процесса полимеризации в присутствии монтмориллонита, но в обоих случаях авторы отмечают возможность образования  $Al(OH)_3$  на поверхности частиц минерала.

Полимеризация алюминия в растворе может привести к осаждению алюминия в виде самостоятельной твердой фазы. В отсутствие органического вещества по схеме, предложенной Hsu и Bates (1964), образование кристаллического гидроксида алюминия можно представить как последовательные стадии объединения шестичленных колец полимеров алюминия. В результате этих реакций происходит снижение заряда, приходящегося на 1 атом Al, и образуется кристаллический гидроксид алюминия.

Реакции полимеризации также могут происходить и в межпакетных промежутках трехслойных глинистых минералов. Возможны различные варианты локализации полимеров алюминия в межпакетных промежутках: полимерные соединения распространены в межпакетном

промежутке равномерно, с определенной периодичностью (рис. 10 А) или приурочены к краям минерала (рис. 10 Б).



*Рис. 10. Распределение полимерных аквагидрохсокомплексов алюминия в межпакетных промежутках лабильных трехслойных силикатов. А – равномерное распределение, Б – локализация вблизи краев минерала*

Многочисленные эксперименты показали, что в межпакетных промежутках монтмориллонита алюминий интенсивно полимеризуется, в то время как в межпакетных промежутках вермикулита полимеризация алюминия ограничивается более высоким зарядом вермикулита по сравнению с монтмориллонитом. При прочих равных условиях монтмориллонит поглощает больше полимеров алюминия из раствора по сравнению с вермикулитом, поскольку низкий заряд монтмориллонита способствует более глубокому проникновению алюминия в межпакетные промежутки. В более высокозарядном вермикулите полимерные аквагидрохсокомплексы алюминия более прочно закрепляются в краевой части межпакетных промежутков, что препятствует последующему проникновению полимерных ионов алюминия в межпакетное пространство минерала.

### 3.2.2. Методы определения соединений алюминия в почвах (возможности и ограничения)

Прямая идентификация соединений алюминия, находящихся в составе окристаллизованных фаз (алюмосиликаты, гиббсит), проводится методом рентгендифрактометрии. Плохоокристаллизованные или рентгеноаморфные соединения алюминия, например, имоголит и аллофаны можно диагностировать методом растровой электронной

микроскопии (РЭМ). Аллофаны, имоголит и гиббсит хорошо диагностируются указанными методами только при достаточно высоком содержании их в почве, которое наблюдается в некоторых подзолистых альфегумусовых почвах, андосолях, бурых лесных и кислых тропических почвах (Бызова, 1988; Gustafsson et al., 1995; Mulyanto et al., 1999; Ndayiragije, Delvaux, 2003).

Алюмоорганические соединения методами рентгендифрактометрии и РЭМ диагностировать нельзя. В тех случаях, когда прямая диагностики соединений алюминия невозможна, для идентификации соединений алюминия в твердой фазе почвы (например, в суглинистых почвах подзолистой зоны) используют комплекс методологических подходов. Этот комплекс включает:

- 1) селективное растворение;
- 2) изучение динамики перехода алюминия в раствор кислоты;
- 3) создание равновесия между твердой и жидкой фазами и идентификацию соединений алюминия, контролирующей активность  $Al^{3+}$  в равновесной жидкой фазе.

**Метод селективного растворения** заключается в использовании ряда реагентов для извлечения алюминия из различных соединений. Наиболее широкое распространение имеют вытяжки, основанные преимущественно на реакциях катионного обмена и комплексообразования.

1. 1 М незабуференный раствор KCl используется для вытеснения всего обменного алюминия.

2. 0,125 М незабуференный раствор  $BaCl_2$  применяется для извлечения обменного алюминия, непрочно связанного с твердой фазой почвы или (при работе с органогенными горизонтами) для разрушения слабых алюмоорганических комплексов.

3. Реактив Тамма (смесь щавелевой кислоты и оксалата аммония, pH 3,3) используется для извлечения алюминия из аморфных и слабокристаллизованных органических и неорганических соединений в результате образования прочных комплексов алюминия с анионом щавелевой кислоты.

4. 0,1 М раствор пиродифосфата калия (вытяжка Баскомба) или пиродифосфата натрия (pH 9,8–10,0) применяется для извлечения из почвы всего алюминия, связанного с органическим веществом в результате образования комплексных соединений алюминия с фосфат-ионами в условиях щелочной среды.

5. 0,1–0,5 М раствор  $\text{CuCl}_2$  используют для извлечения из почвы алюминия, слабо связанного с органическим веществом за счет вытеснения медью алюминия из алюмоорганических соединений и образования более устойчивых Cu-органических комплексов.

Оценку содержания алюминия в составе аморфных неорганических соединений принято проводить по разности между содержанием алюминия в вытяжках Тамма и Баскомба.

Метод селективного растворения имеет существенное ограничение. Практически все перечисленные реагенты нельзя считать полностью селективными к извлечению алюминия из рассмотренных соединений.

Известно, что растворимость большинства минералов (van Breemen, Wielemaker, 1974; Stillings et al., 1996; Drever, Stillings, 1997), в том числе и гидроксидов алюминия, включая прослойки гидроксида Al в почвенных хлоритах, возрастает при  $\text{pH} < 4$  и  $\text{pH} > 8$  (Корягина, Соколова, 1978; Barnhisel, Bertsch, 1989; Rich, 1968; Van Breemen et al., 2000 и др.). Поэтому, многие исследователи отмечают неселективность вытяжек Тамма (Бызова, 1988; Monterroso, Macias, 1998) и Баскомба (Кононова и др., 1964; Dijkstra, Fitzhugh, 2003 и др.), имеющих кислую и щелочную реакцию среды соответственно.

По данным ряда исследователей (Горбунов и др., 1961; Цюрупа, 1961) окристаллизованные соединения алюминия в той или иной степени растворяются в вытяжке Тамма, но четких количественных закономерностей растворимости от вида минерала не наблюдается, что, по-видимому, связано с составом минерала, степенью его дисперсности и пр.

В настоящее время нет четкого представления о закономерностях, которые можно было бы использовать для прогноза селективности вытяжек Тамма и Баскомба. Погрешности, связанные с несовершенством методов извлечения алюминия из групп определяемых соединений, необходимо учитывать при интерпретации полученных данных. Например, в почвах, содержащих почвенные хлориты и реактив Тамма и реактив Баскомба, извлекают алюминий из добавочного октаэдрического слоя этих минералов, что экспериментально подтверждено многочисленными экспериментами. Представленные на рисунке ... дифрактограммы насыщенных Mg и прокаленных при 350 °C препаратов тонких фракций показывают, что обработка реактивом Тамма вызвала некоторое изменение дифракционной картины: дифракци-



онный максимум в области 1,0–1,1 нм стал менее диффузным, более симметричным и сместился в область 1,0 нм. Аналогичные изменения прослеживаются и на дифрактограммах прокаленных при 350 °С тонкопылеватых фракций (рис. 11). Указанные изменения дифракционных спектров произошли потому, что реактивы Тамма и Баскомба частично растворили добавочный октаэдрический слой. Поэтому при нагревании обработанных препаратов при 350 °С наблюдается более полное сжатие решетки почвенных хлоритов до  $d/n$  1,00 нм по сравнению с необработанными препаратами.

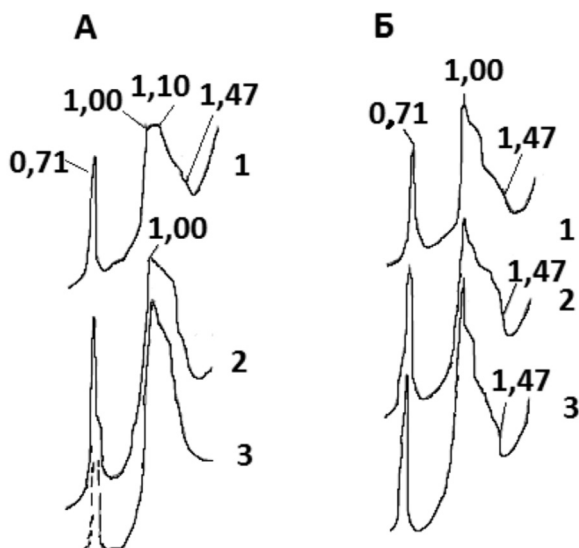


Рис. 11. Рентгендифрактограммы иллитовой (А) и тонкопылеватой (Б) исходных фракций (1) и обработанных пирофосфатом К (2) и оксалатом аммония (3). Числа на кривых – величина  $d/n$  в нм. Фракции выделены из подзолистого горизонта подзолистой суглинистой почвы (Толпешта, 2011).

Чем больше почвенного хлорита содержится в почве, тем в большей степени проявляется неселективность вытяжек Тамма и Баскомба в отношении аморфных соединений.

**Изучение динамики и скорости растворения алюмосодержащих соединений в кислоте.** Для изучения динамики перехода алюминия из различных соединений в раствор пользуются различными приемами, которые можно условно разделить на две группы. К одной из них от-

носятся эксперименты в статических условиях, которые проводятся в разных вариантах: 1) осуществляют серию последовательных обработок кислотой одной навески почвы (Berggren et al., 1998); 2) отдельные навески почвы обрабатывают раствором кислоты разной концентрации (Yagasaki et al., 2006; Nóvoa-Muñoz, García-Rodeja, 2007) или проводят различное количество последовательных обработок отдельных навесок почвы (Zhu et al., 2004; Guo et al., 2006). Вторая группа экспериментов проводится в динамических условиях, т.е. почва непрерывно промывается раствором кислоты (Dahlgren, Walker, 1993; Van der Salm, Verstraten, 1994; Takahashi et al., 1995; 2006; Matzner et al., 1998; Van der Salm et al., 2000).

При проведении таких экспериментов контролируют количество алюминия и других катионов, перешедших в жидкую фазу, и содержание алюминия в составе различных соединений в твердой фазе почвы. Скорость перехода алюминия в раствор оценивают как изменение концентрации в растворе или в твердой фазе в единицу времени. При оценке скорости растворения различных соединений алюминия в твердой фазе основным источником ошибок является неселективность используемых вытяжек.

**Создание равновесия между твердой и жидкой фазами.** Для изучения состава соединений алюминия в твердой фазе и закономерностей его перехода в жидкую фазу используют приемы создания равновесия между почвой и раствором в статических условиях (Walker, et al., 1990; Gustafsson et al., 2001; Takahashi et al., 1995; Simonsson, Berggren, 1998; Bloom et al., 1979; Berggren, 1994; Berggren, Mulder, 1995; Berggren et al., 1998; Larssen et al., 1999), при промывке растворами различного состава колонок с почвами (Dahlgren et al., 1989; Matzner et al., 1998; Larssen et al., 1999), данные о составе почвенных растворов, полученных с использованием гравитационных лизиметров (Berggren, 1999; De Wit et al., 2001a; McHale et al., 2007; Maitat et al., 2000), вакуумных лизиметров (Berggren, 1999; Larssen et al., 1999; De Wit H.A. et al., 2001) и центрифугированием (Maitat et al., 2000; Van Hees et al., 2000b). Выводы о том, какие соединения твердой фазы контролируют уровень активности алюминия в жидкой фазе, делаются на основании сравнения тангенса угла наклона зависимости  $pAl$  от  $pH$  или  $lgAl + 3pH$  от  $lgH_4SiO_4$  и пр. (Lindsay, 1979; May, Nordstrom, 1987) с соответствующей величиной для известных соединений или на основании расчета индексов насыщенности жидкой фазы в отношении этих соединений.

Основные ограничения использования этого подхода заключаются в трудности экспериментального определения активности  $Al^{3+}$ , в отсутствии данных о растворимости некоторых алюмосодержащих соединений почв (например, прослойка гидроксида алюминия в составе почвенных хлоритов, комплексов алюминия с гумусовыми кислотами) и в использовании термодинамических констант, полученных для стандартных минералов. Последние могут существенно отличаться от термодинамических характеристик тех же минералов, входящих в состав твердой фазы почв.

Термодинамические расчеты равновесий проводят либо для нативных систем (почвенный раствор, поверхностные или грунтовые воды), либо для условий модельных экспериментов.

Кроме перечисленных выше методов соединения алюминия в составе твердой фазы почвы диагностируют различными инструментальными методами (ИКС, методами, основанными на использовании синхротронного излучения и др.).

### 3.3. Соединения алюминия в почвенном растворе, методы их определения и токсичность

#### 3.3.1. Принципы классификации соединений алюминия в растворе

В 1988 г. Эвансом (Evans, 1988) была предложена схема классификации соединений алюминия в почвенном растворе. Согласно этой схеме соединения алюминия в почвенном растворе представлены истинно растворенными и коллоидными соединениями. К истинно растворенным соединениям автор относит ион  $Al^{3+}$ , выделяя его в отдельную группу, и комплексы Al с анионами низкомолекулярных органических кислот, неорганических кислот, водой и гидроксилами. Коллоидные формы алюминия представлены алюмосиликатными золями и гуматами и фульватами алюминия. Ниже приведена схема Эванса с незначительными изменениями:

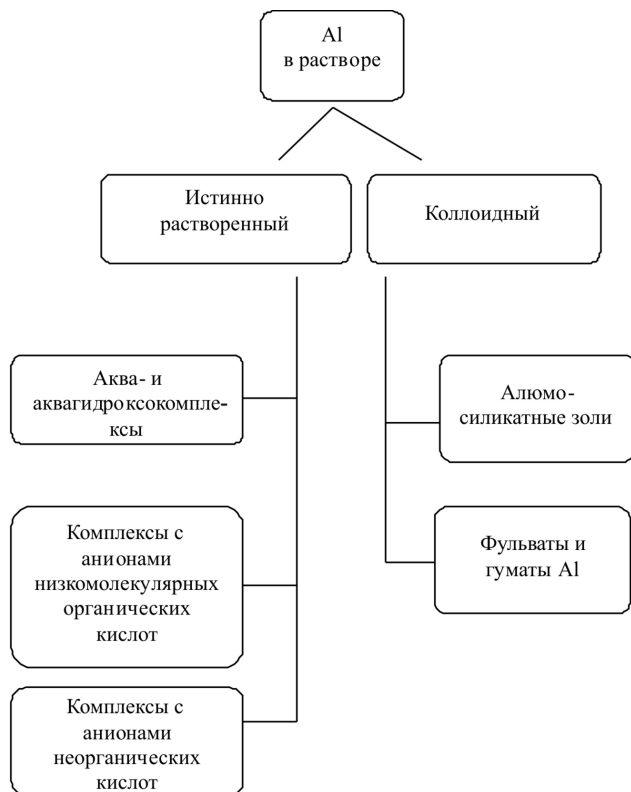


Рис. 12. Классификация соединений алюминия в почвенном растворе. Составлено по Эванс (Evans, 1988) с некоторыми изменениями

В этой схеме все истинно растворенные соединения алюминия представлены комплексными ионами. Ион  $Al^{3+}$  в отдельную группу не выделяется, так как в растворе он всегда существует в виде аквакомплекса (см.: раздел 3.2).

### 3.3.2. Неорганические соединения алюминия в растворе

Неорганические соединения алюминия в почвенных растворах и поверхностных водах представлены аквагидроксикомплексами алюминия разной основности (мономерами и полимерами) и разнообразными

комплексами алюминия с фосфатами, сульфат- и фторид- ионами. Две последние группы соединений Al в значительных количествах присутствуют в природных водах в условиях техногенных ландшафтов.

### 3.3.2.1. Мономерные аквагидрокомплексы алюминия

Высокое отрицательное значение энтальпии ( $\Delta H$ ) реакции гидратации трехвалентного алюминия, равное  $-4640$  кДж/моль при  $25$  °С, показывает, что  $Al^{3+}$  должен существовать в водном растворе не в виде свободного иона  $Al^{3+}$ , а в виде частицы  $Al(H_2O)_6^{3+}$ . В этой частице в условиях кислой среды ион алюминия координирован с шестью лигандами – молекулами воды (рис. 13).

Мысленно соединив в пространстве шесть ближайших к алюминию кислородов, получим фигуру октаэдра, которую часто используют для схематического изображения строения аква- и аквагидрокомплексов алюминия.

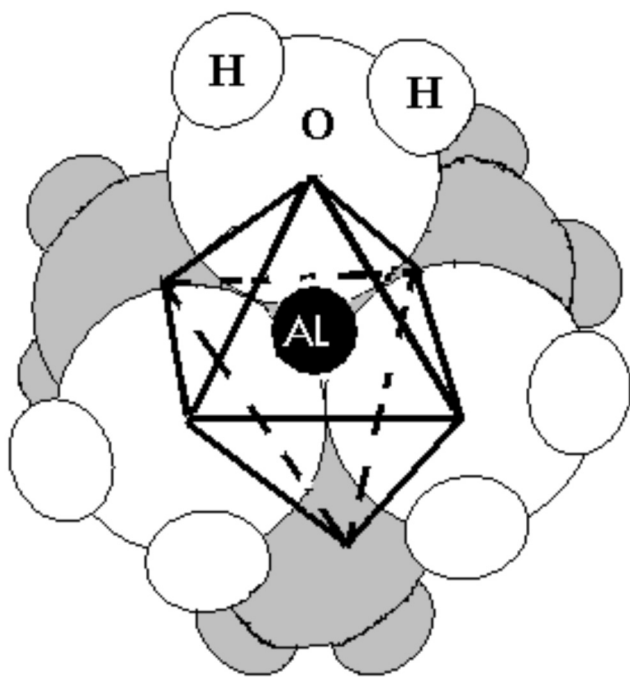
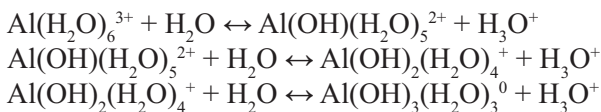


Рис. 13. Схематическое изображение аквакомплекса алюминия

Аквакомплекс алюминия легко вступает в реакцию гидролиза, который благодаря амфотерным свойствам алюминия протекает с образованием различных продуктов в условиях кислой и щелочной реакции среды.

Гидролиз алюминия в слабокислой среде протекает по трем ступеням:



При более высоких значениях pH гидролиз алюминия происходит с образованием отрицательно заряженной частицы – алюминат-иона:



В щелочной среде координационное число алюминия равно 4, а лигандами являются OH-группы.

В результате каждой из вышеприведенных реакций, протекающих в условиях кислой среды, образуются мономерные соединения Al, высвобождается протон, и значение pH раствора понижается.

