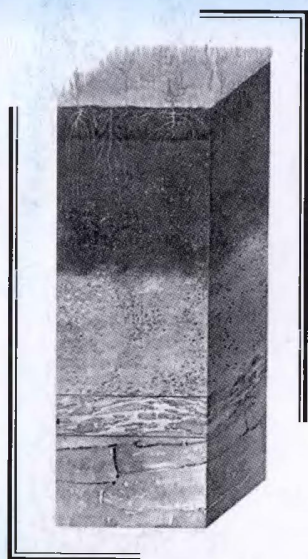


Г. В. Мотузова

СОЕДИНЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

Системная организация,
экологическое значение, мониторинг



Г. В. Мотузова

**СОЕДИНЕНИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В ПОЧВАХ**

**Системная организация,
экологическое значение,
мониторинг**

Издание второе



**URSS
МОСКВА**

ББК 20.1 26.30 40.3

Мотузова Галина Васильевна

Соединения микроэлементов в почвах: Системная организация, экологическое значение, мониторинг. Изд. 2-е. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. — 168 с.

В настоящей книге содержится концепция о системной организации соединений химических элементов в почвах, сформулированная на примере соединений микроэлементов, и результаты экспериментальных исследований — основа и подтверждение этой концепции. Описаны природные процессы различных уровней иерархической организации, которые объединяют воедино соединения микроэлементов почвы и обуславливают устойчивость почвы к химическому воздействию. Описаны механизмы связи соединений химических элементов почвы и сопредельных сред, которые обеспечивают выполнение почвой ее экологических функций и положены в основу теории и методологии экологического почвенно-химического мониторинга.

Книга предназначена почвоведом, экологам, геохимикам, студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Издательство «Книжный дом «ЛИБРОКОМ»».
117312, г. Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, д. 9.
Формат 60×90/16. Печ. л. 10,5. Зак. № 1676.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».
117312, г. Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, д. 11А, стр. 11.

ISBN 978–5–397–00140–3

© Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009



5384 ID 61880



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

«Генетическая, вековечная, всегда закономерная связь, которая существует между силами, телами и явлениями, между мертвой и живой природой, между растительными царствами, с одной стороны, человеком, его бытом и даже духовным миром, с другой..., именно эти соотношения, эти закономерности взаимодействия и составляют сущность познания естества, ядро истинной натурфилософии — лучшую и высшую прелесть естествознания...»

В. В. Докучаев. К учению о зонах природы, 1899
(Избранные сочинения, т. III, 1949)

Введение

В настоящее время в почвоведении накоплено достаточно много сведений о содержании и соединениях в почвах основных типоморфных элементов, диагностирующих главный почвообразовательный процесс в почвенном профиле, элементов-биофилов, энергично переходящих из почв в состав растений, микроэлементов, необходимых для живых организмов в оптимальных количествах и вредных в избыточных. Нужна концепция об общих закономерностях образования в почвах соединений химических элементов. Теоретические обобщения направлены на изучение законов формирования химического состояния почв, их плодородия и защитных функций в экосистеме, на прогнозирование экологических последствий антропогенного воздействия на почвы и построение математических моделей процессов, протекающих в почвах. Они могут найти практическое применение как методологическая основа регулирования плодородия пахотных почв, улучшения нарушенных почв и почвенно-химического мониторинга.

Регулярные наблюдения при экологическом мониторинге предполагают накопление, обобщение, обработку и использование сведений об окружающей среде, и в том числе о почвах. Необъятность информации о состоянии экосистемы, сложность связей между составляющими ее компонентами требуют разработки научно-обоснованных методов систематизации данных, которые могут быть использованы для прогноза и регулирования уровня содержания химических элементов и их подвижности в почвах. Необходимо создание технических систем управления состоянием в почвах химических элементов, с недостатком

или избытком которых связана возможность возникновения опасных экологических ситуаций. Эти системы в идеале должны быть аналогами тех информационных и управляющих систем, которые создала естественным путем сама Природа. Почва как сложная саморегулирующаяся система обладает в определенной мере способностью сопротивляться внешнему воздействию, поддерживать то равновесие ее составляющих, которое создалось в результате длительного взаимодействия почвенных компонентов между собой и с другими объектами биосферы, но эта способность не беспредельна.

Нередко практические мероприятия, направленные на устранение негативных почвенно-экологических явлений, представляют собой механическое объединение различных приемов. На определенном этапе их применения возможно достижение практических успехов. Но в целом этот подход ненадежен, т. к. он допускает высокую вероятность просчетов различного уровня, вплоть до экологических катастроф. Несовершенство такого подхода состоит чаще всего в том, что основанные на нем практические действия не учитывают взаимосвязь и постоянное взаимодействие всех природных компонентов. Изменение одного из звеньев влечет за собой изменение других звеньев, функционально связанных с первыми, и, следовательно, нарушение всей системы. Правильным представляется рассматривать и почву как интегральный, а не аддитивный результат взаимодействия ее составных частей. В то же время невозможно организовать в целях экологического мониторинга эффективные наблюдения за состоянием почв без анализа взаимосвязи их со всеми звеньями экосистемы. Выбрать чувствительные к антропогенному воздействию показатели и объекты можно, лишь поняв функциональную связь почвенных компонентов между собой и с другими природными средами, т. е. рассматривая почву как природную систему.

Составляющие почвы исследуются почвоведом с помощью различных методов. Выделение в науке о почве отдельных разделов обусловлено, прежде всего, спецификой методов исследования. Особого внимания заслуживают методы исследования процессов образования и перераспределения в почвах химических веществ. Целесообразно изучение соединений химических элементов в почвах с системных позиций.

Проблема в целом безгранична. В настоящей работе сделана попытка на примере соединений микроэлементов выявить как некоторые общие закономерности образования и трансформации соединений химических элементов в почвах, так и специфические процессы, характерные для отдельных микроэлементов. Уделено также внимание использованию результатов анализа соединений микроэлементов для разработки теории и методологии почвенно-химического мониторинга, так

как идеология экологического мониторинга опирается на системные представления о природных объектах.

Изучение микроэлементов в почвах имеет длительную историю. Появление сведений о микроэлементах в природных средах относится к концу 19-го – началу 20-го века. В 1872 году К. А. Тимирязев впервые доказал необходимость цинка для высших растений, в 1897 году французский ученый Г. Бертран определил микроэлементы как химические элементы, которые необходимы для живых организмов и присутствуют в природных средах в микроколичествах. Возможно, в то время такая формулировка была дана интуитивно, но она в полной мере соответствует сегодняшним представлениям о микроэлементах. К середине текущего столетия биохимиками и физиологами были получены экспериментальные доказательства участия микроэлементов в важнейших ферментативных и обменных процессах в живых организмах, в том числе и человека (Школьник, 1950; Авцын, Жаворонков, Риш и др., 1991). Исследования в области геохимии и почвоведения (Вернадский, 1936; Виноградов, 1952, 1960, 1962; Добровольский, 1957, 1983, 1988; Ковда, Якушевская, Тюрюканов, 1959; Глазовская, 1957, 1960, 1962; Троицкий, 1960; Зырин, Белицина, Брысова, 1961; Зырин, 1968; Веригина и др., 1964; Ковальский и др., 1973, 1974) выявили географические закономерности и региональные особенности изменения содержания микроэлементов в горных породах, почвах, растениях. Результаты выполненных работ эффективно использовались в практике поиска рудных месторождений, при оценке обеспеченности почв микроэлементами и обосновании необходимости применения микроудобрений. Последние десятилетия характеризуются возрастанием внимания к микроэлементам в связи с техногенным загрязнением почв. К настоящему времени в учении о микроэлементах почв разработан ряд парадигм, к числу которых относятся следующие: 1) в природных условиях первичным источником почти всех микроэлементов почвы являются минералы исходных пород; 2) на микроэлементное состояние гумусированных горизонтов почв наряду с литогенными сильное влияние оказывают биогенные факторы; 3) в техногенных условиях ведущим фактором формирования микроэлементного состояния почв является техногенный; 4) миграция микроэлементов по почвенному профилю и в ландшафте ведет к дифференциации почвенного профиля в отношении микроэлементов; 5) микроэлементы почвы входят в составе различных соединений; 6) с подвижными соединениями микроэлементов связано влияние почв на сопредельные среды.

Настоящее время представляет собой этап перехода к разработке новых теоретических положений в учении о микроэлементах. Накопленные экспериментальные данные и теоретические обобщения дают

основание сформулировать один из современных теоретических выводов так: соединения микроэлементов в почвах (как и соединения других химических элементов) и процессы их формирования имеют системную организацию. Настоящая работа не претендует на окончательное изложение этой концепции. Во многих случаях имеющиеся данные и уровень понимания проблемы ставят больше вопросов, чем дают ответов.

В монографии обобщены экспериментальные данные о микроэлементом состоянии почв природных и в меньшей степени антропогенных ландшафтов Московской, Вятской, Мурманской областей, Сихотэ-Алинского (Приморский край), Центрального лесного (Тверская область), Кандакшского (Мурманская область), Тебердинского (Ставропольский край) заповедников, почв Северной Осетии, котловины Убсу-Нур (Тува), Западной Грузии, а также литературные сведения о микроэлементах в различных почвах. Предметом исследования являются микроэлементы (Cu, Zn, Mn, B, Pb, Cd, As, Hg) и их соединения в почвах, механизмы образования, взаимодействия и организации в природную систему, структура и функционирование этой системы. Наибольшее внимание уделено закономерностям формирования, функционирования и устойчивости системы соединений микроэлементов на вещественно-фазовом уровне. Перераспределение вещества в почвенной системе под влиянием процессов более высоких уровней организации рассмотрено менее детально.

Глава 1

Соединения химических элементов в почвах — сложная природная система

«Задача любой классификации (систематизации) состоит в такой организации наших знаний, чтобы свойства изучаемых объектов были упорядоченно зафиксированы, а связи между ними выявлены и поняты. В результате должно упрощаться использование всей полученной информации для конкретных целей».

М. Кляйн. Основные принципы классификации почв, 1949

1.1. Системные представления о природных объектах

Классическое отечественное генетическое почвоведение традиционно системно в соответствии с докучаевским определением почвы как естественно исторического тела, являющегося результатом совместного влияния природных факторов. По определению В. В. Докучаева (1899), «почва... есть результат, функция совокупной взаимной деятельности следующих агентов — почвообразователей: климата данной местности, ее растительных и живых организмов, рельефа и возраста страны или абсолютной высоты, наконец, подпочвы (т. е. грунтовых материнских пород). Все эти агенты — почвообразователи, в сущности, совершенно равнозначные величины и принимают равноправное участие в образовании нормальной почвы». В. В. Докучаев (1899) в статье «К учению о зонах природы» подчеркивает, что почвоведение есть «ядро учения о соотношениях между живой и мертвой природой, между человеком и остальным, как органическим, так и минеральным миром». То есть уже в первых основополагающих определениях генетического почвоведения почва характеризуется как природная система.

Одно из самых общих определений системы дано Л. фон Берта-ланфи (1969): система — совокупность элементов любой материальной природы, образующих организованное единое целое. Акцент в этом определении не на том, что целое состоит из частей, а на том, что поведение и свойства целого определяются взаимодействием его частей,

которое обеспечивает наличие у целого не суммарных, а интегральных свойств. Целое обуславливает природу его составляющих, но при этом части невозможно познать вне рассмотрения целого, так как они находятся в постоянной взаимосвязи и взаимозависимости.

Современное определение системы звучит так: система — совокупность взаимодействующих между собой относительно элементарных структур или процессов, объединенных в целое выполнением общей функции, не сводимой к сумме функций ее компонентов. Характеризует любую систему то, что она: 1) имеет связи между составляющими ее элементами, каждый из элементов внутри системы считается неделимым; 2) взаимодействует со средой и другими системами, как единое целое; 3) имеет иерархическую организацию, т. е. состоит из подсистем более низких уровней и сама является подсистемой для систем более высокого порядка; 4) сохраняет общую структуру взаимодействия элементов при изменении внешних условий и внутреннего состояния; 5) при эволюции во времени между элементами системы в разные моменты времени можно провести однозначное соответствие [19, 28, 64, 232, 244].

Общая теория систем основана А. А. Богдановым (1922) и разработана Л. фон Берталанфи (1969), В. Н. Садовским (1969), У. Эшби (1969), Ю. А. Урманцевым (1978) и другими [8, 167, 173, 197, 227, 276]. Цель системного анализа — выявить внутреннюю организацию системы и способ объединения ее элементов. С помощью системного анализа изучают взаимодействие подсистем каждого уровня, связь различных уровней в иерархической структуре, формирование внутренних связей в системе в соответствии с внешними условиями.