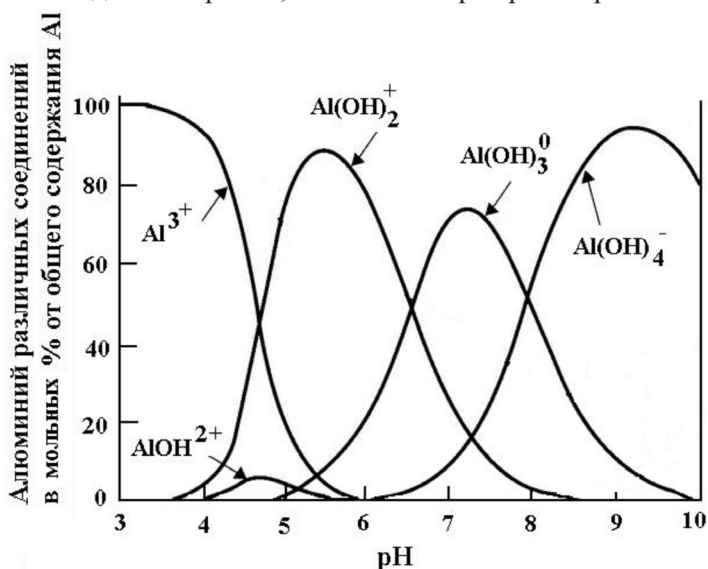


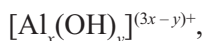
Рис. 14. Распределение различных аквагидрокомплексов Al в растворе в зависимости от pH при гидролизе с образованием мономеров

Каждая реакция сдвигается вправо при удалении протона (гидроксония) в результате взаимодействия с гидроксидом. Поэтому последовательно протекающие стадии гидролиза имеют место при увеличении pH раствора. Следовательно, при различных значениях pH соотношение продуктов гидролиза в растворе будет различным (рис. 14). В формулах на рисунке молекулы воды не отобранены для упрощения схемы.

Из рис.14 видно, что при значениях  $\text{pH} < 4$  алюминий в растворе присутствует преимущественно в виде аквакомплекса  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , а в интервале значений pH от 9 до 10 практически весь алюминий в растворе представлен алюминат-ионом  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  в условиях нейтральной среды преобладающим соединением Al в растворе является незаряженный комплекс  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3^0$ .

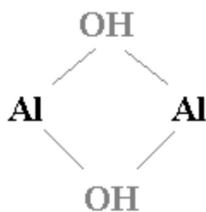
### 3.3.2.2. Полимерные аквагидроксокомплексы алюминия

Еще в 30-х годах прошлого столетия были выдвинуты предположения о существовании в водных растворах основных солей алюминия полимеризованных частиц. В настоящее время, на основании современных теоретических подходов и с использованием современных экспериментальных методов, установлено, что структура полимеров алюминия в растворе может быть представлена общей формулой:



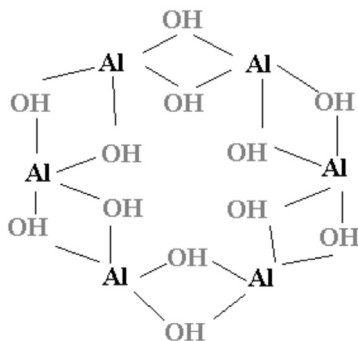
где величины значений  $x$  и  $y$  по разным литературным источникам лежат в интервалах  $1 \leq x \leq 54$  и  $1 \leq y \leq 144$ . Экспериментально доказано, хотя и не всегда прямыми методами, существование полимеров: линейной структуры  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_8^+$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_x^{4+}$ , гиббситоподобной структуры от  $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$  до  $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}(\text{H}_2\text{O})_{36}^{18+}$  и частицы  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ .

Линейные структуры полимеров представляют собой образования, в которых ионы алюминия соединены в цепочки через две OH-группы. Например, структуру димера алюминия можно представить следующим образом (рис. 15):



*Рис. 15. Схематическое изображение структуры димера (молекулы воды на схеме не изображены)*

Структурной единицей гиббситоподобной структуры является гексамер, в котором шесть ионов алюминия объединены в шестичленное кольцо через гидроксильные группы (рис. 16).



*Рис. 16. Структура шестичленного кольца полимера  $Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}^{6+}$  (молекулы воды на схеме не изображены)*

Дальнейшая полимеризация (объединение шестичленных колец – гексамеров) приводит к образованию в растворе гиббситоподобной структуры (рис. 17) и последующему осаждению из раствора гиббсита.

Особый интерес представляет полимер алюминия, в котором содержится 13 ионов алюминия. Один из возможных результатов такой полимеризации описывается формулой  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ . Особенности строения этой частицы заключаются в том, что 12 присутствующих в ней ионов алюминия находятся в шестерной координации, а один Al, находящийся в центре структуры, координирован с четырьмя ионами кислорода (рис. 18).



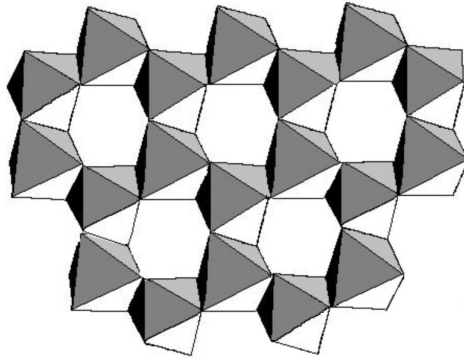


Рис. 17. Схематическое изображение гибситоподобной структуры

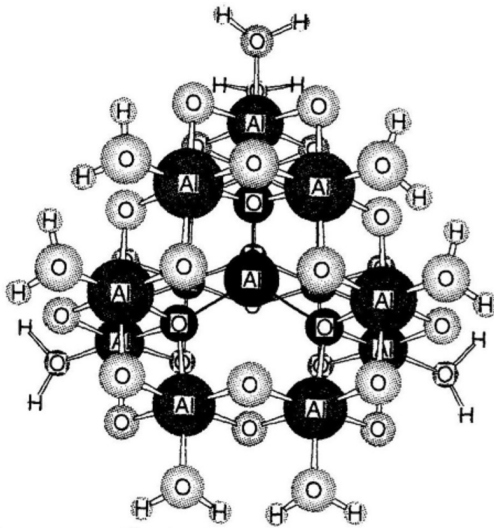


Рис.18. Схематическое изображение структуры  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$  (Bertsch, Parker, 1996)

Существование полимера  $Al_{13}$  доказано методом ЯМР в синтетических растворах, аналогичных по содержанию Al, Si и величинам pH почвенным растворам. В вытяжках и растворах из почв эта частица не всегда диагностируется. Отсутствие этого полимера в некоторых вытяжках из почв объясняется различными причинами: ингибированием образования  $Al_{13}$ , присутствующим в растворе  $Si(OH)_4$ , коротким временем существования уже образованного полимера  $Al_{13}$  в рас-

творе и сильным удерживанием почвой частицы  $Al_{13}$ , благодаря ее высокому заряду. По данным некоторых исследователей, в частицах  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$  может быть ассоциировано до 30 % алюминия, присутствующего в растворах лесной подстилки (Hunter, Ross, 1991).

Полимерные соединения алюминия могут возникнуть в растворе из мономеров, образовавшихся в результате гидролиза. Гидролиз алюминия с образованием полимерных продуктов можно описать уравнением (написание молекул воды опущено для упрощения):



Один из наиболее часто описываемых в литературе путей гидролиза с образованием полимеров протекает путем последовательного соединения гексамеров алюминия в гиббситоподобные структуры (рисунки 16 и 17). Этот процесс сопровождается повышением положительного заряда частицы, снижением доли заряда, приходящегося на один Al, и возрастанием мольного отношения OH/Al в составе полимера (табл. 8).

Таблица 8

*Мольное отношение OH/Al и заряд на 1 атом Al (z/Al) в продуктах последовательной полимеризации гексамеров алюминия (в формулах молекула воды не указана)*

Полимер	$Al_6(OH)_{12}^{6+}$	$Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$	$Al_{13}(OH)_{30}^{9+}$	$Al_{19}(OH)_{46}^{11+}$
OH/Al	2,00	2,20	2,31	2,42
z/Al	1,00	0,80	0,69	0,58

В частично нейтрализованных растворах в результате описанной схемы полимеризации алюминия pH раствора понижается.

Образование при гидролизе полимерных частиц приводит к иному, чем при гидролизе с образованием мономеров, распределению алюминий-содержащих частиц в зависимости от величины pH раствора. Например, образование полимера  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$  по Dalal (Dalal, 1975) приводит к резкому снижению относительного содержания в растворе аквагидроксикомплекса  $Al(OH)_2^+$ , по сравнению с результатами гидролиза с образованием мономеров (рис. 14 и 19).

Из этого примера видно, что, без учета присутствия в растворе полимеризованного алюминия можно ошибиться в расчетах содержания отдельных мономеров алюминия и активности  $Al^{3+}$ .

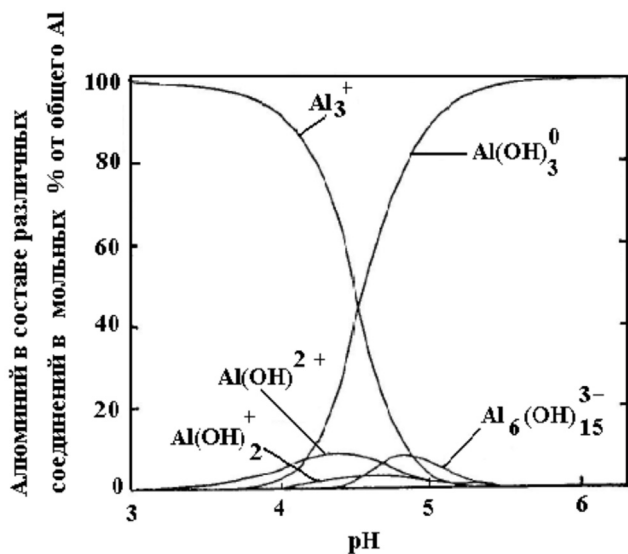


Рис. 19. Мольная доля различных соединений алюминия в зависимости от рН при гидролизе с образованием полимера (составлено по Dalal, 1975)

Формирование в растворе полимерных соединений алюминия обусловлено рядом факторов, важнейшими из которых являются величина рН, соотношение  $\text{OH}/\text{Al}$  в растворе, концентрация алюминия и кремния, присутствие в растворе анионов, образующих с алюминием комплексные соединения, время старения раствора. Величина соотношения  $\text{OH}/\text{Al}$  в растворе, при которой могут образоваться некоторые полимеры алюминия, легко рассчитывается из формулы полимерных соединений. Так, например, для соединений  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  и  $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$  соотношение  $\text{OH}/\text{Al}$  равно 1,33 и 2,0 соответственно. В кислых почвах при возрастании величины рН раствора концентрация алюминия в растворе снижается, и, следовательно, содержание алюминия в составе полимеров также будет снижаться, но при этом доля полимеризованного алюминия будет возрастать (рис. 20).

Влияние Si на полимеризацию алюминия проиллюстрируем на примере полимера  $\text{Al}_{13}$ . При концентрации в растворе алюминия, равной 2,56 мМ, и постоянном мольном отношении  $\text{OH}/\text{Al}$ , равном 2,0, с ростом мольного отношения  $\text{Si}/\text{Al}$  от 0 до 0,25 содержание в растворе полимера  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  заметно снижается (рис. 21).

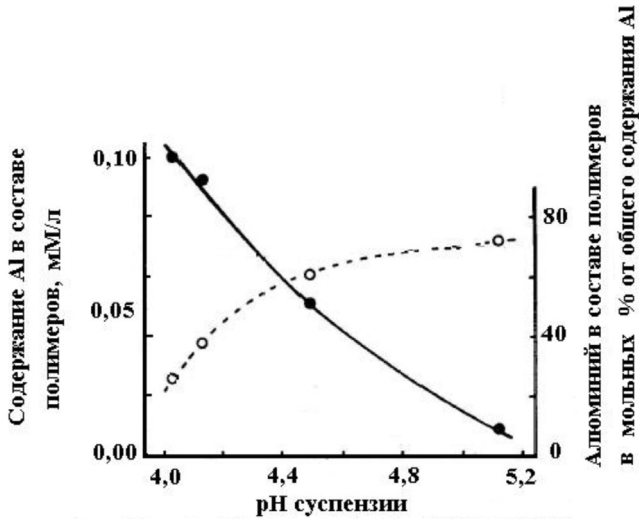


Рис. 20. Содержание Al (●) и доля Al (○) в составе полимерных соединений в жидкой фазе  $\text{CaCl}_2$  суспензии образца из пахотного горизонта иллювиально-железистого подзола в зависимости от pH суспензии (составлено по Vache, Sharp, 1976)

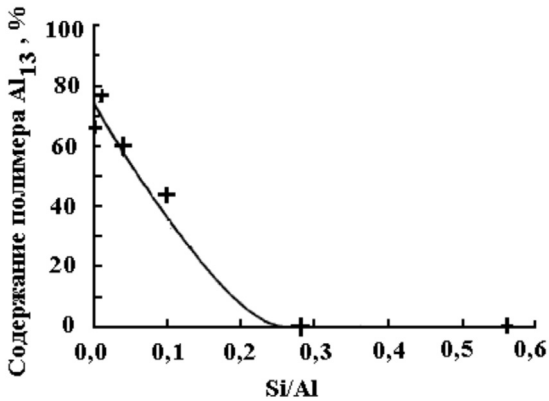


Рис. 21. Содержание частицы  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  в зависимости от мольного отношения Si/Al в растворе (составлено по Heradate et al., 1998)

Таким образом, кремний препятствует образованию частицы  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ , то есть является ингибитором реакции полимеризации алюминия.

Анионы неорганических кислот конкурируют с ОН-ионом при образовании комплекса с алюминием. В этом случае схема полимеризации, приведенная выше, нарушается. Сначала в растворе образуются полимерные соединения алюминия, в которых с алюминием координированы не только ОН- группы, но и анионы неорганических кислот. Эти полимерные соединения с течением времени выпадают в осадок в виде основных солей алюминия. По мере снижения содержания анионов неорганических кислот в жидкой фазе с течением времени полимеризация алюминия продолжается уже без значительного участия этих анионов, а в выпавших осадках наряду с основными солями алюминия диагностируется и гидроксид алюминия. Чем меньше радиус аниона, проще его конфигурация, тем в большей степени происходит замещение ОН-групп анионом. Показано, что способность анионов замещать ОН-группы в координационной сфере алюминия уменьшается в ряду  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . Поэтому, полимеризация комплексов алюминия из раствора  $\text{AlCl}_3$  приводит к образованию осадка примерного состава  $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}\text{Cl}_{0,5} \times n \text{H}_2\text{O}$ , а не гидроксида алюминия. Нитрат-ион в меньшей степени препятствует образованию полимеров гиббситоподобной структуры в растворе и об-

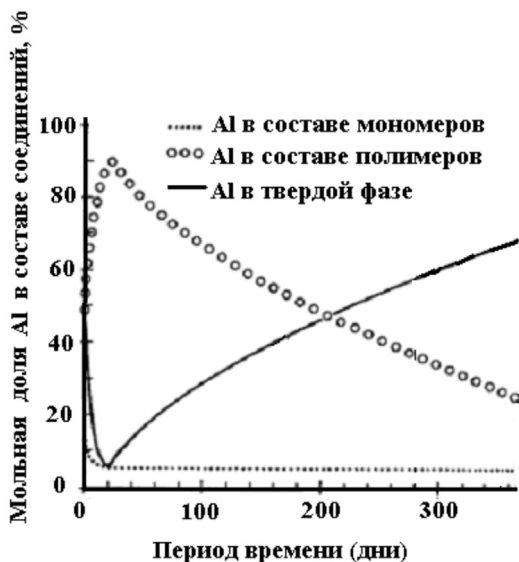


Рис. 22. Al в составе твердой и жидкой фаз при старении частично нейтрализованного раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (составлено по Ross, Turner; 1971)

разованию гиббсита в твердой фазе. На рис. 22 показано изменение состава раствора нитрата алюминия с течением времени.

Из рисунка видно, что за относительно короткий срок (около 20 суток) содержание в растворе мономеров алюминия снизилось и оставалось практически постоянным в течение всего эксперимента. Содержание полимеров алюминия, напротив, резко возросло к 20-му дню эксперимента. Полимеризация при дальнейшем старении раствора привела к образованию осадка гидроксинитрата алюминия, а на 280 день в составе твердой фазы наряду с  $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}(\text{NO}_3)_{0,5} \times n \text{H}_2\text{O}$  был обнаружен гиббсит.

Анионы низкомолекулярных органических кислот занимают место ОН-группы в координационной сфере алюминия и тем самым препятствуют его полимеризации и последующему осаждению из раствора. Степень подавления полимеризации алюминия в растворе и возможность осаждения его в виде окристаллизованного гидроксида алюминия определяются размером аниона органической кислоты и его способностью к комплексообразованию, возрастает в ряду фталевая = сукциновая < глутаминовая < аспарагиновая < щавелевая < салициловая < малеиновая < таниновая < лимонная.

Также как и низкомолекулярные кислоты, фульвокислоты ингибируют полимеризацию алюминия и препятствуют выпадению в осадок хорошо окристаллизованного гидроксида алюминия.

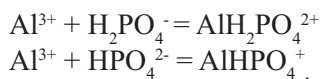
### 3.3.2.3. Комплексы алюминия с фосфатами, сульфатами и фторидами

Гидратированный алюминий образует с неорганическими анионами комплексные ионы. Если между алюминием и лигандом находится молекула воды, то такой комплекс называют внешнесферным, например  $[\text{Al}(\text{OH}_2\text{OH}_2\text{L})]^{2+}$ . Если лиганд (анион) связан с алюминием без участия молекулы воды, такой комплекс называют внутрисферным, например  $[\text{AlL}]^{2+}$ . Разделение комплексов на внешне- и внутрисферные определяется типом химических связей. Во внешнесферных комплексах доминируют кулоновские взаимодействия, а во внутрисферных комплексах преобладают ковалентные связи.

#### *Фосфаты Al*

Алюминий образует в растворе комплексы с фосфат-ионами. Поскольку фосфаты алюминия труднорастворимы, то концентрация

комплексов алюминия с фосфатами в почвенных растворах мала, и сведения о них ограничены. Образование комплексов алюминия с фосфатами можно описать реакциями:



константы которых по различным источникам оцениваются как  $\lg K \approx 3$  и  $\lg K \approx 7$  при  $I = 0,1$  и  $t = 18^\circ\text{C}$ , соответственно.

Фосфат-ион может быть координирован с двумя ионами алюминия, образуя таким образом монодентатный полиядерный комплекс (рис. 23).

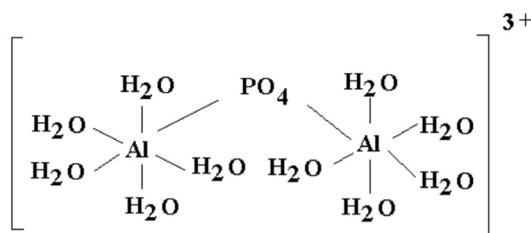
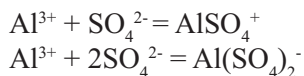


Рис. 23. Структура полиядерного монодентатного комплекса алюминия с фосфат-ионами

Растворимость такого комплекса низкая, он полимеризуется и выпадает из раствора.

#### *Сульфаты Al*

Комплексы алюминия с сульфат-ионом изучены более подробно, чем комплексы с фосфат-ионами. В почвенных растворах и водах комплексы алюминия с сульфат-ионом могут образовываться в результате реакций:

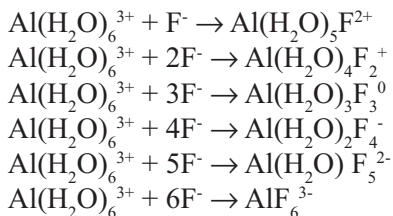


Значения  $\lg \beta$  этих реакций по данным различных авторов лежат в пределах  $3,01-3,89$  и  $5,0 \pm 0,5$  ( $I = 0$  и  $t = 25^\circ\text{C}$ ) соответственно.

#### *Фториды Al*

Благодаря высокой электроотрицательности и величине ионного радиуса, сопоставимой с ионным радиусом гидроксила,  $\text{F}^-$  образует очень прочные внутрисферные монодентатные моноядерные комплексы с алюминием. Эти комплексы можно разделить на две группы.

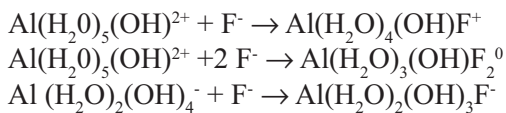
К первой группе относятся комплексы, в которых координационная сфера алюминия состоит из F и H<sub>2</sub>O. Они образуются в результате реакций:



Для первых трех реакций в литературе приводятся константы, lgβ которых при 25 °С и I = 0 равны 7,0 ± 0,1 , 12,7 ± 0,2 , 16,8 ± 0,3 соответственно. Значения констант образования для остальных комплексов приводятся реже и требуют уточнения.

Чем большее число ионов F<sup>-</sup> находится в координационной сфере алюминия, тем прочнее комплекс.

Вторую группу составляют комплексы, в которых координационная сфера алюминия состоит из F , OH и H<sub>2</sub>O. Считается, что эти комплексы существуют в растворе достаточно короткое время, исчисляемое минутами, поэтому их присутствием можно пренебречь. Вместе с тем, показано, что при снижении pH раствора до 3,5 и при температуре ниже 15 °С время существования таких комплексов в растворе увеличивается до нескольких часов, поэтому их роль в комплексообразовании алюминия может быть существенной. Образование комплексов можно описать уравнениями реакций:



Значения lg K для этих реакций при 25 °С и I = 0,1 м/л составляют по различным источникам 6,13; 10,36 и -3,73 соответственно.

### 3.3.3. Алюмоорганические соединения в растворе

Присутствие органического вещества в почвенном растворе повышает растворимость алюмосодержащих соединений твердой фазы почвы и,



благодаря устойчивости растворенных алюмоорганических комплексов, способствует миграции алюминия в почвенном профиле и в ландшафте.

Алюминий образует комплексные соединения преимущественно с содержащими кислород карбоксильными и фенольными группами органических соединений. С азот-содержащими группами алюминий взаимодействует слабо.

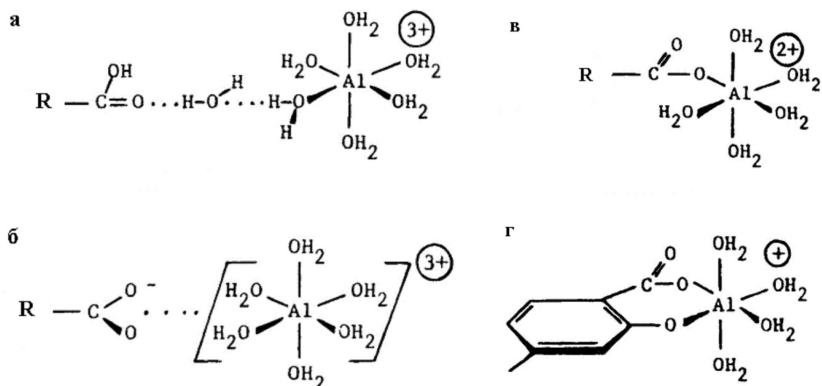


Рис. 24. Возможные способы взаимодействий алюминия с органическими лигандами (составлено по Vance et al., 1996)

Комплексные соединения алюминия с органическими лигандами образуются за счет кулоновских взаимодействий с участием (рис. 24 а) и без участия молекулы воды (рис. 24 б), за счет координационных связей с одной функциональной группой (рис. 24 в) или с двумя (хелаты) (рис. 24 г) :

Координационная связь между алюминием и кислородом возникает за счет неподеленной пары электронов кислорода и свободных орбиталей атома алюминия. Комплексы, образованные с помощью координационных связей, характеризуются большей прочностью, чем комплексы, в которых преобладают электростатические взаимодей-

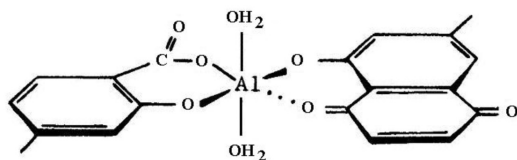


Рис. 25. Взаимодействие алюминия с двумя молекулами гуминовой или фульвокислоты (Vance et al. (1996)

ствия, поэтому реакционные места в структурах (рис. 24 в и г) наиболее селективны к алюминию.

Алюминий также может образовывать комплекс с двумя молекулами гумусовых кислот, являясь таким образом связующим звеном между двумя и более молекулами гумусовых кислот (рис. 25).

### 3.3.3.1. Комплексы алюминия с анионами низкомолекулярных органических кислот

Низкомолекулярные органические кислоты играют важную роль в почвенной химии алюминия. Они способствуют растворению алюмосодержащих минералов и образуют с Al устойчивые растворимые комплексы, что способствует удержанию алюминия в почвенном растворе и обеспечивает его транспорт в ландшафте, в том числе и в поверхностных водах.

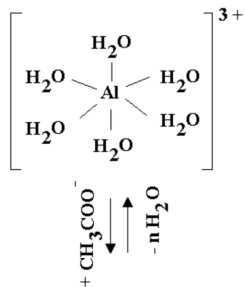
В почвенных растворах и водах обнаружено несколько десятков низкомолекулярных органических кислот, состав которых сильно варьирует в пространстве и во времени, а концентрации лежат в диапазоне от единиц до 1000 мкМ.

В растворах почв гумидных ландшафтов (подзолистые почвы, подзолисто-глеевые почвы, иллювиально-железистые подзолы и др.) значения pH варьируют в диапазоне ~ 4–6. Большая часть низкомолекулярных органических кислот в зависимости от констант ионизации находится в частично диссоциированной форме, что делает возможным образование комплексов алюминия с анионами органических кислот. Общий принцип образования таких комплексов заключается в замене молекулы воды в координационной сфере алюминия на органический лиганд. В этих комплексах центральным атомом является алюминий, а общая формула записывается как  $AlL_n$ .

Строение таких комплексов рассмотрим на примере уксусной кислоты. Алюминий может образовывать с анионом уксусной кислоты комплексные соединения как моно- так и би-дентатные, согласно схеме, приведенной на рисунке 26.

В водном растворе комплексы алюминия с ацетат-ионом существуют в форме моно- и би-дентатных комплексов.

Щавелевая кислота может образовывать с алюминием еще большее число комплексов, чем уксусная. Специально проведенные расчеты показывают, что наиболее вероятная форма нахождения в водном раство-



Монодентатные комплексы

Полидентатные комплексы

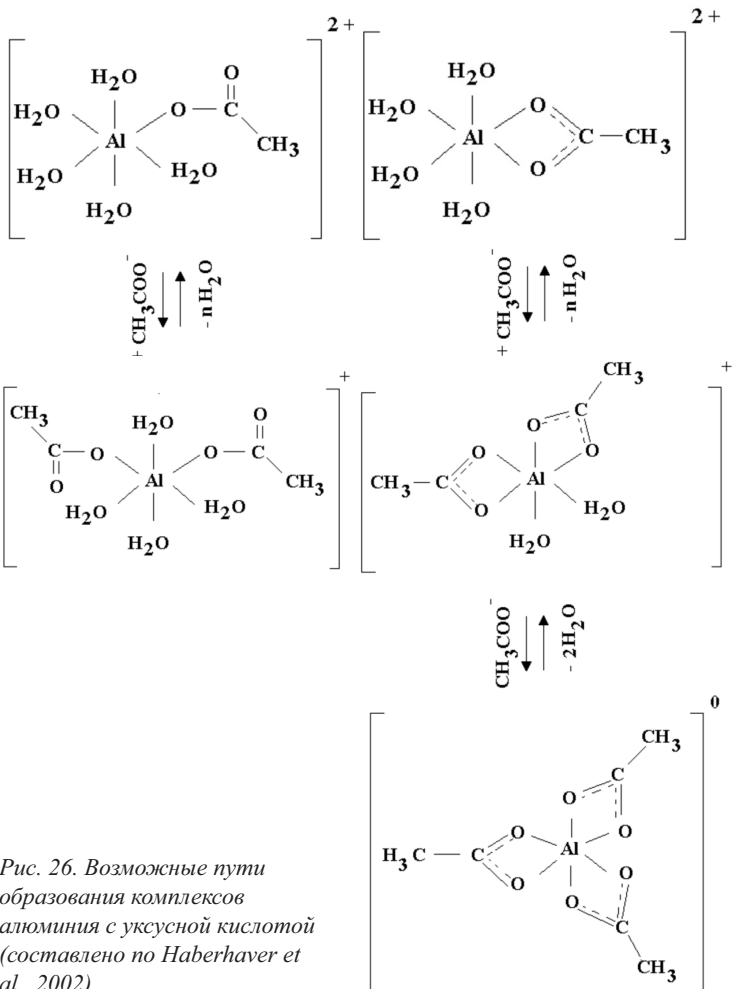


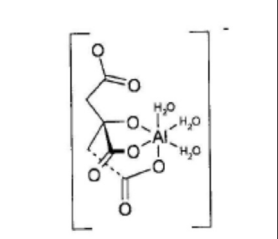

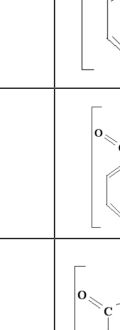
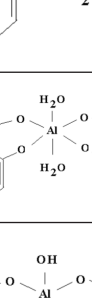
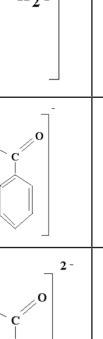
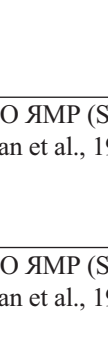
Рис. 26. Возможные пути образования комплексов алюминия с уксусной кислотой (составлено по Haberhaver et al., 2002)

ре таких комплексов – бидентатные комплексы. В таблице 9 показаны возможные структуры комплексов алюминия с оксалат-ином, которые были экспериментально определены хроматографическими методами,  $^{27}\text{Al}$  ЯМР и  $^{17}\text{O}$  ЯМР – спектроскопии. При мольном соотношении  $\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Al} \leq 1$  в водном растворе существует преимущественно комплекс  $\text{AlOx}^+$ , а доля комплекса  $\text{Al}(\text{Ox})_2^-$  незначительна.

Таблица 9

*Возможные структурные формулы алюмоорганических соединений и константы образования некоторых комплексов*

Формула	Lg $\beta$	Условия определения константы	Возможная структурная формула комплекса	Метод идентификации комплекса (источник)
$\text{AlOx}^+$	6,1	I = 1,0 м/л, $(\text{ClO}_4^-)$ , 25 °C		$^{17}\text{O}$ ЯМР (Phillips et al., 1997); $^{27}\text{Al}$ ЯМР (Kerven et al., 1995)
$\text{Al}(\text{Ox})_2^-$	11,1	I = 1,0 м/л, $(\text{ClO}_4^-)$ , 25 °C		$^{27}\text{Al}$ ЯМР (Kerven et al., 1995)
$\text{Al}(\text{Ox})_3^{3-}$	15,1	I = 1,0 м/л, $(\text{ClO}_4^-)$ , 25 °C		$^{27}\text{Al}$ ЯМР (Kerven et al., 1995)
$\text{AlCit}^0$	7,8	-		$^{27}\text{Al}$ ЯМР (Kerven et al., 1995); хроматография (Borrmann, Seubert, 1999)

$\text{AlCit}^-$	-	-		хроматография (Borrmann, Seubert, 1999)
$\text{Al}(\text{Cit})_2^{3-}$	8,7	-		$^{27}\text{Al}$ ЯМР (Kerven et al., 1995); хроматография (Borrmann, Seubert, 1999)
$\text{AlSal}^+$	-	-		$^{17}\text{O}$ ЯМР (Sullivan et al., 1999)
$\text{Al}(\text{Sal})_2^-$	-	-		$^{17}\text{O}$ ЯМР (Sullivan et al., 1999)
$\text{Al}(\text{OH})\text{Sal}_2^{2-}$	-	-		$^{17}\text{O}$ ЯМР (Sullivan et al., 1999)
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Sal}_2^{3-}$	-	-		$^{17}\text{O}$ ЯМР (Sullivan et al., 1999)

Лимонная кислота ( $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) содержит три карбоксильные и одну гидроксильную группы, и ее анион может

образовывать с алюминием моно-, би- и тридентатные комплексы. Специальными исследованиями синтетических растворов показано, что алюминий образует с цитрат-ионом в основном анионные комплексы, состав и относительное содержание которых зависят от величины рН и мольного соотношения Al:Cit в растворе. Показано (Borrmann, Seubert, 1999), что при мольном отношении Al:Cit, равном 1:1, и рН 3 в растворе существует преимущественно комплекс  $AlCit^0$ . При повышении рН раствора до 4 доля  $AlCit^0$  снижается, и в растворе преобладает комплексный ион  $AlCit^-$ . Дальнейшее повышение рН раствора приводит к тому, что в растворе образуется только ион  $AlCit^-$  (табл. 10).

Таблица 10

*Относительное содержание комплексов алюминия с анионом лимонной кислоты при различных значениях рН и мольном соотношении Al:Cit в растворе с  $I \gg 0,006$  м/л (составлено по данным Borrmann, Seubert, 1999)*

Al:Cit	рН	$AlCit^0$	$AlCit^-$	$Al(Cit)_2^{3-}$
1 : 1	3	+++	0	0
	4	+	++	0
	5	0	+++	0
1 : 2	3	+++	0	0
	4	0	+	++
	5	0	0	+++

0 – комплекс не найден, + – мало, ++ – средне, +++ – много

При избытке аниона лимонной кислоты в растворе по отношению к алюминию в диапазоне значений рН от 4 до 5 в растворе существуют только комплексные ионы  $AlCit^-$  и  $Al(Cit)_2^{3-}$ .

Еще более сложный лиганд – анион салициловой кислоты. Некоторые комплексы алюминия с анионом этой кислоты представлены в таблице 11.

Таким образом, образование тех или иных комплексов алюминия с низкомолекулярными кислотами и их устойчивость в растворе определяются, прежде всего, видом аниона, типом взаимодействия (моно-, би- или тридентатное), величиной рН раствора и мольным отношением Al и аниона кислоты в растворе. При прочих равных условиях, чем выше соотношение лиганд/Al в комплексном ионе, тем он более устойчив (табл. 11).

Таблица 11

Константы устойчивости комплексов  $Al^{3+}$   
с органическими лигандами (составлено по Vance et al., 1996)

Лиганд	Лиганд/Al	$\lg \beta$
Формиат	1	1,36 (1,0) *
Ацетат	1	1,51 (1,0)
	2	3,76 (0,3)
Пропионат	1	1,69 (1,0)
Фталат	1	3,18 (0,1)
	2	6,32 (0,1)
Оксалат	1	6,10 (1,0)
	2	11,09 (1,0)
	3	15,12 (1,0)
Цитрат	1	8,32 (0,25)
Салицилат	1	12,9 (0,1)
	2	23,2 (0,1)
	3	29,8 (0,1)

\* величина I в м/л, при которой определялась константа

Несоответствие некоторых констант в таблицах 9 и 11 связано с различными условиями и методами их определения.

### 3.3.3.2. Комплексы алюминия с гуминовыми и фульвокислотами

В отличие от комплексов алюминия с низкомолекулярными кислотами, в которых алюминий является центральным ионом, для высокомолекулярных соединений (гуминовых и фульвокислот) центральной группой принято считать органическую молекулу, с которой взаимодействуют несколько ионов алюминия. В общем виде формула таких комплексов записывается как  $Al_xL$ .

Как уже указывалось выше, взаимодействие алюминия с гумусовыми кислотами происходит главным образом с участием карбоксильных и фенольных групп. Возможность образования комплексов алюминия с гумусовыми кислотами определяется величиной pH, ионной силой раствора, степенью насыщенности органического вещества алюминием. С одной стороны, гумусовые кислоты являются слабыми полиэлектролитами, и поэтому существует определенный диапазон значений pH, при котором

водород функциональных групп может диссоциировать, создавая возможность взаимодействия отрицательно заряженной функциональной группы с аквагидроксикомплексом алюминия. С другой стороны, число функциональных групп, которые потенциально могут образовывать комплексы с алюминием, зависит от конфигурационных и конформационных изменений в молекулах гумусовых кислот, которые происходят при изменении рН и ионной силы раствора. Такие изменения могут привести к тому, что часть функциональных групп, способных к ионизации при данном значении рН, оказывается внутри молекулы, не может диссоциировать и становится недоступной для аквагидроксикомплексов алюминия.

Поскольку гуминовые и фульвокислоты гетерогенны и полифункциональны по своей природе, устойчивость их комплексных соединений с алюминием обычно определяется условными или кажущимися константами образования (устойчивости). При определении этих констант предполагают, что образуются комплексы с соотношением  $Al:лиганд = 1:1$ . Как было показано выше, существование комплекса алюминия с двумя молекулами высокомолекулярной органической кислоты возможно, но такие соединения в настоящее время практически не изучены, и поэтому в дальнейшем не обсуждаются.

#### Устойчивость комплексов алюминия с гумусовыми кислотами.

Константы устойчивости алюмоорганического комплекса являются функцией рН, ионной силы раствора, соотношения концентрации алюминия и лиганда в растворе.