С позиций системного анализа реальность существует только в форме систем. В природе нет ничего, кроме того, что заключено в ее частях и является результатом их взаимодействия. Все проблемы системы и ее решения в известном смысле одинаковы (изоморфны друг другу), так как любые разнообразные факты, свойства, связи — это аналогичные события, которые подчиняются одинаковым законам, что позволяет вести их исследование с помощью одних и тех же критериев [197, 260]. Исследование природных объектов с системных позиций — методический прием обобщения информации на пути от простого к сложному и основа практического применения теоретических знаний для управления процессами, событиями, явлениями. Метод этот универсален и отличается от других тем, что предметом исследования в нем является формальная система, и само явление интерпретируется на ее языке. Системный анализ направлен на целостный охват природных явлений, на понимание их структуры и функционирования, на выявление наибольшего числа взаимодействующих факторов, на разработку

обобщенных представлений об объектах и процессах, на создание единых методических приемов познания природных явлений, на выработку универсального языка для их анализа.

Использование методов системного анализа в любой области знания возможно лишь на определенной стадии познания предмета исследования. Логически связанные этапы развития науки известны: эмпирический — накопление фактического материала, теоретический — приведение фактического материала в систему, выявление общих закономерностей, математический — построение модельных объектов и использование их для управления исследуемыми объектами. Системный анализ служит методологической основой, которая позволяет эффективно упорядочить эмпирические сведения и сформулировать их в общенаучных терминах на стадии перехода от эмпирического накопления знаний о предмете к интенсивному их использованию.

Анализ природных объектов с помощью традиционных методов анализа и синтеза недостаточен. Системный анализ является, по существу, единственным методом, который позволяет адекватно отразить функционирование природной системы, так как описывает ее как структуру из ряда подсистем, для каждой из которых внешняя среда рассматривается как система более высокого уровня.

Системный анализ природных объектов (биологических систем, ландшафтов, почв) предполагает два этапа. На первом этапе на качественном и феноменологическом уровне рассматриваются взаимоотношения объекта с внешним миром и функции объекта с учетом этих отношений. При этом учитываются потоки веществ, энергии и информации извне, определяются разновидности анализируемой системы и из всего многообразия выбираются отдельные материальные объекты, связанные между собой функционально. В результате устанавливаются связи изучаемой системы с другими, которые раскрывают функционирование системы, ее поведение в окружающей среде.

Второй этап представляет собой структурный микроанализ с целью объяснения интегральных свойств системы через свойства ее компонентов. Здесь проводится расчленение системы на элементы, которые функционируют как автономные. Характерно отсутствие однозначности выделения подсистем. Разделение целого на элементы проводится на основе теоретических представлений о системе. В зависимости от того, какой принцип положен в основу определения уровней системы, выделение их может быть проведено в том или ином варианте. На этом этапе даются характеристики потоков и превращения веществ, связывающие элементы в систему, определяются иерархические уровни, а также системообразующие свойства и отношения между компонентами. При таком разбиении принимается во внимание то, что не все

связи между подсистемами равнозначны. Среди них объединяются наиболее зависимые, а все остальные рассматриваются как второстепенные (в соответствии с целями данного исследования). Сложность системы определяется числом элементов и связей между ними. Изменчивость системы обусловлена взаимодействием ее компонентов и влиянием на них внешних условий. Все природные системы открытые, так как находятся в постоянном взаимодействии с окружающей средой.

Так выявляются внутренние и внешние условия, влияющие на данную систему. При этом структура системы может быть и не раскрыта во всей ее иерархической полноте, т. е. не выделены абсолютно все существующие и мыслимые системы и подсистемы. Но только так возможно упорядочить информацию о сложных явлениях и ограничить их разнообразие. Этот путь неизбежно ведет к некоторой утрате информации об отдельных свойствах, т. к. трудно разделить систему на компоненты без ущерба для ее интегральных характеристик. Но эти потери компенсируются преимуществами, которые дают системные представления о законах образования и функционирования любого природного объекта в целом [167, 168, 227, 276, 277].

Чтобы процесс деления системы на подсистемы не был бесконечным, его следует ограничить «элементарным блоком». Уровень деления может меняться в зависимости от задач исследования. Критерием «элементарности» является возможность сохранения специфических функций такого блока в соответствии с теоретическими представлениями об объекте и экспериментальными данными. Деление по другому признаку выявляет совершенно новые качества объекта. Например, наименьшей элементарной единицей живого вещества в природе является клетка. В экологии элементарным объектом, своего рода «протосвойством», является экосистема. Элементарной ячейкой биосферы является биогеоценоз, так как он несет в себе все ее характерные черты. Процесс укрупнения также должен быть ограничен уровнем, который позволяет системе сохранить относительную самостоятельность [55, 227, 268].

Системный подход в середине XX века получил широкое распространение в науках о природе. В результате сделан главный вывод о том, что природа представляет собой целое, образованное взаимодействием ее частей, она управляется своими специфическими законами, которые не сводимы к тем, которым подчиняются составляющие ее компоненты. Последовательными системными являются классические исследования экологических процессов в соответствии с понятием биосферы, введенным в 1875 г. Э. Зюссом. Созданная В. И. Вернадским стройная концепция является основой системного подхода в биогеохимии. Глобальная функция биосферы, по В. И. Вернадскому, состоит

в трансформации солнечной энергии в другие виды земной энергии, обмен энергией между землей и космосом осуществляет связь биосферы с внешним миром. Внутренние связи экосистемы характеризуют процессы биологического круговорота веществ и геохимические процессы общепланетарного масштаба.

Современный системный подход в геохимии ландшафта разрабатывается на основе идей В. И. Вернадского о биокосных телах и глобальной системообразующей функции живых организмов, теории Б. Б. Полынова об элементарных ландшафтах и ведущей роли почвообразования и биологического круговорота веществ в геохимических процессах, учения И. П. Герасимова и М. А. Глазовской об элементарных почвенных процессах и ландшафтно-геохимических системах, концепции А. И. Перельмана о геохимических барьерах и природе миграционной способности химических элементов. В качестве системообразующих в ландшафте рассматриваются направленные ландшафтно-геохимические процессы, в результате которых накапливается геохимическая информация и создается геохимическая структура ландшафта, функционирование которой определяется внутренними и внешними потоками химических веществ в ландшафте [71].

И понятие «экология», сформулированное в 1869 г. Э. Геккелем, и термин «экосистема», предложенный в 1935 г. А. Тенсли, обозначают природный комплекс живых организмов и среды их обитания, объединенный потоками вещества, энергии и информации. По Ю. Одуму (1975) экосистему составляет сообщество организмов и взаимодействующей с ним среды, результатом функционирования которых является определенный круговорот веществ на Земле. Понятие биогеоценоза, предложенное В. Н. Сукачевым [266, 267], тоже системно, так как в основу его положены представления о ведущей роли в его формировании взаимосвязи почвы, растений, животных, атмосферы. Строителями системы и в то же время ее продуктом являются потоки вещества и энергии, которые служат основой связей в открытых системах и выполняют в них системообразующие функции.