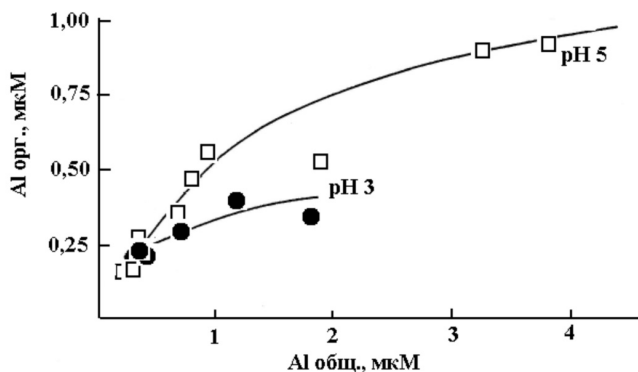


Рис. 27. Содержание Al в составе гуминовой кислоты ( $Al_{орг.}$ ) при значениях рН раствора 3 и 5 в зависимости от общей концентрации Al в растворе (составлено по Pott et al., 1988)



При увеличении рН раствора в определенном диапазоне, в котором не происходит конфигурационных и конформационных изменений молекул гумусовых кислот, доля алюминия, связанного с органическим веществом, растет за счет увеличения числа функциональных групп, находящихся в диссоциированном состоянии (рис. 27).

При характеристике природных вод и почвенных растворов часто пользуются соотношением  $(C_{\text{орг.}}, \text{г}) / (Al, \text{мкМ})$ . Чем ниже это соотношение, тем больше алюминия связывается в комплексы с органическими лигандами при прочих равных условия (рН, ионная сила раствора). Вместе с тем, устойчивость этих комплексов при одинаковом содержании  $C_{\text{орг.}}$  в растворе повышается при снижении концентрации общего алюминия, так как при малых концентрациях в растворе алюминий занимает самые селективные к нему позиции на функциональных группах. При увеличении концентрации алюминия в растворе, комплексы образуются при участии менее селективных к алюминию позиций на органическом веществе (см.: табл. 13, опыт. Hargrove, Thomas, 1982).

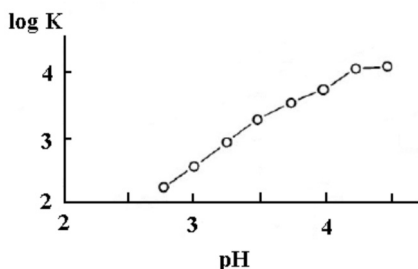


Рис. 28. Зависимость  $\log K$  образования комплексов Al с органическим веществом (перегноем) от рН равновесного  $0,004 \text{ M AlCl}_3$  (составлено по Hargrove and Thomas, 1982)

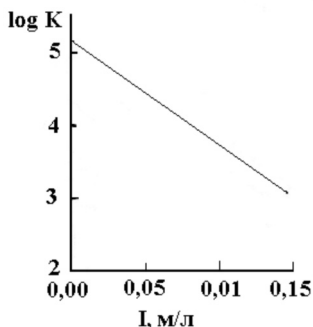


Рис. 29. Зависимость константы устойчивости комплекса Al с фульвокислотой от ионной силы раствора с рН 3 (составлено по Schnitzer, Hansen, 1970)

При одинаковой ионной силе с увеличением рН возрастает и количество депротонированных функциональных групп, потенциально доступных для алюминия, и, в определенном диапазоне рН, – условная константа устойчивости комплекса алюминия с ГК и ФК возрастает (рис. 28).

Устойчивость комплекса возрастает до тех пор, пока процессы гидролиза аквагидрокомплексов алюминия, связанных с органическим веществом, при определенном значении рН не приведут к ослаблению связи алюминия с органическим анионом (рис. 28).

При равных значениях рН с ростом ионной силы раствора устойчивость алюмоорганических комплексов снижается, что отчасти может быть связано с конфигурационными конформационными изменениями в молекулах органических кислот (рис. 29).

В литературе существуют сведения, что при одинаковых значениях рН различные по молекулярным массам фракции высокомолекулярных кислот образуют с алюминием комплексы разной устойчивости (табл. 12).

Таблица 12

*Средние значения констант устойчивости комплексов алюминия с почвенной ФК при рН 3,5 (Lakshman 1996)*

Фракция ФК	Log K
< 500 D	4,6
500–1000 D	4,2
1000–10000 D	5,1

Таким образом, устойчивость комплексов алюминия со специфическими органическими веществами почвы в растворе зависит от величины рН, ионной силы раствора, соотношения металл/лиганд в растворе, состава и молекулярно-массового распределения органических кислот.

Указанные выше зависимости следует рассматривать как самые общие закономерности, которые часто нарушаются при определенном сочетании факторов, контролирующих устойчивость алюмоорганических комплексов в растворе.

В таблице 13 приведены константы устойчивости специфических органических кислот с алюминием, полученные разными методами и в разных условиях.

Таблица 13

*Константы устойчивости комплексов алюминия с гуминовыми и фульвокислотами для 1:1 комплексов*

Образец	Метод	Условия проведения эксперимента	I, M	рН	Log $\beta$	Источник
Препарат ГК	Ионно-обменные равновесия	$\mu\text{M Al} / 1 \text{ мг } C_{\text{орг.}}$ в растворе = 0,33–0,79	-	3–5	6,8	Potts D.B. et al., 1985

Образец	Метод	Условия проведения эксперимента	I, М	pH	Log $\beta$	Источник
ФК	Ионно-обменные равновесия	ФК/Al 1:1	0,1	1,70	3,7	Schnitzer M., Hansen E., 1970
ФК	-	-	-	3,0 3,5 4,0	4,9 5,0 5,2	Lakshman et al., 1996
Перегной в Н-форме	титрование	1 г перегноя + 0,004 М AlCl <sub>3</sub> , фоновый электролит 0,1 М KCl		2,75 3,5 4,5	2,21 3,18 3,90	Hargrove, Thomas, 1982
		1 г перегноя + 0,01 М AlCl <sub>3</sub> , фоновый электролит 0,1 М KCl		2,75 3,5 4,5	1,78 2,54 3,80	

Достаточно сложные и не всегда прогнозируемые зависимости констант устойчивости комплексов алюминия с гуминовыми и фульво-кислотами от рассмотренных выше факторов создают трудности при их использовании в различных математических моделях для расчетов количества алюминия, связанного с органическим веществом.

**Растворимость комплексов алюминия с гуминовыми кислотами.** Состав и концентрация комплексов алюминия с высокомолекулярными органическими кислотами в растворе определяется их растворимостью, которая зависит от величины pH и ионной силы раствора, степени насыщенности гумусовых кислот алюминием и других факторов. Vance et al. (1996) выделяют нижеследующие факторы, которые определяют растворимость алюмоорганических комплексов.

1. За счет реакции гидролиза алюминия может происходить протонирование функциональных групп и уменьшение отрицательного заряда гумусовых кислот, находящихся в растворе, вследствие чего молекула становится более гидрофобной.

2. Снижение заряда растворенного органического вещества, которое имеет место в результате реакции комплексообразования алюминия с депротонированными функциональными группами, может приводить к «свертыванию» вытянутых молекул гумусовых кислот,

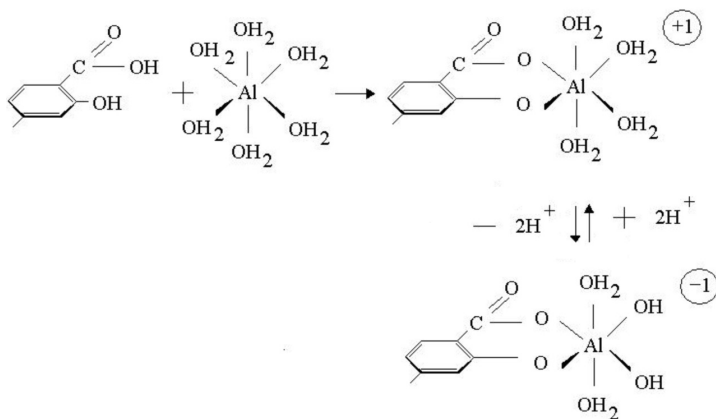


Рис. 30. Схематическое изображение реакции взаимодействия алюминия с фрагментом гумусовой кислоты (составлено по Vance, 1996)

тем самым снижая их растворимость. При дальнейшем повышении рН такой комплекс может снова стать растворимым, так происходит депротонирование молекул воды в координационной сфере алюминия, и алюмогумусовый комплекс становится отрицательно заряженным (рис. 30).

Растворение происходит до тех пор, пока не начнется образование полимерных структур с участием гидроксокомплексов алюминия, связанных с молекулами гуминовых и фульвокислот, и их осаждение из раствора.

3. При высоких значениях рН происходит депротонирование аквакомплекса алюминия в составе алюмоорганических комплексов, что способствует полимеризации алюмоорганического комплекса с возможным последующим осаждением из раствора.

4. Присоединение через ион алюминия молекул гуминовых кислот к поверхности частиц глинистых минералов и оксидов или полимеров алюминия снижает растворимость комплексов Al со специфическими органическими кислотами.

Как было сказано выше, растворимость комплексов алюминия с высокомолекулярными гумусовыми кислотами зависит от сочетания многих факторов. Исследования показали, что коагуляция гумусовых веществ в присутствии алюминия в природных системах может происходить в интервале рН 4–7.

В заключение подчеркнем, что растворимость и устойчивость алюмоорганических соединений – два свойства, которые наряду с другими факторами определяют возможность перераспределения органического вещества в профиле почв. Во многих почвах гумидных ландшафтов значительная часть органического вещества перемещается в профиле в составе устойчивых растворимых алюмоорганических комплексов. По мере насыщения органического вещества алюминием, как было показано выше, происходит коагуляция алюмоорганических комплексов. Низкая растворимость таких соединений препятствует выносу органического вещества.

### 3.3.4. Принципы методов определения соединений алюминия в растворе

Определение концентрации алюминия в составе различных соединений в почвенных растворах и в природных водах осложняется тем, что в этих средах алюминий содержится в малых концентрациях. Поэтому, для определения концентрации алюминия в большинстве природных вод необходимо использовать аналитическую технику с пределом обнаружения 10 мкг/дм<sup>3</sup> или меньше (Bloom, Erich, 1996).

Для определения концентрации алюминия в природных водах используют методы ICP-MS и ICP-AES, атомно-абсорбционной спектрометрии (AAS), спектрофотометрии, жидкостной хроматографии, потенциометрического титрования фтор-селективным электродом, активационный анализ и др.

**Общее содержание алюминия.** При определении общего содержания алюминия в растворах следует учитывать влияние на конечный результат особенностей отбора и подготовки проб к анализу.

Как уже было сказано выше, алюминий в природных водах содержится в небольших концентрациях. Поэтому, во избежание загрязнения образца, обор проб рекомендуется проводить в тефлоновую посуду, либо в пластиковую, тщательно промытую кислотой или ЭДТА.

Отбор почвенных растворов методом вакуумной фильтрации приводит к некоторой дегазации образца. Снижение парциального давления CO<sub>2</sub> в пробе, особенно при pH исходного раствора > 4,9, приводит к существенному повышению pH, что может вызвать осаждение алюминия на коллоидных частицах раствора в форме Al(OH)<sub>3</sub>.

Старение образца приводит к изменению состава раствора, поэтому анализ природных вод рекомендовано проводить в свежих образцах.

Как правило, отобранные природные воды перед анализом фильтруют. Это делается для того, чтобы избежать артефактов, связанных с влиянием взвешенных и коллоидных частиц на определение при использовании некоторых методов анализа. Таким образом, фильтрование образцов – вынужденная мера. На практике, под общим содержанием алюминия в растворе понимают его суммарное содержание не только во всех истинно растворенных формах (частицы с относительной молекулярной массой  $< 1000$  Da и диаметром менее 1 нм), но и в составе коллоидных частиц и полимеров. Коллоидные частицы и полимеры могут иметь диаметр частиц от 1 до 100 нм. Фильтрование природных вод обычно проводят через фильтры с размером пор от 0,1 до 0,45 мкм. Таким образом, алюминий в пробе может быть не доопределён. Величина ошибки определения содержания алюминия в природных водах, связанная с фильтрованием, зависит от состава вод. По некоторым данным (Kennedy et al., 1974) фильтрование воды через фильтры с размером пор 0,1 мкм, в отличие от фильтров 0,45 мкм, приводит к значительному снижению содержания алюминия в ней. Установлено, что в почвенных растворах из подзолистых суглинистых почв и торфянисто-подзолисто-глеватых 90–95 % алюминия находится в составе частиц диаметром  $< 0,15$  мкм и фильтрование через фильтры с диаметром пор  $\geq 0,15$  мкм не приводит к существенным ошибкам определения концентрации алюминия в исследованных почвенных растворах (Толпешта, Соколова, 2009; 2011).

Алюминий, входящий в состав коллоидных частиц, прошедших через мембранный фильтр, полностью определяется только активационным анализом. Суть метода нейтронной активации состоит в том, что алюминий в составе любых соединений, в том числе и коллоидных частиц, активируется нейтронами. Активность образовавшихся радиоактивных изотопов алюминия измеряется специальной аппаратурой. Количественный анализ основан на том, что активность радиоактивного изотопа после облучения образца пропорциональна числу ядер исходного изотопа, участвовавшего в ядерной реакции. Этот метод обладает хорошей чувствительностью и может использоваться для определения алюминия в природных водах, содержащих 0,2 и более мкг алюминия в 1 дм<sup>3</sup> (Salbu et al., 1975, цит. по Bloom, Erich, 1996).

Методами ICP и особенно AAS алюминий коллоидных частиц можно определить лишь частично. Спектрофотометрические методы также не

дают хороших результатов при анализе растворов без их предварительной подготовки. Поэтому общее содержание алюминия методами ИСР, ААС и спектрофотометрией проводят после подкисления растворов до pH 1–2 концентрированной азотной или соляной кислотами. При такой обработке растворов практически весь алюминий, содержащейся в составе коллоидов, переходит в истинно растворенную форму.

**Определение алюминия в составе различных соединений.** Идентификацию различных соединений алюминия в растворе можно провести: методами, основанными на скорости реакции комплексообразования алюминия с различными комплексообразующими агентами; с применением фтор-селективного электрода; разделением на ионообменных смолах.

**Методами, основанными на скорости реакции комплексообразования** с органическими лигандами, соединения алюминия в растворе разделяют на группы:

мономерные аквагидроксикомплексы алюминия;

полимерные аквагидроксикомплексы и алюмоорганические комплексы.

В качестве комплексообразователей используют 8-гидроксихинолин, феррон, пирокатехолвиолет. Алюминий образует с 8-оксихинолином внутрикомплексное соединение  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$  (рис. 31), которое плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется в хлороформе или в метилизобутилкетоне, что позволяет провести экстракцию незаряженного 8-оксихинолината алюминия указанными жидкостями. Раствор 8-хинолината алюминия окрашен в желтый цвет, что используется для спектрофотометрического определения алюминия.

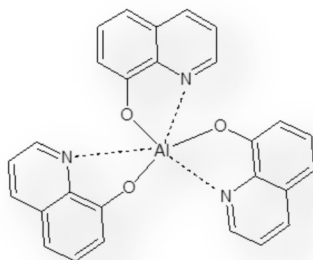


Рис. 31. Структурная формула 8-оксихинолината алюминия

Образованные комплексы экстрагируют из растворов хлороформом при pH 5 (Jaems et al., 1983) или метилизобутилкетонем при pH 8,3 (Barnes, 1975) (рис. 32).

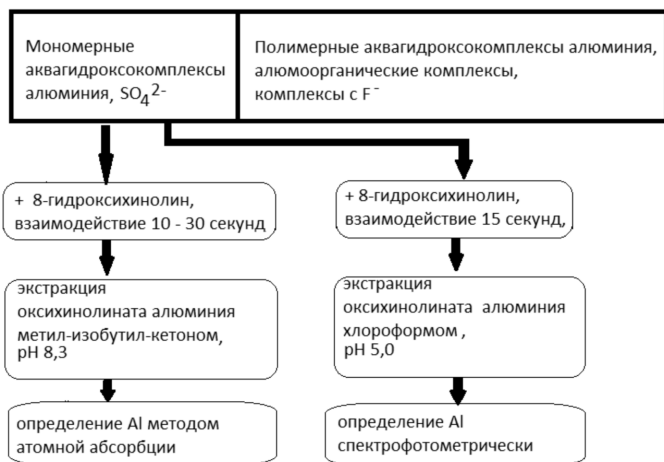


Рис. 32. Принципиальная схема определения алюминия в составе мономерных аквагидрохсокомплексов

Приведенная на рисунке 32 схема определения алюминия в составе мономерных аквагидрохсокомплексов тестировалась разными авторами на природных и искусственно приготовленных растворах, содержащих различные органические и неорганические анионы. Показано, что за 10-30 секунд взаимодействия при pH 5 с 8-оксихинолином в основном реагирует алюминий мономерных аквагидрохсокомплексов, а при pH 8,3 в реакцию вступает дополнительное количество алюминия, которое находится в составе комплексов с цитратом, оксалатом, фульво- и гуминовыми кислотами. Поэтому для определения алюминия в составе мономерных неорганических соединений целесообразнее использовать раствор 8-оксихинолината с pH 5. По данным некоторых авторов (Kerven et al., 1989, цит. по Blomm, Erich, 1996), в течение 15 секунд взаимодействия при pH 5 комплексы с 8-оксихинолином образуют также алюминий сульфатов и частично алюминий фульватов. Количество алюминия, находящегося в составе сульфатов, можно учесть с помощью термодинамических расчетов.

**Использование фтор-селективного электрода.** В природных водах фториды металлов в основном представлены комплексами с алюминием. Поэтому, для определения содержания алюминия в составе



фторидов можно использовать фтор-селективный электрод. С помощью электрода оценивают активность  $F^-$  («свободный фтор»). Общую концентрацию фтора определяют тем же электродом, но после разрушения комплексов с алюминием. Разрушение фторидов алюминия проводят буферным раствором TISAB. Из полученных таким образом данных с помощью приемов равновесной термодинамики можно рассчитать активность  $Al^{3+}$  (Driskoll, 1984).

**Разделение на ионообменных смолах.** Разделение соединений алюминия в растворах при помощи ионообменных смол можно проводить в статических и в динамических условиях (Hodges, 1987). Сорбция в статических условиях ограничивается размером пор сорбента. Поэтому, подобрав соответствующую смолу можно отделить мономерные аквагидроксикомплексы алюминия от полимерных и алюмоорганических соединений.