Развитие кибернетики повлекло за собой ее широкое применение в естественных науках. Кибернетика анализирует природу как самоорганизующуюся и саморегулирующуюся систему, опираясь на понятие о ее целесообразности. Для природных объектов целью является самосохранение путем поддержания и оптимизации динамического равновесия между всеми составляющими. Структура и организация системы свидетельствуют о внутренней упорядоченности, согласованности и взаимодействии, динамической устойчивости пространственных и временных связей частей любого сложного природного объекта. В природной системе они формируются такими, чтобы обеспечить

выполнение глобальной функции системы — самоподдержание путем саморегуляции [18, 50].

Кибернетический подход в системных исследованиях природных объектов позволяет рассматривать их как управляющие системы [168, 299]. Анализ связей между элементами системы при этом может выполняться по модели «черного ящика», когда рассматривается состояние системы на входе и на выходе, а функциональные связи между компонентами устанавливаются на основе дополнительно проведенных испытаний. Этот метод применяется на первых стадиях исследования, он не предполагает наличия априорных представлений об отношениях элементов в системе, а сам анализ в этом случае проводится прежде всего для того, чтобы познать эти отношения. Выводы при этом нередко делаются на основе балансовых расчетов, выполненных на основе данных о потоках веществ на входе и выходе. Механизм взаимоотношений элементов системы при таком анализе остается неизвестным. Тем не менее по результатам подобного исследования системы строится модель ее структуры и функционирования, которая затем может быть использована для прогноза состояния системы и ее управления. Более надежными являются модели, построенные на основе априорных представлений о взаимодействии элементов системы, о прямых и обратных связях между ними.

Особой сложностью отличаются природные системы, включающие человека. Основная концепция современного системного экологического подхода к таким системам состоит в том, что человечество в совокупности со своей производственной деятельностью является частью природно-антропогенного цикла, а не чем-то, стоящим вне природы или над ней. Человек влияет на окружающую его природу, а природа, в свою очередь, влияет на человека. В системах, включающих в себя человека, саморегулирующая функция природы нарушена. Система сохраняет адаптированность, способность проявлять гибкую устойчивость в определенных пределах внешнего воздействия. Но решающая роль в таких системах всегда принадлежит человеку. Повышая антропогенную нагрузку, человек может подавить способность природных систем к саморегуляции и вызвать тем самым их деградацию. В любых экологических исследованиях необходимо рассматривать как прямые, так и обратные связи во взаимоотношениях природных факторов и человеческого общества и анализировать систему более высокого уровня, а именно соэкосистему [274, 284].

В настоящее время накоплен большой опыт системных исследований в географии, геоморфологии, ландшафтоведении, биогеоценологии, биогеохимии [18, 32, 50, 64, 65, 68, 69, 89, 173, 205, 218, 225, 229, 230, 255, 260, 262]. За последние годы в географической науке

разработан ландшафтно-системный подход, который стал распространяться за ее пределы как общенаучный метод познания окружающего мира. Он базируется на представлениях о том, что любой природный процесс, любое взаимодействие общества и природы, любой объект на земле либо входит в одну из ландшафтных единиц, либо испытывает их влияние, либо сам влияет на них и способен изменить. Ландшафт рассматривается как иерархическое сложно организованное целое. Сформулированы основные системные ландшафтно-географические постулаты, которые показывают место ландшафта в физической картине мира и характеризуют его главные черты [225]:

1. Системная аксиома: окружающий нас мир системен, все разнородные элементы его взаимосвязаны.

2. Иерархическая аксиома: окружающий нас мир обладает иерархическим устройством, следствием этого является наличие в системах низшего ранга изоморфных свойств, отражающих свойства систем высшего ранга.

3. Временная аксиома: наблюдаемое современное явление — момент в общем ходе прошлого и будущего развития материального мира.

4. Планетарная аксиома: планеты Солнечной системы являются открытыми системами, связанными с экзогенными (солнечными) и эндогенными (внутрипланетными) источниками энергии.

5. Землеведческая аксиома: для географической оболочки Земли характерно присутствие живого вещества и человечества, деятельность которого определяет многие черты состава земных оболочек. Неравномерное распределение солнечной энергии обусловило на планете Земля наличие океана и суши, климатических поясов, неравномерность растительности и деятельности человечества.

6. Ландшафтная аксиома: в географической оболочке Земли существуют иерархически соподчиненные части — ландшафты, их аквальные и наземные части. Каждый из ландшафтов состоит из взаимосвязанных компонентов, образованных геосистемами более низкого ранга.

Методы системного анализа позволяют продолжить этот иерархически организованный ряд следующими аксиомами: почвенной и почвенно-химической.

7. Почвенная аксиома: почва — область сосредоточения жизни, центральный компонент ландшафта, выполняющий на Земле специфические функции как результат взаимодействия природных сред, способный, в свою очередь, оказывать на них обратное воздействие, так как обладает плодородием и обеспечивает защиту сопредельных сред от загрязнения.

8. Почвенно-химическая аксиома: почву составляют соединения химических элементов, которые обеспечивают устойчивость почвы

и возможность выполнения ею экологических функций. Соединения химических элементов в почве объединены в систему соподчиненными процессами образования, трансформации химических веществ и перераспределения их в пределах всех фаз почвы, почвенных горизонтов, почвенного профиля, биогеоценоза, ландшафта, биосферы.

1.2. Системная организация почвы

В генетическом почвоведении основной элементарной единицей и предметом исследования является почвенный индивидуум — синоним понятия почвенный профиль — как система взаимосвязанных горизонтов [20, 21, 144], как фрагмент почвенного покрова, соответствующего элементарному ареалу растительности — парцелле [131], как педон, включающий наименьший объем почвы, который выявляет неоднородность почвенных свойств по горизонтам [147] или как единое материальное целое в трех измерениях [237].

Системой более высокого уровня организации является почвенный покров. Исходной единицей почвенного покрова является элементарный почвенный ареал [285]. По В. М. Фридланду (1970, 1972), почвенный покров есть иерархическая пространственная организация элементарных почвенных ареалов, различающихся по сложности и неоднородности. Им выделены: 1 — элементарные почвенные ареалы, объединяющие почвы по их генезису; 2 — микро- и мезоструктуры (почвенные районы), объединяющие почвы на основании общей истории, генетико-морфологического строения, генетических свойств и многокомпонентности; 3 — монотипные и политипные макроструктуры (районы, округа), объединенные на основе единого состава почвенного покрова, его структуры и истории; 4 — провинции, фации, подзоны, области, выделенные на основе состава почвенного покрова.

Почвенный индивидуум разделяется на подсистемы по разным признакам. По морфологических признакам Э. А. Корнблюм (1975) выделил полиморфоны, сложенные мезо- и микроформами. Положив в основу иерархической организации почвы морфологические уровни органофилия почв, Л. А. Гришина (1974) вычленила мегаформы, макроформы, мезоформы и микроформы органофилия. М. И. Дергачева (1989) разработала иерархически организованную систему гумусовых веществ почв. Рассматривая почву как совокупность структурных отдельностей, А. Д. Воронин (1978) в качестве элементарной единицы почвы выделил элементарную почвенную частицу (ЭПЧ), которая представляет собой обломки пород и минералов, связанные аморфными соединениями, и не поддается пептизации. Такая элементарная почвенная частица определяет особенности структуры и функционирование почвы

на всех ее более высоких уровнях организации. В соответствии с этим А. Д. Воронин выделил ряд уровней организации почвы. На молекулярно-ионном уровне в качестве элементов ее выступают молекулы и ионы почвенного раствора и поверхности почвенных частиц. Агрегатный уровень создается взаимодействием ЭПЧ, а горизонтный — взаимодействием агрегатов и новообразований. В качестве подсистем выделяют также такие уровни структурной организации почвы, как атомарный, кристалло-молекулярный, горизонтный, профильный [237], или уровни элементарных почвенных частиц: агрегатный, агрегатно-горизонтный, горизонтно-профильный, профильно-ландшафтный [207].

В иерархии процессов, составляющих суть главного почвообразовательного процесса, А. А. Роде (1971) выделил 3 группы микропроцессов с учетом особенностей превращений и обмена веществом и энергией между почвой и другими природными средами, между почвенными компонентами. Выделены микропроцессы: 1 — обмен веществом и энергией между почвой и другими природными телами, растениями, атмосферой, породами; 2 — превращения веществ и энергии в самом почвенном теле (разложение органических веществ, синтез органических веществ, окисление и восстановление железа, аммонификация и нитрификация, разрушение и синтез минералов и т. п.); 3 — передвижение вещества (влаги, газов, почвенной массы, пара и т. д.) в почвенном профиле. Сочетание микропроцессов составляет суть частных почвообразовательных процессов (ожелезнение, оглеение, осолодение и пр.), комплекс которых формирует почвенные горизонты. Сложный общий почвообразовательный процесс (черноземный, подзолистый и пр.) обеспечивают специфические для данных условий частные почвообразовательные процессы. На этих основаниях почва рассматривается как результат множества взаимосвязанных процессов, т. е. как природная система.

В основе анализа почвы как открытой многофазной системы лежат представления о механизмах образования различных фаз почвы под влиянием потоков вещества вне и внутри системы. Познать почву, по мнению К. К. Гедройца (1926), означает познать фазы почвы (твердые, жидкие и газообразные) в отдельности и в их совокупном взаимоотношении, изучить статику и динамику этой системы. Важность этих свойств подчеркнута в определении, данном В. А. Ковдой (1973) и Б. Г. Розановым (1975): почва — это сложная полифункциональная открытая (многофазная) структурная система в поверхностной части коры выветривания горных пород, являющаяся комплексной функцией горной породы, организмов, климата, рельефа, времени и обладающая плодородием. Такое определение, наряду с функциональной и атрибутивной, содержит и субстантивную характеристику почвы.

Субстантивная характеристика почвы не менее важна, чем функциональная и атрибутивная. Все материальные составляющие почвы — это не что иное, как химические вещества, соединения химических элементов. Химические вещества почвы — это не механическая смесь, а определенным образом организованная природная система. Рассматривая почву как систему соединений химических элементов, можно выделить в ней ряд иерархически организованных подсистем, которые различаются по следующим признакам: механизмы образования химических веществ, дальность и скорость их переноса в почве. Воздействие процессов каждого иерархического уровня ведет к созданию системы почвенных соединений химических элементов соответствующей категории. В качестве наименьшей структурной единицы, характеризующей специфические свойства почвы как природного объекта, может быть выделена элементарная система соединений химических элементов. Она представляет собой теоретически обособленную систему всех соединений любого химического элемента в составе твердых, жидких, газообразных фаз почвы органической и неорганической природы, взаимосвязанных процессами трансформации и перераспределения вещества и энергии, протекающими на вещественно-фазовом уровне (табл. 1). Материальным носителем элементарных систем всех химических элементов почвы является минимальный объем почвенной массы (морфон, горизонт), в котором присутствует необходимый и достаточный перечень химических веществ, которые представляют все их

Таблица 1. Элементарная система соединений химических элементов почвы



разнообразии в почве. При отсутствии любого из них почва утрачивает специфические свойства морфона, горизонта, профиля.

Перечень соединений, в состав которых входят химические элементы в почвах, был предметом внимания В. И. Вернадского (1927), А. П. Виноградова (1952), R. L. Mitchell (1955), Н. Hodgson (1963), Н. Г. Зырина (1968, 1974) и других. Обобщение теоретического и экспериментального анализа соединений химических элементов почвы позволяет выделить следующие главнейшие группы: а) прочносвязанные соединения в составе твердых фаз почвы; б) подвижные соединения в составе твердых фаз почвы; в) соединения в составе почвенного раствора; г) в составе почвенного воздуха; д) в составе живого вещества. Каждая из названных групп содержит большой набор химических веществ. Прочносвязанные соединения представлены химическими веществами первичных минералов исходных пород, вторичных минералов силикатной и несиликатной природы, труднорастворимыми солями, органическими и органо-минеральными веществами. К подвижным соединениям твердых фаз почвы относятся способные к обмену ионы почвенного поглощающего комплекса, рыхлосвязанные соединения, представленные легко- и среднерастворимыми солями и комплексами. В почвенном растворе химические элементы присутствуют в форме свободных ионов и продуктов их взаимодействия с водой, молекулами и ионами других химических элементов раствора.