На практике наиболее часто проводят разделение соединений алюминия на ионообменных смолах в динамических условиях. Для этого используют сильнокислотные ионообменные смолы, например Amberlite 120 IR и ее модификации (Driskoll, 1984; Vanlout et al., 2007 и др.) или Dowex 50-X8 (Bloom, Erich, 1996). Принцип разделения в динамических условиях основан на скорости взаимодействия алюминия различных соединений с положительным зарядом с ионообменником. Смола набивается в колонку небольшого размера, через которую с определенной скоростью пропускается исследуемый раствор. Подбрав соответствующую скорость, на смоле можно осадить алюминий аква- и мономерных аквагидроксикомплексов, а гидроксополимеры и алюмоорганические соединения перейдут в элюат. Для того чтобы не нарушить состав соединений в исследуемом растворе, смолу в колонке готовят таким образом, чтобы ионная сила и величина pH системы были близки к таковым в исследуемом растворе. Поскольку разделение на ионообменной смоле в динамических условиях основано на кинетике реакции взаимодействия алюминия с ионообменной смолой, то чрезвычайно важно правильно подобрать скорость фильтрации исследуемого раствора через колонку с ионообменной смолой. Если скорость будет слишком мала, то частично на смоле осядет алюминий, входящий в состав алюмоорганических комплексов и(или) гидроксополимеров. Если скорость фильтрации исследуемого раствора через смолу будет слишком высокой, то не весь алюминий аква- и аквагидроксикомплексов не успеет прореагировать со смолой и попадет в элюат. По данным

Дрисколла (Driskoll, 1984) для 9,5 мл смолы Amberlite 120 IR, помещенной в колонку диаметром 1 см оптимальная скорость фильтрации раствора для отделения аква- и аквагидрохсокомплексов алюминия от гидроксополимеров и алюмоорганических соединений лежит в диапазоне значений от 3,7 до 4,2 мл в минуту на 1 мл смолы. Данные получены для воды из ручья с рН 4,32 и содержанием водорастворимого органического углерода 1,2 ммоль/л.

Показано, что на смоле Amberlite также сорбируется алюминий, содержащийся в составе сульфатов  $AlSO_4^+$  (Derome et al., 1998; Srinivasan, Viraraghana, 2003). Некоторые исследователи считают, что алюминий фторидов также может сорбироваться на указанной смоле (Srinivasan, Viraraghana, 2003).

На основе описанных выше методов определения алюминия в составе различных соединений Дрисколлом была составлена общая схема фракционирования соединений алюминия в природных водах (рис. 33).

Кроме описанных выше методов определения фракционного состава соединений алюминия разрабатываются и другие методы: анионная и катионная жидкостная хроматография (Bogtmann, Seubert, 1999),  $^{27}Al$ -ЯМР спектроскопия (Kerven et al., 1995), флюориметрия (Brach-Papa et al., 2002), жидкостная хроматография высокого разрешения Kerven et al., 1995; van Hees et al., 1996; Chen, Liu, 2003), капиллярный электрофорез (Ham et al., 2003).

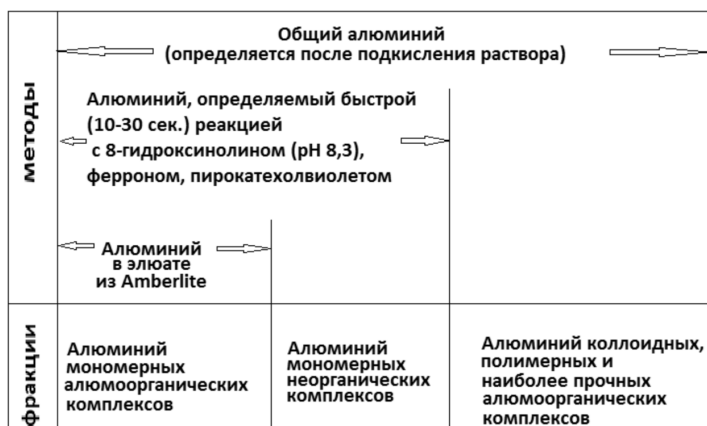


Рис. 33. Схема фракционирования соединений алюминия в природных водах (составлено по Driskoll, 1984)

Так как при старении раствора соединения алюминия могут полимеризоваться, осаждаться и разрушаться, то определение их фракционного состава необходимо проводить в свежих образцах.

Корректное определение фракционного состава соединений алюминия имеет важное экологическое значение, так как не все соединения алюминия являются токсичными для биоты.

### 3.3.5. Токсичность растворенных соединений алюминия

#### 3.3.5.1. Токсичные соединения алюминия и закономерности их образования

Токсичными соединениями в отношении наземной и аквабиоты являются мономерные аква- и аквагидроксикомплексы алюминия  $(Al(H_2O)_6)^{3+}$ ,  $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ ,  $Al(OH)_2(H_2O)_4^+$ . Комплексы алюминия с органическими лигандами, сульфатами, фосфатами и фторидами не токсичны для биоты, так как их относительно большие размеры препятствуют проникновению через клеточную мембрану (Sullivan, 1994; Herrmann, 2001; Jansen et al., 2002б; Sparks, 2003).

Так как гидролиз и полимеризация аквагидроксикомплексов алюминия замедляются при снижении рН, а большинство алюмоорганических комплексов устойчивы в интервале рН 5–6,5, то токсичные соединения алюминия в заметных количествах появляются в почвенных растворах и в поверхностных водах при значениях рН < 5.

#### 3.3.5.2. Токсичные эффекты от воздействия алюминия

Алюминий проявляет токсичность по отношению к широкому классу представителей наземной (высшие и низшие растения, животные) и аквабиоты (водоросли, черви, брюхоногие, двустворчатые, ракообразные, поденки, веснянки, стрекозы, ручейники, комары-дергунцы, мошки, двукрылые).

Влияние токсичных эффектов алюминия на высшие растения выражается в:

изменении условий питания растений (Пухальская, 2005; De Wit et al., 2001a, б; 2010; Eldhuset et al., 2006; Phillips, Yanai, 2004);

угнетении роста и развития растений (De Graaf et al., 1997; Jentschke et al., 2001);

замедлении роста тонких корней (Quist, 1995);

изменении морфологии корней (Hirano, Hijii, 1998; Kieliszewska-Rokicka et al., 1998);

увеличении массы листового опада и процентного содержания вторичных отростков, степени трансформации структуры кроны деревьев (Hruska et al., 2001);

повышении чувствительности растений к засухе (Foy, 1992);

изменениях на геномном уровне (генотоксичность) (Bulanova et al., 2001).

Токсичные соединения алюминия влияют на обеспеченность элементами питания эктомикоризных грибов, что приводит к ухудшению их роста и развития (Sudhakara et al., 2002).

Алюминий оказывает токсичное действие на микробную биомассу почвы и замедляет скорость минерализации органического вещества (Jones et al., 2001).

При повышенных концентрациях токсичных соединений алюминия в почвах снижается численность земляных червей (van Gestel, Hoogerwerf, 2001).

В литературе отмечены негативные последствия, вызванные воздействием токсичных соединений алюминия на аквабиоту:

снижение интенсивности дыхания водных микроорганизмов (Dorea, Clarke, 2008);

ингибирование роста зеленых водорослей (Lindemann, 1990);

ингибирование поступления фосфора в организм водных беспозвоночных и накопление в их организмах алюминия (беспозвоночные являются пищей для водоплавающих, численность которых снижается при повышении в их рационе питания алюминия) (Spadling, 1990);

алюминий накапливается в жабрах рыб и изменяет состав крови рыб, что приводит к тахикардии (Dussault et al., 2001), а повышенные концентрации его токсичных соединений вызывают гибель рыбы (Balduino, Murdoch, 1997).

### 3.3.5.3. Механизмы устойчивости некоторых представителей биоты к токсичному действию алюминия

Живые организмы способны противостоять действию токсичных соединений алюминия. Эта способность определяется рядом внутренних и внешних механизмов.

Наиболее полно изучены механизмы формирования устойчивости к воздействию алюминия у растений, грибов и представителей микробиоты.

Ниже перечислены внешние механизмы устойчивости растений, грибов и микробиоты к воздействию алюминия.

1. Аккумуляция алюминия на клеточных стенках. Алюминий взаимодействует с целлюлозными компонентами клеточной стенки, хотя точные механизмы такого рода взаимодействия пока не ясны. Алюминий накапливается в эпидермисе и других наружных клетках корней (Heim et al., 2000; Jansen et al., 2002 б).

2. Выделение растением комплексообразователей, как органических кислот (Shuman et al., 1991; Heim et al., 2000; Ginting et al., 2004; Phillips, Yanai, 2004; Li et al., 2009;), так и фосфат-иона (Pellet et al., 1997). Слизь, продуцируемая корнями, содержит пектиновые кислоты, которые связывают алюминий (Jansen et al., 2002 б). Эктомикоризные грибы выделяют ферменты, которые участвуют в детоксикации алюминия, осаждавая алюминий на поверхности клеток, и ограничивают транспорт алюминия в клетки корня (Kieliszewska-Rokicka, 1998; Reddy et al., 2002; Sudhakara et al., 2002).

3. Селективная проницаемость плазмемной мембраны. Существует мнение, что клеточная мембрана селективно поглощает алюминий. В растениях-гипераккумуляторах алюминия внутренние клетки мембраны (эндодермис) пропускают  $Al^{3+}$ , а в растениях, чувствительных к алюминию, эти клетки не пропускают алюминий через свою мембрану и соответственно в растение (Jansen et al., 2002 б).

4. Растения создают рН-барьер в ризосфере. Растения могут увеличить рН в ризосфере. Это может происходить, когда из раствора, содержащего  $NO_3^-$  и  $NH_4^+$ , корни преимущественно поглощают нитрат-ион. Вследствие этого рН в ризосфере повышается, алюминий осаждается и не может проникнуть в корень. Кроме того, при повышении рН в результате гидролиза образуются аквагидрохсокомплек-

сы алюминия, которые менее токсичны, чем аквакомплекс алюминия (Jansen et al., 2002 б).

По мнению некоторых авторов, у высших растений существуют внутренние механизмы, определяющие их устойчивость к алюминию. Если алюминий проник в цитоплазму, то в ней он может образовать комплексы с органическими кислотами, протеинами и др. органическими лигандами, синтезируемыми клеткой, и(или) обособливаться в вакуолях. Кроме того, в ответ на присутствие в клетке алюминия повышается активность энзимов, которые снижают его токсичное действие (Jansen et al., 2002 б).

Существует мнение, что устойчивость растений к алюминию заложена на генном уровне. Показано, что разные генотипы растений обладают различной устойчивостью к воздействию алюминия (Пухальская, 2005; Li et al., 2009).

#### 3.3.5.4. Критерии токсичности алюминия

На сегодняшний день пользуются несколькими критериями токсичности алюминия. Наиболее распространенные из них следующие: общая концентрация алюминия в растворе, концентрация мономерных аква- и аквагидроосокомплексов алюминия, соотношение в растворе или в корнях питательных элементов и алюминия, содержание обменного алюминия.

Общая концентрация алюминия, хотя и часто применяется, не может быть надежным критерием, так как при разном составе и величине рН почвенного раствора или поверхностной воды концентрация токсичных соединений будет разной (Pintro et. al., 1999 и др.). Использование общей концентрации алюминия как критерия токсичности оправдано, если известен состав раствора (или диапазон концентраций и величины рН), при котором определяли наличие токсичных эффектов (Hertmann, 2001 и др.).

По мнению некоторых авторов, соотношения  $(Ca+Mg+K)/Al$ ,  $Ca/Al$  или  $Mg/Al$  не могут считаться надежным критерием токсичности алюминия, так как Ca, Mg и K (их недостаток) сами могут лимитировать рост деревьев (Goransson, Eldhuset, 2001; De Wit et al., 2001 б).

Показано, что содержание обменного алюминия также не может быть надежным критерием токсичности, так как при высоком содер-

жании обменного алюминия концентрация его токсичных соединений в почвенном растворе может оказаться низкой (Rehcgigl et al., 1988).

Таким образом, из перечисленных выше критериев наиболее обосновано использование концентрации мономерных аква- и аквагидрокомплексов алюминия, то есть собственно токсичных соединений алюминия.

### 3.3.5.5. Численные значения критериев токсичности алюминия и трудности их определения

На практике в силу разных причин используют все перечисленные выше критерии токсичности алюминия.

Например, при расчете критических нагрузок на экосистему рекомендовано использовать предельно допустимые значения концентрации общего алюминия в поверхностных водах, равные 0,08 мг/л (0,003 ммоль/л), а величину мольного отношения  $Ca/Al - < 5$  (Sverdrup et al., 1990 (цит. по: Кислотные осадки..., 1999)). Для растворов из верхнего 50 см слоя лесных почв токсичными для растений считают мольные отношения  $Ca/Al$  или  $(Ca+Mg+K)/Al < 1$  (Sverdrup, Vries, 1994; цит. по: De Wit et al., 2001a; Hruska et al., 2001).

Как было показано выше, представители биоты обладают разной устойчивостью к токсичному действию алюминия, поэтому численные значения критериев токсичности алюминия определяют и в отношении отдельных представителей наземной и аквабиоты. В таблице 14 приведены численные значения критериев токсичности для ряда представителей биоты.

Определение токсичного действия алюминия в отношении рецепторов, указанных в таблице 14, проводилось в различных условиях (при различных значениях рН и составе растворов, опытах с применением гидропоники и в полевых условиях, присутствии и отсутствии микоризы учитывалось разное время экспозиции и пр.). Такие различия приводят к тому, что диапазон значений используемых критериев может быть довольно широким. Например, величины концентраций общего алюминия 0,2 ммоль/л (5,4 мг/л), которые в опытах с гидропоникой были признаны токсичными для *Norway spruce*, в условиях полевых опытах не давали аналогичных токсичных эффектов (Ginting et al., 2004;

Таблица 14  
 Величины критериев токсичности Al  
 для некоторых представителей биоты

Критерий	Численное значение *	Объект воздействия	Источник
ПДК Al в питьевой воде	0,019 ммоль/л (0,5 мг/л)	Человек	Bulanova et al., 2001
	0,007 ммоль/л (0,2 мг/л)		Reynolds et. al., 1995
Наземная биота			
Концентрация общего алюминия	> 0,1 ммоль/л (≥ 2,7 мг/л)	<i>Arnica montana</i> , <i>Cirsium dissectum</i>	De Graaf et al., 1997
Концентрация общего алюминия	0,05 ммоль/л (1,35 мг/л)	Корни проростков <i>Stylosanthes</i>	Li et al., 2009
Концентрация мономерного неорганического алюминия	0,05–0,08 ммоль/л (1,35–2,16 мг/л)	Проростки <i>Norway spruce</i>	Goodbold, Kettner, 1991 (цит. по: De Wit et al., 2001 б)
Концентрация мономерного неорганического алюминия	0,020 ммоль/л (0,54) мг/л	Усредненная концентрация для корней разных деревьев	Pintro et al., 1999
Ca/Al	< 0,2	Тонкие корни <i>Norway spruce</i>	Jentschke et al., 2001
	< 0,01	Клеточные стенки тонких корней <i>Norway spruce</i>	
Концентрация общего алюминия (AlCl <sub>3</sub> )	316, 359 и >1000 мг Al/кг сухой почвы при pH <sub>KCl</sub> of 3,5, 4,4 и 6,7 соот- ветственно	Земляные черви <i>Eisenia Andrei</i> (показатель LC <sub>50</sub> )	van Gestel, Hoogerwerf, 2001
Аквабиота			
Концентрация общего алюминия	0,004– 0,011 ммоль/л (0,1–0,3 мг/л)	Аквабиота (чер- ви, брюхоногие, двустворчатые, ра- кообразные, поденки, веснянки, стрекозы, ручейники, комары- дергунцы, мошки, двукрылые)	Herrmann, 2001



Критерий	Численное значение *	Объект воздействия	Источник
Концентрация общего алюминия	0,004–0,007 ммоль/л (0,1–0,2 мг/л)	Микробное сообщество в водоеме очистных сооружений	Dorea, Clarke, 2008
Концентрация общего алюминия	0,004 ммоль/л (0,108 мг/л)	Зеленые водоросли <i>Scenedesmus</i> sp. и <i>Chlorella</i> sp.	Lindemann et al., 1990
Концентрация общего алюминия	0,08 ммоль/л (2,16 мг/л)	Форель <i>Oncorhynchus mykiss</i>	Dussault et al., 2001
Концентрация мономерного неорганического алюминия	0,008 ± 0,001 ммоль/л (0,225 ± 0,025 мг/л)	Форель <i>Salvelinus fontinalis</i>	Baldigo, Murdoch, 1997

\* численные значения, взятые из первоисточников, пересчитаны нами в единицы ммоль/л и мг/л

Eldhuset et al., 2006; de Wit et al., 2010). Это произошло потому, что в экспериментах с гидропоникой, как правило, отсутствует микориза, которая, как было показано выше, повышает устойчивость растений к воздействию алюминия.

Еще одна трудность при установлении численных значений критериев токсичности заключается в том, что практически невозможно разделить токсичные эффекты, которые проявляются от воздействия алюминия и протона. Как было показано выше, токсичные соединения алюминия появляются в растворе при низких значениях pH. Кроме того, при таких значениях pH и высоком содержании алюминия нарушается сбалансированность питания растений, что часто и является причиной угнетения их роста (Goransson, Eldhuset, 2001; Kinraide, 2003).

Из вышесказанного следует, что численные значения критериев токсичности алюминия, определенные в лабораторных условиях, могут сильно отличаться от реальных, и они, как правило, сильно занижены для условий функционирования природных экосистем. Поэтому, реально наблюдаемые в почвенных растворах и поверхностных водах концентрации общего алюминия и алюминия неорганических мономеров (иногда превышающие величины, указанные в таблице 14), являются типичными для функционирования природных экосистем.

### 3.4. Растворимость неорганических соединений алюминия

Неорганические соединения алюминия растворяются при воздействии протона, OH- группы, анионов органических и некоторых неорганических кислот.

Механизм растворения неорганических соединений алюминия под влиянием протона заключается в образовании комплекса, формирующегося при протонировании поверхностных OH-групп. Связь этого комплекса с алюминием кристаллической решетки минерала ослабевает, и аквакомплекс или аквагидроксикомплекс алюминия (в зависимости от величины pH раствора) отрывается от поверхности решетки и переходит в раствор (рис. 34).

Аналогичным образом происходит растворение алюмосодержащих неорганических соединений под воздействием фтора и органических лигандов (Bhatti et al., 1998; Sposito, 2004). Анионы фтора и органических кислот заменяют OH- группу или молекулу воды в координационной сфере алюминия путем лигандного обмена. Образование поверхностного комплекса алюминия с F- или органическим лигандом приводит к ослаблению связи алюминия с кристаллической решеткой, и минерал растворяется (рис. 35 и 36).