Периодическая повторяемость элементарных систем соединений химических элементов как однотипно организованных инвариантных структур, взаимосвязанных процессами водной и биогенной вертикальной миграции, формирует систему соединений химических элементов почвенного профиля. Систему соединений химических веществ биогеоценоза (в том числе почвенных), наряду с вещественно-фазовыми превращениями химических веществ и их внутривертикальной миграцией, формируют процессы перераспределения химических элементов между компонентами биогеоценоза. Процессы латеральной миграции и глобального переноса веществ ведут соответственно к созданию ландшафтно-геохимической системы и биосферы в целом, которая в качестве обязательной составляющей включает в себя систему химических веществ почвы (табл. 2). Организация и экологическая роль системы почвенных химических веществ антропосферы, сформированных под влиянием производственной деятельности человека, зависят от уровня концентрации этих веществ и совместимости или несовместимости их антропогенных потоков с природными [261]. Таким образом, каждая из систем почвенных соединений химических элементов формируется как компонент системы более высокого иерархического уровня (ландшафта, биосферы) и в свою очередь состоит из подсистем

Таблица 2. Схема иерархической организации системы соединений химических элементов почвы

Уровень	Система	Системообразующие отношения	Подсистемы
Вещественно-фазовый	Элементарная система соединений химических элементов в почвах	Процессы синтеза, разрушения, трансформации веществ в результате реакций осаждения–растворения, сорбции–десорбции, ионного обмена, диффузии, образования дисперсных систем, гидратации, гидролиза, диссоциации, комплексообразования, окисления–восстановления	Прочносвязанные вещества, подвижные соединения твердых фаз, вещества раствора, почвенного воздуха, почвенной биоты
Почвенно-профильный	Система соединений химических элементов почвенного профиля	Процессы водной и биогенной внутрипрофильной миграции веществ	Соединения химических элементов почвенных морфонов, горизонтов
Биогеоцено-тический	Система соединений химических элементов биогеоценоза	Процессы перераспределения вещества в биогеоценозе	Соединения химических элементов почвы, породы, почвенных вод, воздуха, живого вещества
Ландшафтно-геохимический	Система соединений химических элементов ландшафтно-геохимической арены	Процессы латеральной миграции и аккумуляции веществ в ландшафте	Соединения химических элементов компонентов элементарных ландшафтов
Биосферный	Система соединений химических элементов биосферы	Процессы глобального геологического и биологического круговоротов веществ	Соединения химических элементов почвенного покрова, литосферы, гидросферы, атмосферы, живого вещества планеты

более низкого уровня (почвенного профиля, горизонта, отдельной фазы почвы, соединений отдельного химического элемента, иона).

Глава 2

Элементарная система соединений микроэлементов в почве

«Мы можем отличить в истории химических элементов земной коры несколько разных групп систем равновесия... Эти группы более или менее независимы, и химический элемент, включенный в них, подчинен в каждой группе весьма различным физико-химическим закономерностям. Можно свести изучение геохимических проблем к изучению истории каждого химического элемента в условиях каждой из этих групп и к их взаимному соотношению. Я буду называть эти разные группы систем равновесия разными формами нахождения химических элементов... Формы нахождения были выделены чисто эмпирически, причем оказалось, что каждая из них отличается особым состоянием в ней атомов. По существу, это области разного состояния атомных систем».

В. И. Вернадский. Очерки геохимии, 1927 (7-е изд., 1983)

2.1. Структура и функционирование элементарной системы соединений микроэлементов в почве

2.1.1. Прочносвязанные соединения микроэлементов в почве

На долю прочносвязанных соединений приходится основная часть общего содержания микроэлементов в почвах (до 90 % и более). К ним относятся микроэлементы в составе первичных минералов исходных пород и вторичных минералов силикатной (глинистые минералы) и несиликатной (оксиды и гидроксиды металлов, соли) природы. Микроэлементы, прочносвязанные в составе органических остатков и продуктов их трансформации (в том числе гумусовых веществ), оказывают меньшее влияние на уровень общего содержания микроэлементов в почве из-за относительно невысокой доли и значительно меньшей устойчивости по сравнению с минеральными носителями микроэлементов.

Генетическая зависимость микроэлементного состава почвы от микроэлементов почвообразующей породы очевидна. Но корреляционная связь между уровнями общего содержания микроэлементов в почве и породе характеризуется разной степенью прочности. Механизмы

этой связи раскрывает анализ вещественного состава прочносвязанных соединений микроэлементов.

Далее обсуждаются экспериментальные данные, показывающие закономерности изменения содержания и вещественного состава прочносвязанных соединений микроэлементов в различных почвах, которые получены с помощью следующих методов анализа. Соединения микроэлементов в составе первичных минералов (общее содержание, содержание в составе рудных минералов и легких минеральных фракций): анализ выделенных из почв гранулометрических фракций размером $>0,01$ мм, фракций с $d > 2,75$ г/см³, с $d < 2,75$ г/см³. Микроэлементы в составе глинистых минералов: анализ фракций $<0,001$ мм и $0,001-0,01$ мм, очищенных и неочищенных от органоминеральных пленок. Микроэлементы в составе оксидов и гидроксидов железа: анализ вытяжек из почв раствором Тамма, раствором Тамма при облучении ультрафиолетом, раствором Мира—Джексона. Оксиды и гидроксиды марганца растворяли реагентами: 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + 2$ г/л Na_2SO_4 ; 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + 8$ г/л Na_2SO_4 ; 0,1 н. $\text{NH}_2\text{OH} + (\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ в 0,01 н. HNO_3 ; 10 % H_2O_2 в 0,01 н. HNO_3 . Микроэлементы в составе органических веществ: экстракция 30 % $\text{H}_2\text{O}_2 + 1$ н. H_2SO_4 ; 0,01 н. $\text{HNO}_3 + 0,05$ М ЭДТА.

Первичные минералы исходных пород — основной источник всех микроэлементов почвы за исключением иода и брома, главным источником которых является океан. Общие закономерности распространения микроэлементов в литосфере выявлены (В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, В. М. Гольдшмидт, А. П. Виноградов, А. А. Беус, А. Б. Ронов, К. К. Турекьян, К. Ведеполь, С. Тейлор и др.). Установлена приуроченность микроэлементов к определенным группам минералов, которая обусловлена как строением атомов элементов, так и кристаллохимией минералов. Согласно закону Ф. У. Кларка—В. И. Вернадского, в почвах, как и во всех природных объектах планеты Земля, распространены все известные в природе химические элементы. Закон В. М. Гольдшмидта гласит, что абсолютное количество элементов в земной коре зависит, главным образом, от строения атомного ядра, а распространение элементов, связанное с их миграцией, обусловлено строением наружных электронных оболочек атомов.

Основную категорию составляют элементы, изоморфно замещающие атомы в решетке минералов. Вторую группу составляют элементы, адсорбированные на поверхности или в дефектах структуры, в пустотах решеток минералов. Третью — микроэлементы, входящие в состав акцессорных минералов [297].

Изоморфное замещение определяется способностью разных типов атомов располагаться в одних и тех же положениях кристаллической

структуры и имеет числовую характеристику, а именно количество атомов разного сорта, вошедших в те или иные позиции минералов. Параметрами изоморфного замещения являются радиус иона и его заряд, потенциал ионизации, электроотрицательность, удельная энергия решетки. Широко используется система величин эффективных радиусов атомов и ионов В. М. Гольдшмидта—Ф. Паулинга и основанные на ней представления о том, что решающим фактором образования плотнейших упаковок кристаллических веществ является координационное число, которое зависит от соотношения радиусов катионов и анионов. Применяется также система ионно-атомных орбитальных радиусов, согласно которой радиус атома или иона определяется тем, какие электронные оболочки участвуют в образовании химической связи [160]. При положительной ионизации, сопровождающейся отрывом всех электронов, размеры атомов уменьшаются, при отрицательной — увеличиваются. Для расчета межатомных расстояний в химических соединениях определяют орбитальные радиусы возбужденных уровней. Изоморфные замещения имеют место в тех случаях, когда ионно-атомные радиусы пар замещающихся элементов различаются не более, чем на 15%.

Изоморфные замещения на микроэлементы возможны в рядах минералов: шпинели (Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, Co; Al, Fe, Mn; Cr, Ti, V), оливин (Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr), гранат (Ca, Mg, Fe, Mn; Al, Fe, Mn; Cr, Ti, V), эпидот (Al, Fe, Mn; Cr, Ti, V), турмалин (Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr; Al, Fe, Mn; Cr, Ti, V), гиперстены (Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr), амфиболы (Al, Mg, Mn), роговые обманки (Ca, Mg, Fe, Mn). Магнетит $FeFe_2O_3$ может иметь состав $CuFe_2O_4$, $MnMn_2O_4$ [26, 269, 297]. В магнетит изоморфно входят Ti, Mn, Cr, Co, Al, Zn, Mo, Cu, Ga. Особенно высоким бывает в железистых и железисто-магнезиальных минералах содержание цинка. Замещения Fe, Mg, Mn, Co происходят преимущественно в октаэдрах силикатов, а Zn, Cu, Mo проявляют связь с железомagneзиальными минералами [297]. Изоморфно может входить в решетку силикатов бор — предположительно в результате замещения кремнекислородных тетраэдров на тетраэдры борат-ионов [26, 324]. Мышьяк может входить в состав тяжелых минералов в результате изоморфных замещений в ряду элементов P, Sb, V [46, 196].

Силикаты по способности к накоплению микроэлементов образуют ряды [297]:

Cu — биотит > гранат > плагиоклаз > гиперстен > оливин;

Mn — гиперстен > оливин > плагиоклаз.

Акцессорные минералы имеют более высокие концентрации микроэлементов, но доля этих минералов (апатит, циркон, ильменит,

титаномагнетит, рутил, сульфиды) в породах обычно невелика. Собственные минералы микроэлементов присутствуют, как правило, в скудных количествах. Например, чрезвычайно мало распространены в породах минералы цинкит (ZnO), ковеллин (CuS), борнит (Cu_5FeS_4). Чаще медь и цинк находятся в форме изоморфной примеси в слюдах, амфиболах, ильменитах, роговых обманках [26, 324]. Так же редко встречаются сульфиды мышьяка реальгар и аурипигмент, арсениды (мышьяково-серебряная обманка, теннантит, энаргит), оксиды мышьяка (арсенолит, клаудетит).

Концентрации микроэлементов в минералах варьируют очень широко. Повышенные концентрации Ga, Sr, Ba могут наблюдаться в плагиоклазах, Cr, V, Ni, Co, Mn — в пироксенах, Cr, V, Cu — в шпинелях. До нескольких процентов марганца обнаруживается в ильмените, в пироксенах, в оливине марганца может содержаться до 1 700–2 100 мг/кг, в биотите, диопсиде — до 1 500 мг/кг. Меди в пироксенах содержится в среднем 30 мг/кг, в биотите — 40 мг/кг, в гранатах — 25 мг/кг, в оливине — до 150 мг/кг. Количество мышьяка в амфиболах, пироксенах и полевых шпатах составляет в среднем 1 мг/кг и менее [196]. В магнетитах содержание мышьяка колеблется от 2–3 до 16–20 мг/кг.

Закономерная связь микроэлементного и минералогического состава пород нашла отражение в геохимических классификациях элементов Ф. Кларка, В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана. В. М. Гольдшмидт (1937) и А. Е. Ферсман (1955) выделили ассоциации элементов, дифференциация которых происходит при застывании магмы. Атмофильные элементы улетучивались из магмы, литофильные или оксифильные концентрировались в остаточной магме, халькофильные группировались вместе с серой, сидерофильные — вместе с железом. Позже были выделены элементы биофильные, имеющие склонность концентрироваться в живых организмах.

В соответствии с этим выделяются следующие группы элементов:

- 1) атмофильные элементы: H, C, N, O, Cl, Br, I;
- 2) элементы горных пород (литофильные, оксифильные): Li, Be, Na, Mg, Al, Si, O, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba, Y, Zr, Nb, Mo, V, F, Se, Ti, V, Cr, Mn, Cl, Tc, Hf, Ta, W, Re;
- 3) сидерофильные элементы (в составе железных руд): Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, P, Mo, Sn, Ge;
- 4) халькофильные элементы (в составе сульфидных руд): S, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi, Co, Ni, Mo, Ag;
- 5) биофильные элементы: B, C, N, O, P, S.

Возможно вхождение одних и тех же элементов в разные ассоциации. Дифференциация микроэлементного состава различных мине-

ралов обеспечивает диапазон концентраций этих элементов в разных породах [208]. В магматических и метаморфических кислых породах (гранитах, липаритах, гранито-гнейсах) накапливаются редкоземельные элементы, Ba, Sr. Глины и сланцы, на долю которых приходится около 80 % всех осадочных пород, близки по своему составу к гранитам [49, 66]. В изверженных породах среднего состава (андезитах, базальтах) концентрируются халькофилы Cu, Zn, Pb и др., в изверженных породах основного и ультраосновного состава — сидерофильные элементы V, Co, Cr и др. В карбонатных породах, как правило, низко содержание большинства микроэлементов, за исключением Sr, в органических породах (углях, углистых сланцах) высока концентрация B, Ge, Mo. Носителями бора в кислых породах являются серитизированные плагиоклазы, в гранитах содержание бора может определяться присутствием турмалина. В осадочных породах высокий уровень содержания бора обеспечивают бораты [35, 79, 319, 336].