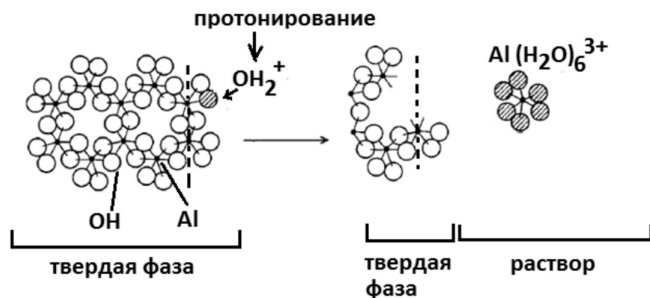


Рис. 34. Растворение гиббсита при протонировании  
(составлено по Sposito, 2004)

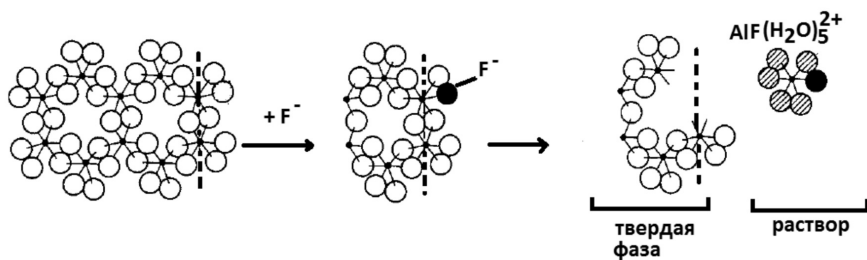


Рис. 35. Растворение гиббсита при воздействии фторид-ионом  
(составлено по Sposito, 2004)

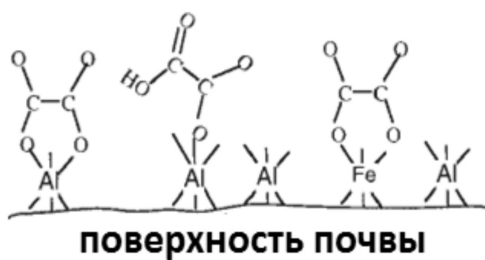


Рис. 36. Образование поверхностных  
внутрисферных комплексов алюминия с оксалат-  
ионом (составлено по Bhatti et al., 1998)

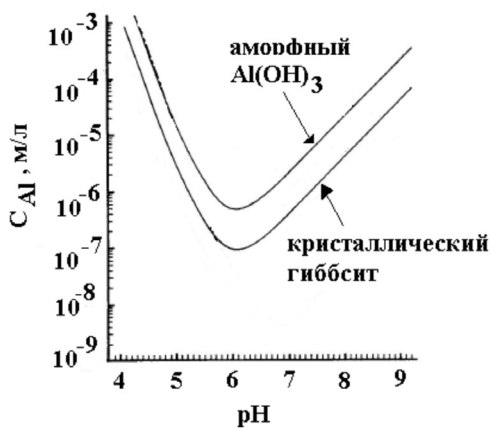


Рис. 37. Зависимость растворимости гиббсита  
и аморфного гидроксида алюминия рН

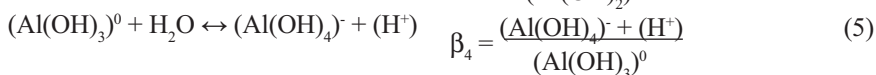
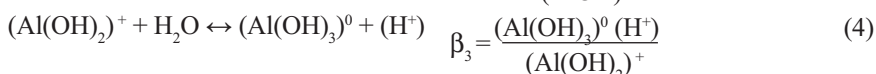
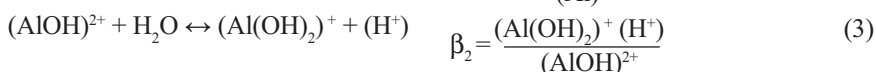
Из вышесказанного следует, что растворимость практически всех неорганических соединений алюминия, в том числе и алюмосиликатов, зависит от pH, возрастая при низких и высоких значения pH раствора и в присутствии в растворе большинства органических лигандов.

На рисунке 37 приведена зависимость концентрации алюминия в растворе, находящемся в равновесии с кристаллическим гиббситом и аморфным гидроксидом алюминия.

Из рисунка видно: при значении pH около 6 растворимость гидроксидов алюминия минимальна, при повышении и понижении значений pH она возрастает.

Растворимость соединений алюминия твердой фазы почвы можно оценивать, используя термодинамические расчеты. Этот подход применим только в том случае, если система «твердая фаза почвы – раствор» находится в состоянии термодинамического равновесия. Один из путей использования равновесной термодинамики для оценки растворимости алюминий-содержащих минералов заключается в оценке зависимости активности  $Al^{3+}$  и (или) других его соединений в растворе от величины pH раствора. Для таких расчетов необходимо знать, в состав каких компонентов раствора входит алюминий и термодинамические параметры реакций, протекающих в растворе.

Приведем пример расчета для водного раствора, находящегося в равновесии с кристаллическим гиббситом  $Al(OH)_3$ . Как было показано выше в разделе 3.2.1., одновременно с процессом растворения гиббсита происходит гидролиз аквакомплексов алюминия. Для упрощения примем, что результатом гидролиза являются только мономерные соединения алюминия, которые образуются в результате реакций (написание формул молекул воды в составе аквагидрокомплексов опущено):



Круглыми скобками в формулах обозначены активности ионов. Зная величину рН раствора и произведение растворимости гиббсита, можно найти величину активности иона  $Al^{3+}$  в растворе, находящемся в равновесии с гиббситом. Для этого прологарифмируем уравнение (1) и выразим активность гидроксила через активность иона водорода:

$$\begin{aligned} \lg(Al^{3+}) + 3\lg(OH^-) &= \lg\Pi P \\ pAl + 3(14 - pH) &= p\Pi P \\ pAl &= 3pH + \text{const } 1, \text{ где const } 1 = p\Pi P - 42 \end{aligned} \quad (6)$$

Используя произведение растворимости гиббсита и константу реакции гидролиза для уравнения (2) можно рассчитать активность мономера  $(AlOH)^{2+}$ :

$$\begin{aligned} (AlOH)^{2+} &= \frac{K_1(Al)^{3+}}{(H^+)} \\ \lg(AlOH)^{2+} &= \lg K_1 + \lg(Al)^{3+} - \lg(H^+) \\ pAlOH^{2+} &= p K_1 + pAl - pH \\ pAlOH^{2+} &= p K_1 + 3pH + p\Pi P - 42 - pH \\ pAlOH^{2+} &= 2pH + \text{const } 2, \text{ где const } 2 = p K_1 + p\Pi P - 42 \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогичным образом рассчитываются активности или их отрицательные логарифмы ( $p_a$ ) остальных ионов:

$$pAlOH^+ = pH + \text{const } 3, \text{ где const } 3 = p K_1 + p \beta_2 + p\Pi P - 42 \quad (8)$$

$$pAl(OH)_3^0 = \text{const } 4, \text{ где const } 4 = p K_1 + p \beta_2 + p \beta_3 + p\Pi P - 42 \quad (9)$$

$$pAl(OH)_4^- = -pH + \text{const } 5, \text{ где const } 5 = p K_1 + p \beta_2 + p \beta_3 + p \beta_4 + p\Pi P - 42 \quad (10)$$

Как видно из формул 6–10, зависимости логарифмов активности различных соединений алюминия от рН в условиях равновесия с гиббситом описываются уравнениями прямых с различными углами наклона. Для зависимости  $pAl$  от рН тангенс угла наклона такой прямой равен 3 (уравнение 6). Свободный член в этом уравнении является термодинамической константой ( $p K$ ) реакции растворения гиббсита. Для комплекса  $AlOH^{2+}$  тангенс угла наклона равен 2. Таким образом, активность каждого из перечисленных соединений алюминия зависит от рН. Активность нейтральной частицы от рН не зависит и постоянна во всем диапазоне рН, как это следует из уравнения (9). Результаты этих расчетов представлены на рис. 38.

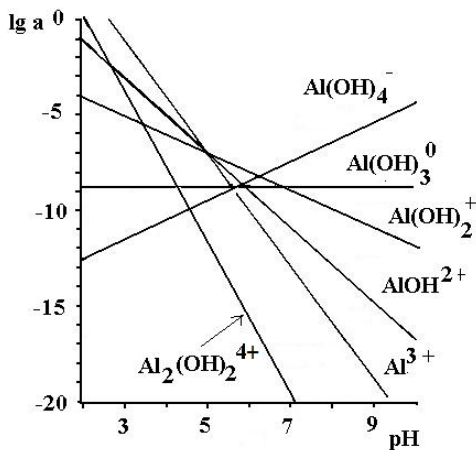


Рис. 38. Зависимость активности гидроксокомплексов алюминия от pH в водном растворе, находящемся в равновесии с гиббситом

Имея величины активностей аквагидроксокомплексов алюминия и зная ионную силу раствора, с помощью коэффициентов активности можно рассчитать концентрацию каждого из аквагидроксокомплексов алюминия при определенном значении pH и определить их долю от общего содержания алюминия (см.: рис. 14 и 19).

Описанный подход широко используется в почвоведении для идентификации соединений алюминия, находящихся в составе твердой фазы почвы. Для этого создаются условия равновесия навески почвы с растворами (вода, растворы солей – в зависимости от целей исследования), имеющими исходно разные значения pH и одинаковые значения ионной силы. В жидкой фазе системы измеряют общую концентрацию алюминия и величину равновесного значения pH. Получив зависимость  $\text{pAl}$  от pH, тангенс угла наклона и величину свободного члена в уравнении прямой, сопоставляют с аналогичными величинами для различных соединений алюминия. При их сходстве делают вывод о том, что именно это соединение алюминия контролирует уровень его активности в изучаемой системе. Основная трудность использования такого подхода в почвенных системах заключается в том, что необходимо знать полный состав анионов, с которыми алюминий образует соединения в равновесном растворе. Не всегда имеется возможность определить концентрации всех низкомолекулярных неспецифических органических кислот. Для высокомолекулярных гумусовых кислот нет однозначных термодинамических параметров для реакций

комплексообразования с алюминием. В настоящее время не существует полного и четкого представления о полимерных соединениях алюминия в почвенных растворах и вытяжках из почв. Поэтому целесообразно определять в вытяжках (растворах) концентрацию алюминия, который входит в состав аквагидроксикомплексов, комплексов с неорганическими анионами (фтором, сульфат-ионом, фосфат-ионом). Эта концентрация представляет собой разность общей концентрации алюминия в растворе и концентрации алюминия в составе органического вещества и крупных полимеров. Возможность химического разделения этих групп соединений на ионно-обменных смолах описана выше.

Концентрация алюминия в составе неорганических мономеров (обозначим ее  $Al_{\Sigma}$ ) определяется уравнением материального баланса:

$$Al_{\Sigma} = [Al_3^{+}] + [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^{+}] + [Al(OH)_3^0] + [Al(OH)_4^{-}]$$

В квадратных скобках этого уравнения записаны концентрации соединений алюминия. При наличии в растворе сульфатов, фторидов и фосфатов в это уравнение добавляются соответствующие члены ( $[AlF_2^{+}]$ ,  $[AlF_3^0]$ ,  $[AlSO_4^{+}]$  и т.д.).

Выразим суммарную концентрацию алюминия через активности ионов:

$$Al_{\Sigma} = \frac{(Al^{3+})}{\gamma_{Al^{3+}}} + \frac{(AlOH^{2+})}{\gamma_{Al(OH)^{2+}}} + \frac{(Al(OH)_2^{+})}{\gamma_{Al(OH)_2^{+}}} + \frac{(Al(OH)_3^0)}{\gamma_{Al(OH)_3^0}} + \frac{(Al(OH)_4^{-})}{\gamma_{Al(OH)_4^{-}}}, \quad (11)$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности иона, а в круглых скобках указаны активности ионов.

Активности гидроксикомплексов алюминия вычисляются из уравнений для констант реакций, приведенных в таблице 15.

Таблица 15

*Константы реакций образования аквагидроксикомплексов алюминия (написание молекул воды в формулах опущено)*

Реакция	К
$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^{+}$	$K_1 = (AlOH)^{2+} \times (H^{+}) / (Al^{3+})$
$Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^{+} + 2H^{+}$	$K_2 = (Al(OH)_2)^{+} \times (H^{+})^2 / (Al^{3+})$
$Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3^0 + 3H^{+}$	$K_3 = (Al(OH)_3)^0 \times (H^{+})^3 / (Al^{3+})$
$Al^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^{-} + 4H^{+}$	$K_4 = (Al(OH)_4)^{-} \times (H^{+})^4 / (Al^{3+})$

Подставив величины активности аквагидрокомплексов в уравнение (11), получим :

$$Al_{\Sigma} = (Al^{3+}) \times \left[ \frac{1}{\gamma_{Al^{3+}}} + \frac{K_1}{(H^+) \gamma_{AlOH^{2+}}} + \frac{K_2}{(H^+)^2 \gamma_{Al(OH)_2^+}} + \frac{K_3}{(H^+)^3 \gamma_{Al(OH)_3}} + \frac{K_4}{(H^+)^4 \gamma_{Al(OH)_4^-}} \right]$$

Зная величину рН равновесного раствора и концентрацию  $Al_{\Sigma}$ , находим значение  $pAl$ .

Ниже приведены примеры использования рассмотренных термодинамических расчетов зависимостей  $\lg Al^{3+}$  от рН для системы твердая фаза почвы – раствор в горизонте Bs иллювиально-железистого подзола и горизонта E подзолистой почвы южной тайги (рис. 39).

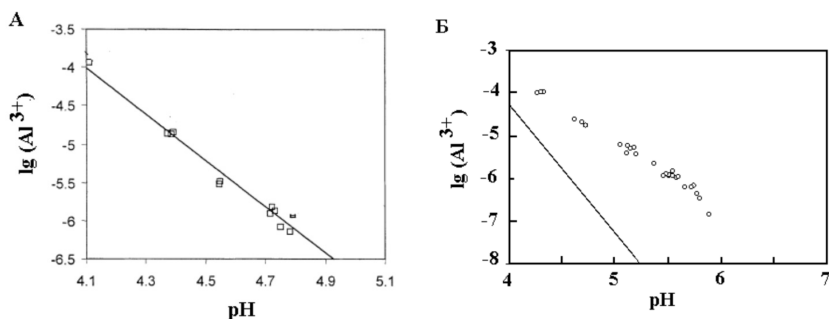


Рис. 39. Зависимость активности  $Al^{3+}$  от рН в вытяжке 0,003 М NaCl из горизонта Bs иллювиально-железистого подзола (A), содержащего свежесажженный гиббсит (Gustafsson et al., 2001), и в вытяжке 0,001 М  $CaCl_2$  из горизонта E подзолистой почвы при 25° С (Толпеишта, Соколова, 2005); сплошная линия соответствует растворимости гиббсита

Из этих рисунков видно, в горизонте Bs иллювиально-железистого подзола, содержащем свежесажженный гиббсит, экспериментальные точки лежат на прямой, соответствующей растворимости гиббсита. Равновесная жидкая фаза из горизонта E подзолистой почвы пересыщена в отношении гиббсита, так как экспериментальные точки лежат выше теоретической прямой, а проведенная через них прямая имеет тангенс угла наклона, отличный от 3 (см. уравнение (6)), и константу реакции растворения, не совпадающую с константой реакции растворения-осаждения гиббсита.

Во всех описанных примерах рассматривалась зависимость растворения минерала от рН, то есть от активности протона.



В условиях выветривания и почвообразования еще одним важным фактором, способствующим процессу растворения и освобождению Al из кристаллической решетки, является присутствие в растворе органического вещества. Органические кислоты, в том числе и низкомолекулярные экссудаты высших и низших растений, грибов и лишайников способны активно растворять минералы. Во многих работах показано, что степень выветрелости минералов повышается в зоне корневых выделений.

Существует два основных механизма растворения минералов органическими кислотами. Первый заключается в воздействии протона на решетку минерала, второй связан с действием аниона кислоты.

Как уже было сказано выше, анионы многих неспецифических и некоторых специфических органических кислот образуют на поверхности минеральных частиц прочные поверхностные комплексы, что поляризует и ослабляет связь алюминия с кристаллической решеткой. Например, по данным Вансе с соавторами (Vance et al., 1996) скорость растворения каолинита при pH 4 возрастает в 1,4 и 2,4 раза в присутствии щавелевой кислоты в концентрациях соответственно 0,001 и 0,01 М по сравнению с контрольным вариантом опыта, где щавелевую кислоту не добавляли.

Способность органических кислот к растворению минералов зависит от устойчивости образующихся поверхностных алюмоорганических комплексов и возрастает в ряду: лимонная > щавелевая > малоновая > яблочная > винная > салициловая > молочная > малеиновая.

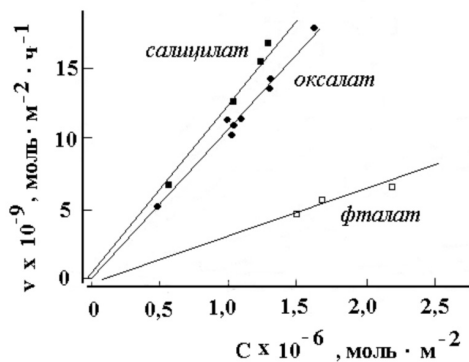


Рис. 40. Зависимость скорости растворения  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  от концентрации лиганда на поверхности минерала (составлено по Goldberg et al., 1996)

Растворимость алюмосодержащих соединений возрастает при увеличении концентрации кислоты (рис. 40). Скорость растворения  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в присутствии органических кислот возрастает в ряду: салициловая > щавелевая > фталевая и увеличивается с ростом концентрации аниона кислоты на поверхности минерала. Константы устойчивости комплексов алюминия с этими органическими лигандами приведены в таблицах 9 и 11.

Способность низкомолекулярных кислот растворять алюмосодержащие соединения зависит не только от комплексообразующей способности аниона кислоты, но и от величины pH. На рисунке 41 приведены результаты исследований по растворению алюминийсодержащих соединений в почвах с преобладанием в составе глинистых минералов каолинита, гиббсита и гематита (порядок Oxisol), то есть в почвах с преобладанием переменного заряда (рис. 41) (Li et al., 2006).

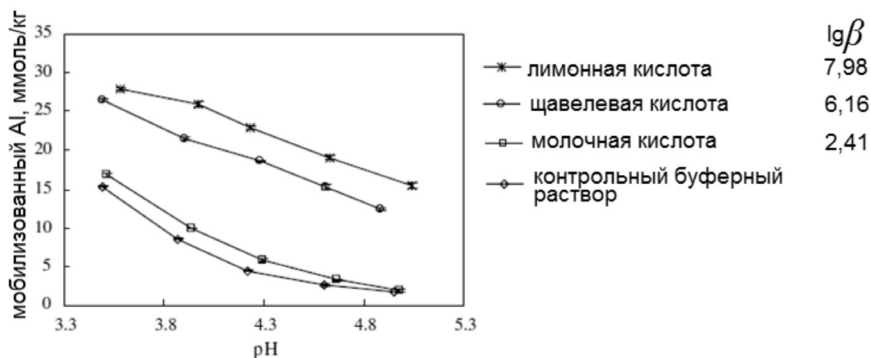


Рис. 41. Количество мобилизованного из почвы Oxisol алюминия алифатическими кислотами от pH.  $\lg\beta$  – константа устойчивости алюмоорганического комплекса (составлено по Li et al., 2006)

Как видно из рисунка 41, низкомолекулярные алифатические органические кислоты увеличивают растворимость соединений алюминия, которая в свою очередь возрастает при понижении pH. Чем выше константа устойчивости комплекса алюминия с анионом кислоты, тем больше мобилизуется алюминия из почвы. Как было сказано выше, органические кислоты растворяют алюмосодержащие соединения, воздействуя на них как протоном, так и анионом-комплексообразователем. При низких значениях pH и невысоких константах устойчивости комплексов алюминия с анионом кислоты

протоны вносят больший вклад в растворение алюмосодержащих соединений по сравнению с анионами кислот. Напротив, при высоких значениях рН и величинах констант устойчивости комплексов, алюмосодержащие соединения растворяются в основном за счет реакций комплексообразования алюминия с анионом органической кислоты.

Воздействие низкомолекулярных органических кислот, обладающих различной комплексообразующей способностью на почвы, приводит к определенным изменениям отношения содержания алюминия в равновесном растворе и в обменной форме (рис. 42).

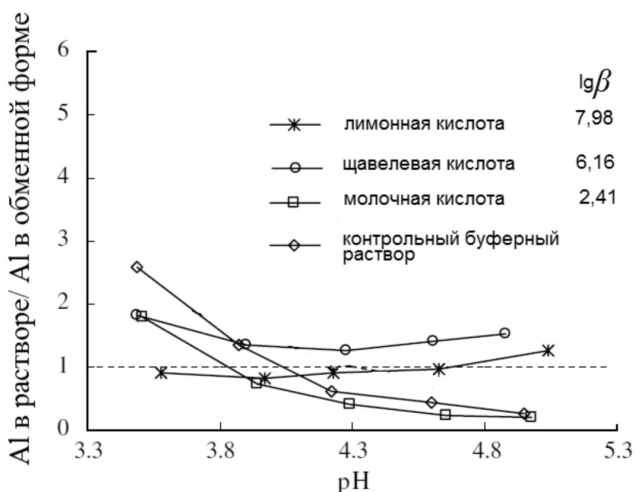


Рис. 42. Соотношение содержания мобилизованного алюминия в равновесном растворе и на обменных позициях в почве при разных значениях рН.  $lg\beta$  – константа устойчивости алюмоорганического комплекса (составлено по Li et al., 2006)

Чем ниже константа устойчивости алюмоорганического комплекса, тем больше алюминия, мобилизованного из твердой фазы, удерживается на обменных позициях. Из рис 41 видно, что практически во всем исследованном диапазоне рН отношение Al в растворе/Al в обменной форме, при воздействии на почву, обогащенную каолинитом и гиббситом, молочной кислотой было меньше 1. При увеличении константы устойчивости комплекса, указанное соотношение возрастает, так как все больше мобилизованного алюминия переходит в раствор, а не закрепляется на обменных позициях.

### 3.5. Современные представления о процессах с участием подвижных соединений алюминия в Al-Fe-гумусовых подзолах, в суглинистых подзолистых и в некоторых других почвах гумидных областей

Алюминий в составе почвенного раствора, или мобилизованный в жидкую фазу вытяжками Тамма, Баскомба, хлоридов кальция, калия, меди, бария, называют «подвижным алюминием».

В почвах подзолистой зоны алюминий является одним из основных типоморфных элементов – участником подзолообразовательного процесса. Вопросы, связанные с механизмами и условиями мобилизации, формами миграции и аккумуляции этого элемента изучаются на протяжении многих десятилетий в связи развитием теории подзолообразования и с изучением процессов выветривания пород и минералов земной коры (Роде 1936, 1937, 1984 а,б; Пономарева, 1964; Кауричев, Ноздрунова, 1962, 1969; Кауричев, Ноздрунова, Евсева, 1968, 1969; Таргульян, 1971; Таргульян и др., 1974; Гинзбург и др., 1968; Матвеева и др., 1975; Соколова, 1966; Соколова, Нужденковская, 1973 и др.).

В 70-80-х годах прошлого века, в ряде стран Европы и Северной Америки в результате антропогенного воздействия была осознана проблема подкисления почв и поверхностных вод под влиянием кислотных выпадений. Это подкисление вызвало дополнительную мобилизацию алюминия в почвах и других компонентах экосистем и привело к образованию форм и концентраций этого элемента, токсичных для наземной и аквабиоты. Необходимость решения проблем, связанных с токсичным действием некоторых соединений алюминия, привела к интенсивному развитию работ по изучению условий мобилизации алюминия из твердой фазы, образованию токсичных форм его соединений и воздействию этих соединений на живые организмы, выработке многочисленных критериев токсичности Al.

На протяжении десятилетий, с появлением новых инструментальных возможностей и теоретических подходов, основные представления о процессах мобилизации, миграции, трансформации и аккумуляции Al уточнялись и существенно дополнялись.

Ниже приведены основные положения о процессах с участием алюминия в подзолистых почвах и подзолах, высказанные в работах отечественных ученых-почвоведов.

На основании экспериментальных данных и благодаря научной интуиции А.А.Роде сформулировал основные представления о мобилизации, миграции и аккумуляции алюминия в подзолах и подзолистых почвах, развитых на легких, обедненных основаниями и тяжелых породах (1936; 1937; 1941; 1984 а,б):

в подзолистом горизонте происходит разрушение как «первичных» так и «вторичных» (глинистых) минералов; скорость разрушения минералов зависит от природы минерала, формы его частиц и их суммарной поверхности;

разрушение «пластинчатых кристаллов глинистых минералов» может происходить на боковых поверхностях, «которые не защищены слоями кремнекислородных тетраэдров»; механизм разрушения, возможно, заключается «в том, что водородные ионы, вытесняя обменные катионы, соединяются с гидроксильными ионами, связанными с ионами Al, вследствие чего прочность связи последних с другими компонентами решетки уменьшается, и они приобретают способность вытесняться катионами оснований»;

алюминий мигрирует в почве в виде «истинных ионных растворов» и в составе растворимых алюмоорганических комплексов;

в почвах на бедных основаниями легких породах (песках) и в пределах горизонта A1 почв, развитых на тяжелых породах, возможна миграция алюмоорганических соединений в форме золь;

в почвах, развитых как на легких, так и на тяжелых породах возможна миграция алюминия в составе алюмокремниевых золь;

образование гидроксида алюминия в заметном количестве вряд ли возможно, а в почвах на песчаных породах в иллювиальном горизонте осаждаются алюмоорганические соединения;

выпадение из раствора алюминия происходит вследствие повышения величины рН с глубиной;

алюминий накапливается в перегнойно-аккумулятивном горизонте в виде прочных алюмо-кремне-органических соединений благодаря биологическому циклу миграции.

В.В.Пономарева показала (Пономарева, 1964; Пономарева и др., 1971), что алюминий мигрирует в профиле почвы в виде алюмоорганических комплексов. При продвижении вниз по профилю почвы

эти комплексы насыщаются алюминием и железом и в иллювиальных горизонтах песчаных почв выпадают в осадок, а в глинистых почвах мигрируют в профиле без осаждения в заметных количествах.

На основании работ по фракционированию соединений алюминия в почвенных растворах и лизиметрических водах с применением сорбционных лизиметров, ионообменных смол и электрофореза И.С.Кауричев с соавторами установили (Кауричев, Ноздрунова, 1962, 1969; Кауричев, Ноздрунова, Евсеева, 1969; Кауричев и др., 1996), что:

в почвенных растворах из различных горизонтов подзолистых и дерново-подзолистых почв южной и средней тайги от 30 до 100 % алюминия содержится в составе положительно и отрицательно заряженных и нейтральных комплексов с органическими лигандами, доля которых увеличивается с глубиной и варьирует по сезонам года;

в условиях анаэробнозиса при избыточном увлажнении выход алюминия из кристаллических структур увеличивается и сопровождается образованием коллоидных форм алюмоорганических соединений.

Ф.Р.Зайдельман отводит особую роль процессам оглеения в мобилизации алюминия из почв с застойно-промывным водным режимом. Автор подчеркивает, что «единственным процессом, способным вызвать элювиирование... алюминия,... является процесс глееобразования в условиях застойно-промывного водного режима (Зайдельман 2007), а «процесс глееобразования сопровождается... повышением общей концентрации фульвокислот,... увеличением содержания одно, двух и трех основных низкомолекулярных органических кислот и аминокислот, накоплением... фенолов и полифенолов» (Зайдельман, 2010). На основании лабораторных экспериментов показано, что оглеение в кислых условиях приводит к частичному разрушению монтмориллонитового пакета в составе иллит-монтмориллонита (Зайдельман и др., 1978).

Обобщив массовый фактический материал по свойствам Al-Fe-гумусовых подзолов, В.О.Таргульян получил убедительное доказательство и в значительной мере развил идеи Аарнио о «выпадении окислов... алюминия в песчаных и щебнистых почвах...» (Таргульян, 1971). Автор показал, что:

распределение оксалатнорастворимого алюминия в профиле Al-Fe-гумусовых подзолов четко дифференцировано по генетическим

горизонтам, максимумы содержания которого приходится на верхние иллювиальные горизонты;

накопление оксалатнорастворимого алюминия в иллювиальных горизонтах связано с осаждением алюмоорганических комплексов ионных соединений алюминия, мигрирующих из горизонтов A<sub>0</sub> и A<sub>2</sub> (индексация горизонтов приведена в авторской редакции); осаждению комплексов на границе горизонтов A<sub>2</sub> и B<sub>f</sub>, B<sub>hf</sub>, B<sub>h</sub> способствует «резкое возрастание величины рН, ... сужение отношения подвижного гумуса к минеральной части, появление пленок ... гидроксида алюминия на зернах минералов»; зона осаждения алюмоорганических комплексов может рассматриваться как «первый и самый значительный геохимический барьер»;

«мигрирующие из горизонтов A<sub>0</sub> и A<sub>2</sub> органо-минеральные и ионные соединения... алюминия... частично выносятся из профиля в грунтовые и речные воды, частично оседают и аккумулируются в нижней части профиля».

Ни одно из перечисленных выше положений не противоречит современным представлениям о процессах с участием алюминия в почвах.

Современные представления о процессах мобилизации, миграции, и аккумуляции алюминия разработаны в основном для почв легкого гранулометрического состава. Процессы с участием алюминия в подзолистых суглинистых почвах изучены менее детально.

На основании анализа современной литературы все процессы с участием подвижного алюминия в почвах подзолистой зоны можно свести к трем основным процессам: мобилизации, миграции и аккумуляции.

### 3.5.1. Процесс мобилизации

Алюминий в почвах мобилизуется из унаследованных от породы алюмосодержащих минералов, из новообразованных минеральных соединений (как аморфных, так и кристаллических) и из алюмоорганических соединений.

Согласно существующим представлениям растворение минералов происходит при воздействии на них ионов H<sup>+</sup> (Роде, 1937; Stumm, 1992) и анионов специфических и неспецифических органических кислот (Кауричев, Ноздрунова, 1962, 1963; Кауричев и др., 1968, 1969; Пономарева, 1964; Stumm, 1992; Xiaoping et al., 1994 и др.).

Ранее считалось, что основная роль в растворении алюмосиликатов и в переходе Al в раствор принадлежит наиболее подвижным фракциям фульвокислот (работы Кауричева, Пономаревой, 1964 и др.). Более поздние исследования показали, что фульвокислоты не всегда ускоряют растворение минералов, а в некоторых случаях, при определенных величинах pH и Al/C, ингибируют его (Ochs, 1996; Lindroos et al., 2003). В этом случае основная роль в растворении минералов отводится низкомолекулярным органическим кислотам (Zhang, Bloom, 1999; Bhatti et al., 1998; Lundstrom et al., 2000b), а высокомолекулярные соединения играют по отношению к алюминию транспортную роль.

Ключевую роль в мобилизации алюминия из минералов играет биота. В результате функционирования высших растений, грибов, лишайников и микроорганизмов в раствор выделяются кислоты, основания и активные комплексообразователи (Роде, 1984а; Аристовская, 1980, Звягинцев и др., 2005; Robert, Berthelin, 1986; Ehrlich, 2002). Наиболее интенсивно процессы растворения минеральной фазы почвы происходят в ризосфере и в эктомикоризной зоне, где концентрация низкомолекулярных органических кислот значительно выше, по сравнению с почвой вне влияния ризосферы (Drewer, 1994) и эктомикоризных грибов. Экспериментально установлено, что концентрация Al в почвенном растворе из эктомикоризной зоны может в несколько раз превышать таковую в растворах из почв, не содержащих скоплений микоризы (Griffits et al., 1994).

Мобилизация алюминия из алюмоорганических комплексов происходит в результате разрушения комплекса при низких и высоких значениях pH в результате обменных реакций катионов металлов на Al с образованием более прочного комплекса. Особая роль в разрушении алюмоорганических комплексов отводится биоте. Микроорганизмы используют в пищу органическую часть комплекса, освобождая при этом алюминий (Аристовская и др., 1983). Процесс биodeградации цитратов, фульватов и гуматов Al усиливается при снижении соотношения металл/C (Boudot et al., 1989, цит. по: Lundstrom et al., 2000a).

Мобилизация алюминия из органоминеральных и минеральных соединений подстилки и гумусовых горизонтов подзолов является важным механизмом в биогеохимическом цикле этого элемента (Gielser et al., 2000).



### 3.5.2. Процесс миграции

Согласно современным представлениям Al может мигрировать в профиле почвы и в ландшафте составе различных соединений.

**Миграция алюминия в составе комплексов с высокомолекулярными и низкомолекулярными кислотами.** Способность специфических (Кауричев, Ноздрунова, 1969; Stepniewsky et al., 1994; Sutherland, Cabaniss, 1997; Lakshman et al., 1996; Farmer, Lumsdon, 2001 и др.) и неспецифических (Кауричев, Ноздрунова, 1962; Ohman, Sjoberg, 1983; Riise et al., 2000; Van Hees et al., 2000; Van Hees, Lundstrom, 2000a,б и др.) органических кислот образовывать устойчивые в почвенных условиях растворимые комплексы с Al является важнейшим фактором миграции алюминия в почвенном профиле и в ландшафте.

**Миграция алюминия в составе алюмокремниевых золь.** Эта точка зрения впервые была высказана Таммом в отношении подзолов и активно развивается с конца 70-х годов прошлого столетия Фармером (Farmer, 1982; Lundstrom et al., 2000a).

**Биогенная миграция алюминия.** Некоторое количество алюминия (разное, в зависимости от вида растения) мигрирует в различные органы растения. Кроме того, существует мнение, что алюминий, мобилизованный гифами эктомикоризных грибов в горизонте E, переносится по гифам в горизонт O (Van Breemen., Lundstrom, 2000).

**Миграция в виде аква- или аква-гидрокомплексов.** Этот вид миграции играет существенную роль при значениях pH почвенных растворов ниже 4, так как при более высоких значениях pH в почвенных растворах из подзолов и подзолистых почв 80 – 100 % алюминия связано в комплексы с органическим веществом (Кауричев, Ноздрунова, 1968; 1969; Кауричев и др. 1969; Dijkstra., Fitzhugh, 2003; Lundstrom et al., 2000 a,b и др.).

**Миграция в составе комплексов с неорганическими лигандами.** Алюминий может мигрировать в почвах и в ландшафте в составе комплексов с сульфатами, фторидами, фосфатами и другими неорганическими анионами. Этот вид миграции встречается в почвах, развитых на породах специфического состава, и в почвах, испытывающих загрязнение фторидами, фосфатами, сульфатами и др. (Driscoll, Postek, 1996; Driscoll et al., 2003 и др.).

**Миграция алюминия в составе твердофазных соединений.** Миграция алюминия в виде твердых соединений осуществляется посредством лессиважа и партлювации, то есть при перемещении илстых

частиц и частиц более крупных гранулометрических фракций соответственно без их химического разрушения.

### 3.5.3. Процесс аккумуляции

Аккумуляция Al может быть биогенной и абиогенной.

**Биогенная аккумуляция.** Под этим процессом будем понимать накопление в наземных и подземных органах растений извлеченного из породы алюминия. Интенсивность этого процесса зависит от вида и возраста растения и биоклиматических условий (Родин, Базилевич, 1965; Ремезов и др., 1955; Dijkstra, Fitzhugh, 2003). Сюда же следует отнести алюминий, который накапливается внутри или на поверхности гифов эктомикоризных грибов и микроорганизмов (Аристовская и др., 1983; Urrutia, Bevering, 1995; Van Breemen., Lundstrom, 2000). Т.В. Аристовской с соавторами показано, что освободившийся в результате жизнедеятельности микроорганизмов (*Metallogenium*) из алюмоорганических соединений алюминий аккумулируется на поверхности микробных клеток в виде гидроксида алюминия. Авторы считают, что «жизнедеятельность микроорганизмов, разлагающих алюмоорганические соединения, может быть важным фактором освобождения алюминия и накопления его гидроксида в почвах» (Аристовская и др., 1983).

Экспериментально установлено, что на поверхности клеточных стенок бактерий *Bacillus subtilis* могут образовываться аллофаноподобные соединения (Urrutia, Bevering, 1995).

**Абиогенная аккумуляция.** При иммобилизации алюминия из алюмоорганических комплексов, аква- и аквагидроксикомплексов и комплексов с минеральными лигандами и алюмокремниевых соединений аккумуляция может происходить в виде нижеперечисленных соединений.

1. В форме твердофазных алюмоорганических соединений при увеличении степени насыщенности комплекса алюминием, возрастании рН почвенного раствора до определенной величины в результате осаждения или адсорбции (Lundstrom и др., 2000а,б; Mulder et al., 2001; Mossin et al., 2002; Jansen et al., 2002а, 2003). Одной из причин снижения подвижности органического вещества является изменение заряда молекулы при взаимодействии с алюминием (Lofts et al., 2001). Комплексы с высокомолекулярными органическими кислотами закрепляются в верхней части иллювиального горизонта.

2. В форме гидроксида алюминия (аморфных соединений или окристаллизованного гиббсита) при повышении pH раствора (до определенной величины) в результате осаждения аква- и аквагидрокомплексов алюминия в нижней части иллювиального горизонта. Источником алюминия для указанных форм аккумуляции могут быть комплексы алюминия с низкомолекулярными органическими кислотами, органическая часть которых при продвижении к горизонту В подверглась биодegradации (van Hees et al., 2002).

3. В виде джурбанита (Fernandez-Sanjurjo et al., 1998), алуниита (Maitat et al., 2000).

4. В виде имоголита, протоимоголита или аллофаноподобных структур в случае переноса алюминия в составе алюмокремниевых золь в результате их осаждения при повышении pH (Farmer, 1982; Gustafsson et al., 1995; Giesler et al., 2000; Mossin et al., 2002).

5. В виде почвенных хлоритов (Maitat et al., 2000; Egli et al., 2003; Ndayiragij., Delvaux, 2003 и др.).

6. В ППК в обменной форме.

Абиогенная аккумуляция алюминия может возникать не только при миграции алюминия в почвенном профиле, но и при перемещении в ландшафте в условиях смены геохимической обстановки (Pellerin, 2002; Do Nascimento, 2008 и др.).

Перечисленные выше процессы с участием алюминия частично относятся к элементарным почвообразовательным процессам (ЭПП), а частично – к микропроцессам (МП).

Согласно определению А.А.Роде (1971) к микропроцессам (МП) следует относить процессы, которые происходят на молекулярном, атомарном и ионном уровнях. К элементарным почвообразовательным процессам (ЭПП) относят процессы, которые занимают промежуточный уровень между микропроцессами и типовыми почвообразовательными процессами (Элементарные почвообразовательные процессы..., 1992). Результатом ЭПП (промежуточным или конечным) обязательно должны быть заметные (морфологически, или выделяемые по результатам химических анализов) изменения в твердой фазе – твердофазные продукты функционирования (ТПФ) (Элементарные почвообразовательные процессы..., 1992; Таргульян, Соколова, 1996).

Исходя из существующей группировки ЭПП (Элементарные почвообразовательные процессы..., 1992), перечисленные выше процессы с участием алюминия могут быть отнесены к следующим ЭПП:

ЭПП метаморфизма минерального вещества почвы (трансформация глинистых минералов; разрушение глинистых силикатов);

ЭПП метаморфизма органического вещества (комплексобразование и миграция продуктов гумификации в виде истинных, коллоидных растворов и в виде золь; иммобилизация органоминеральных соединений);

ЭПП миграции вещества в почве (Al-Fe-гумусовая миграция элювиирования; Al-Fe-гумусовая миграция иллювиирования; миграция в составе комплексов с анионами неспецифических органических и минеральных кислот; миграция в составе алюмо-кремниевых золь). Процесс миграции может включать три стадии: мобилизации, собственно миграции и иммобилизации алюминия. При этом иммобилизация алюминия не является обязательной стадией.

Перечисленные ЭПП характеризуются набором МП, таких как: растворение, комплексобразование, обменные реакции, коагуляция, адсорбция, осаждение, полимеризация и пр.

### 3.6. О выносе алюминия из суглинистых подзолистых почв, подзолов

Разрушение алюмосодержащих соединений в процессе подзолообразования сопровождается необратимым выносом некоторого количества алюминия и профиля почвы. В таблице 16 приведены расчеты выноса алюминия из призмы сечением 1 м<sup>2</sup> профиля суглинистой подзолистой почвы за 10 000 лет, выполненные разными способами.

Таблица 16  
*Вынос алюминия из профиля подзолистых почв,  
подзолов и буроземов за 10 000 лет*

Почва	Способ расчета	Вынос Al, кг/м <sup>2</sup>	Источник
Суглинистые подзолистые почвы на однородных покровных суглинках	По разнице валового содержания алюминия в почве и почвообразующей породе	8–25	Роде, Рашевская, 1972; Таргульян и др., 1974; Тонконогов, 1999

Почва	Способ расчета	Вынос Al, кг/ м <sup>2</sup>	Источник
Подзолистые почвы на двучленных отложениях (легко-суглинистые на более тяжелой по гранулометрическому составу морене)	Исходя из средневзвешенной концентрации алюминия в почвенном растворе надморенной части профиля и величин бокового стока	1–3	Толпешта, 2011
Подзолы на кварцевых песках (Нидерланды)	По разнице валового содержания алюминия в почве и почвообразующей породе	5	Mulder, 1985
Почвы лесных экосистем (подзолы, буроземы, подзолистые почвы)	Рассчитано по модели, в которой учтены ионообменные реакции, скорость химического выветривания минералов, равновесные химические реакции в почвенном растворе с участием CO <sub>2</sub> , органических кислот и аквагидроксикомплексов алюминия, вынос и аккумуляция растворенных веществ	0,3–27	Alveteg, 1999

Исходя из расчетов, сделанных с учетом потери валового алюминия, из суглинистых подзолистых почв выносятся значительно больше алюминия, чем из подзолов, так как суглинистые почвы обладают большим запасом соединений – потенциальных источников алюминия.

Несмотря на значительный разброс, величины потери алюминия из суглинистых подзолистых почв, рассчитанные по концентрации алюминия в почвенном растворе, лежат в пределах одного порядка с минимальной потерей алюминия, рассчитанной исходя из валового содержания алюминия в почве, что позволяет считать полученный результат надежным. И из подзолов, и из подзолистых суглинистых почв в процессе подзолообразования выносятся значительные количества алюминия.

Возникает вопрос: какова судьба алюминия, вынесенного в таких значительных масштабах. Как известно, в таких количествах алюминий не мигрирует в моря и океаны (Перельман, 1961). В.О.Таргульян (Таргульян и др., 1974) отмечает, что внутри профиля подзолистой почвы отсутствуют макро- и микрозоны значительного накопления подвижного алюминия по сравнению с исходной почвообразующей породой. Авторы высказывают предположение о том, что мобилизованный в процессе подзолообразования алюминий выносится за пределы почвенного профиля на глубину 2–3,5 м. Авторы также предположили, что доказательствами глубинного выноса алюминия могут быть:

высокие концентрации алюминия в глубоких почвенно-грунтовых водах, в водах ручьев и рек;

наличие аккумуляций аморфных форм гидроксида алюминия в подстилающих почвы породах и в геохимически сопряженных почвах мезопонижий, нижних частей склонов шлейфов, замкнутых депрессиях и пр.

На современном этапе исследований высказанные В.О.Таргульяном с соавторами предположения о глубинном выносе алюминия пока не нашли должного подтверждения. Показано, что концентрация алюминия в подземных и в лизиметрических водах из скважин глубиной 110–150 см в южно-таежных ландшафтах не превышает 0,007 ммоль/л (Шварцев, 1998; Трофимов и др., 2009), а содержание и запас аморфных соединений алюминия в профиле суглинистых подзолистых почв резко снижается на глубине 70 см и ниже, по сравнению с вышележащей толщей.

Вынесенный в процессе подзолообразования из почв алюминий может мигрировать с латеральным стоком и перераспределяться в ландшафте.

На рисунке 43 показано схематическое изображение перечисленных выше процессов с участием алюминия для подзолов (почв на легких по гранулометрическому составу отложениях), подзолистых суглинистых почв и буроземов. Стрелками показаны основные направления миграционных потоков. Для текстурно-дифференцированных почв (подзолистых суглинистых и буроземов) процессы латерального перемещения соединений алюминия могут преобладать над нисходящими потоками. Латеральный перенос может осуществляться как по иллювиальному по илу горизонту, который служит водоупором, так и в вышележащих горизонтах, в зависимости от условий формирования верховодки. В подзолах, развитых на песках, преобладают нисходящие

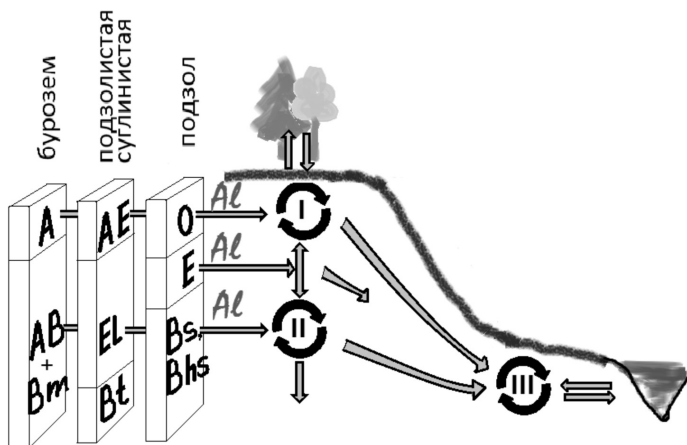


Рис. 43. Схематическое изображение основных потоков миграции и зоны аккумуляции алюминия (I, II, III) в почвах различных элементарных ландшафтов

потоки. Во всех перечисленных почвах осуществляется восходящее перемещение алюминия в результате десукции. Накопившийся в той или иной степени в растениях алюминий возвращается в почву в результате разложения растительных остатков.

Мобилизованный в процессе почвообразования алюминий может накапливаться в горизонтах некоторых почв. В органогенных и гумусово-аккумулятивных горизонтах подзолов, подзолистых почв и буроземов алюминий иммобилизуется из раствора и образует твердофазные алюмоорганические соединения. Если скорость растворения таких соединений ниже скорости их образования, то результатом такого незамкнутого циклического процесса будет накопление алюмоорганических соединений в твердой фазе почвы. На рисунке 43 эта зона аккумуляции обозначена цифрой I. Вторая зона аккумуляции алюминия может находиться в минеральных горизонтах рассматриваемых почв. В подзолах к таким горизонтам относятся сподиковые горизонты (Bs и Bhs), в суглинистых подзолистых горизонтах – подзолистый горизонт, а в буроземах алюминий может накапливаться в горизонтах AB и(или) Bm. Эта зона аккумуляции алюминия обозначена на рисунке цифрой II. Указанная зона аккумуляции так же, как и описанная выше, является результатом незамкнутого цикла, в котором процессы образования происходят быстрее процессов растворения. В горизонтах Bs подзолов основными твердофазными продуктами функционирования системы являются почвенные

хлориты, имоголит и протоимоголитовые структуры. В горизонтах Bh<sub>s</sub> подзолов присутствуют твердофазные алюмоорганические соединения, которые могут преобладать над почвенными хлоритами, имоголитом и протоимоголитовыми образованиями. В подзолистом горизонте E<sub>L</sub> суглинистых подзолистых почв и в горизонтах AB и(или) B<sub>m</sub> буроземов подвижный алюминий аккумулируется преимущественно в составе почвенных хлоритов. Некоторое количество алюминия также может аккумулироваться в виде имоголита и протоимоголитовых соединений.

При латеральном перемещении алюминия с внутрипочвенным стоком не отмечено образования значительных зон аккумуляции подвижного алюминия в почвах транзитных ландшафтов (в почвах склонов). В почвах транзитно-аккумулятивных ландшафтов, как правило в горизонтах A<sub>1</sub> почв пойм ручьев и небольших рек, имеющих значение pH > 6 и содержащих > 2,5 % органического углерода, создаются условия для накопления алюмоорганических соединений. Накопление алюмоорганических соединений в указанных горизонтах является результатом циклического процесса образования ↔ растворения. Эта зона аккумуляции на рисунке 43 обозначена цифрой III. Алюминий, присутствующий в воде ручьев и малых рек, может частично осаждаться в виде алюмоорганических соединений в горизонтах A<sub>1</sub> пойменных почв при разливе ручьев, или аккумулироваться в донных отложениях.

Для южно-таежных ландшафтов показано, что в горизонтах A<sub>1</sub> почв поймы ручья сосредоточены значительные запасы подвижного алюминия, и в верхней 40- и 70- метровой толще этих почв запасы алюминия максимальны среди почв геохимически сопряженных элементарных ландшафтов (табл. 17).

Таблица 17

*Запасы алюминия, извлекаемого из почвы реактивами Тамма (Al<sub>o</sub>) и Баскомба (Al<sub>p</sub>) в призме сечением 1 м<sup>2</sup> (Толпешта, 2011)*

Горизонт, слой	Al <sub>o</sub>	Al <sub>p</sub>
	моль/м <sup>2</sup>	
Подзолистые почвы трансэлювиальных элементарных ландшафтов (n=3)*		
AE	3 (2, 4)	3 (2, 3)
E	39 (29, 40)	27 (26, 28)
ПВД	9 (5, 11)	1 (1, 8)
40 см слой	42 (31, 44)	29 (28, 31)
70 см слой	49 (40, 54)	32 (30, 36)



Горизонт, слой	$Al_o$	$Al_p$
	моль/м <sup>2</sup>	
Подзолистые почвы транзитных элементарных ландшафтов (n=2)**		
AE	3	3 (3, 4)
E	18 (17, 20)	16 (13, 19)
ПВД	9 (8, 10)	6 (5, 8)
40 см слой	21 (19, 23)	19 (16, 22)
70 см слой	30 (29, 31)	25 (22, 27)
Аллювиальные дерново-глееватые почвы (n=2)**		
A1	58 (53, 63)	39 (38, 40)
Bg	7 (2, 14)	6 (1, 12)
ПВД <sub>ca</sub>	4	1 (< 1, 2)
40 см слой	65 (54, 76)	45 (41, 50)
70 см слой	69 (58, 80)	46 (41, 52)

\* медианное значение (минимум, максимум)

\*\* среднее значение (минимум, максимум)

Перечисленные выше зоны аккумуляции алюминия можно рассматривать как геохимические барьеры, на которых мобилизованный в процессе подзолообразования алюминий осаждается. Такие геохимические барьеры чрезвычайно важны с экологической точки зрения. Алюмоорганические комплексы, прослойки гидроксида алюминия в составе почвенных хлоритов и другие алюмосодержащие соединения являются мощной буферной системой, способной нивелировать воздействие кислот и оснований (алюминиевая буферная зона по Ульриху-Швертману). Зоны аккумуляции алюминия являются не только временными «хранилищами» подвижного алюминия, но и потенциально опасными источниками повышенного содержания токсичных соединений алюминия в поверхностных водах. При смене геохимической обстановки, особенно в аллювиальных почвах, алюмоорганические соединения могут разрушиться, что приведет к образованию токсичных соединений алюминия в почвенных растворах и поверхностных водах.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Добровольская Т.Г.* Структура бактериальных сообществ почв. М.: Академкнига, 2002. – 283 с.

*Звягинцев Д.Г., Бабьева И.П., Зенова Г.М.* Биология почв. М.: Изд. Московского Университета, 2005. – 445 с.

*Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М., Евсеева Р.П.* Водорастворимый алюминий в почвах таежной зоны // Изв. ТСХА. 1968. № 6. С. 145–151.

*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.

*Орлов Д.С.* Гуминовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд. МГУ, 1990. – 325 с.

*Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд. МГУ, 1992. – 400 с.

*Роде А.А.* О возможной роли растительности в подзолообразовании // Генезис почв и современные процессы почвообразования. М.: Наука, 1984 а. С. 36–56.

*Роде А.А.* Почвообразовательный процесс и эволюция почв // Генезис почв и современные процессы почвообразования. М.: Наука, 1984. б. С. 56–135.

*Смагин А.В.* Газовая фаза почв. М.: Изд. МГУ, 2005. – 300 с.

*Смирнов П.М., Муравин Э.А.* Агрохимия. «Колос». М., 1984. – 305 с.

*Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И., Иванова С.Е.* Взаимодействие лесных суглинистых почв с модельными кислыми осадками и кислотно-основная буферность подзолистых почв. М.: Изд. Моск. ун-та, 2001. – 208 с.

*Чернов В.А.* О природе почвенной кислотности. М. – Л.: Изд. АН СССР, 1947. С. 185.

*Alveteg M.* Pools and fluxes of aluminium in forest ecosystems: implications on soil chemistry modelling. *Aktuelt fra skogforskningen*. 1999. 2/99. P. 12–15.

*Barber S.A.* Liming Material and Practices. In Adams F (Ed/) «Soil Acidity and Liming». Agronomy Monograph N 12. 2-nd Eddition, Madison WI, USA, 1984. P. 171–209.

*Brady N.C.* The nature and Properties of Soils. Tenth Edition. Macmillan Publishing Company New York. Collier Macmillan Publishers. London, 1990. – 622 p.

*Driscoll C.T., van Breemen, Mulder J.* Aluminum chemistry in a forested spodosol // Soil Sci. Soc. Am. J, 1985. V. 49. P. 437–444.

*Ehrlich H.L.* Geomicrobiology. Marcel Dekker Inc. New York. Basel, 2002. – 768 p.

*Essington M.E.* Soil and Water Chemistry. CRC Press. Boca Raton. London – New-York – Washington D.C., 2004. – 534 p.

*Lundstrom U.S., N. van Breemen, Bain D.* The podzolization process. A review // Geoderma. 2000 a.V. 94. P. 91–107.

*Lundstrom U.S., N. van Breemen, Bain D.C. et al.* Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries // Geoderma, 2000 b. V. 94. P. 335–353.

*Sposito G.* (Ed). The Environmental Chemistry of aluminum. Lewis Publishers. Boca Raton. London – New-York – Washington D.C., 1996. – 464 p.

*Sposito G.* (Ed). The Surface Chemistry of Natural Particles. Oxford University Press, 2004. – 242 p.

*Sposito G.* The Chemistry of Soils. Second Edition. Oxford. Oxford University Press, 2008. – 329 p.

*Stevenson F.J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, New-York. Reactions. John Wiley & Sons, 1994.

Соколова Татьяна Алексеевна,  
Толпешта Инна Игоревна,  
Трофимов Сергей Яковлевич

**ПОЧВЕННАЯ КИСЛОТНОСТЬ.  
КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНОСТЬ ПОЧВ.  
СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ТВЕРДОЙ  
ФАЗЕ ПОЧВЫ И В ПОЧВЕННОМ РАСТВОРЕ**

*Издание второе, исправленное и дополненное*

Формат 60x90/16. Печ. л. 7,75.  
Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Тираж 250 экз. Заказ № 16.

Отпечатано в ЗАО «Гриф и К»  
300062, г. Тула, ул. Октябрьская, 81-а.  
Тел.: (4872) 47-08-71, тел./факс: (4872) 49-76-96  
E-mail: grif-tula@mail.ru, <http://www.grif-tula.ru>