Концентрация микроэлементов в осадочных породах связана с основными закономерностями распределения их в процессе литогенеза (табл. 3). Выявлены региональные закономерности микроэлементного

Таблица 3. Приуроченность микроэлементов к осадочным породам [324]

Породы	Микроэлементы
Песчаники	Sn, Zr, Ti, Th, Au, Pt
Сланцы глинистые и битуминозные	Mo, Cu, Ni, Co, B, Ag, Au, Sc, Cd, Se
Железные и марганцевые руды, бокситы	Be, Ga, Nb, Ti, V, As, Sb, Mo, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, B, Ba, Li
Известняки, доломиты	Ba, Sr, Pb, Mn
Соли	B, J, Br

состава пород. На территории бывшего СССР выделено шесть крупных геохимических областей с различной геохимической специализацией, например, Дальневосточная область с халькофильно-сидерофильной специализацией, Казахстанско-Западносибирская с литофильной и халькофильно-литофильной, Центральноевропейская с литофильной специализацией [62].

Покровные отложения в своем минералогическом составе несут черты исходных изверженных пород. Например, покровные отложения юга Западной Сибири составляют апатит-циркон-амфибол — эпидотовую терригенно-минералогическую провинцию, где состав отложений связан с кислыми изверженными породами Горного Алтая и Северного Казахстана [203]. Н. М. Страхов (1960) повышенное содержание микроэлементов в осадках водоемов и аллювиальных отложениях связывал

с их высокими концентрациями в тонкодисперсных фракциях перенесенного и переотложенного материала. Например, микроэлементный состав аллювиальных отложений долины реки Риони отражает состав средних магматических пород региона [250].

Обогащенность основных пород металлами обусловлена присутствием в качестве породообразующих минералов плагиоклазов, пироксенов, амфиболов, роговых обманок, слюд, оливина, авгита, богатых элементами группы железа. А. П. Виноградов (1962) приводит следующие средние содержания микроэлементов в основных породах: Mn — 2 200 мг/кг, Cu — 140 мг/кг, Zn — 130 мг/кг. Изверженные породы обычно бедны As, среднее содержание элемента в них составляет 2 мг/кг. Особенно мало As (<2 мг/кг) в кислых породах. В кристаллических и глинистых сланцах содержится 2–18 мг/кг As, в известняках 1–2 мг/кг, в песчаниках менее 1 мг/кг [46]. Содержание бора в горных породах связано с присутствием боратов, боросиликатов, алюмосиликатов [35, 249]. В среднем в магматических породах содержится 10 мг/кг бора, низко содержание элемента в породах основного состава — 5 мг/кг. В средних и кислых породах, особенно излившихся, бора содержится почти на порядок больше. В основных и ультраосновных породах бор находится в составе темноцветных минералов — пироксенов, роговых обманок [79]. С приуроченностью микроэлементов к той или иной группе минералов горных пород связано поведение их в зоне метаморфизма и выветривания, состав осадочных пород.

Устойчивость минералов к выветриванию обусловлена их строением. По S. Goldich (1938) устойчивость первичных минералов возрастает в ряду: оливин, пироксены, амфиболы, биотит, полевые шпаты, калиевые полевые шпаты, мусковит, кварц. М. Jackson (1953) предложил такой ряд минералов по возрастанию их устойчивости: 1 — гипс, галит; 2 — кальцит, апатит; 3 — оливин, пироксены, 4 — биотит, глауконит; 5 — альбит, анортит, вулканическое стекло; 6 — кристобалит; 7 — мусковит, серицит; 8 — вермикулит; 9 — монтмориллонит; 10 — каолинит, галлуазит, аллофан; 11 — гиббсит, бемит; 12 — гематит, гетит; 13 — анатаз, рутил, циркон. В таблице 4 приведена схема группировки минералов по их устойчивости в зоне гипергенеза, предложенная Логвиненко (1967) [51].

Минералогический состав кор выветривания и почв может не только свидетельствовать о степени выветривания исходного материала, но и служить индексом выхода микроэлементов из решеток первичных минералов. На этом основании Р. Митчел (1955) определил следующий порядок освобождения микроэлементов при выветривании пород (табл. 5).

Таблица 4. Относительные ряды устойчивости минералов [51]

Устойчивость	Породообразующие минералы	Аксессуарные минералы
Весьма неустойчивые	Основные плагиоклазы, биотит, гипс, ангидрит, сидерит, галит, сильвин	Марказит, пирит, пирротин, оливин, фельдшпатоиды, сульфаты
Неустойчивые	Средние плагиоклазы, пироксены, амфиболы, кальцит, доломит	Апатит, барит, гематит, андалузит, ставролит, силлиманит, дистен
Устойчивые	Мусковит, ортоклаз, микроклин, кислые плагиоклазы	Монацит, эпидот, титанит, флюорит, магнетит,
Весьма устойчивые	Кварц, лимонит, глинистые минералы	Циркон, турмалин, рутил, топаз, шпинель, анатаз

Таблица 5. Порядок освобождения микроэлементов при выветривании минералов изверженных пород [324]

Минералы	Входящие в состав минералов микроэлементы
Оливин	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo
Роговые обманки	Ni, Co, Mn, Li, Sc, V, Zn, Cu, Ga
Авгит	Ni, Co, Mn, Li, Sc, V, Zn, Pb, Cu, Ga
Биотит	B, Pb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn, Cu, Ga
Апатит	редкоземельные элементы, Rb, Cr
Анортит	Sc, Cu, Ga, Mn
Андезит	Sc, Cu, Ga, Mn
Олигоклаз	Cu, Ga
Альбит	Cu, Ga
Гранат	Mn, Cr, Ga
Ортоклаз	Pb, Ba, Sr, Ga, Cu
Мусковит	F, Pb, Ba, Sr, Ga, V
Титанит	редкоземельные элементы, V, Sr
Ильменит	Co, Ni, Cr, V
Магнетит	Zn, Co, Ni, Cr, V
Турмалин	Li, F, Ga, B
Циркон	Hf

Гипергенные процессы ведут к глубокой геохимической трансформации исходных пород и к созданию кор выветривания, микроэлементный состав которых может существенно отличаться от исходных пород. Коры выветривания могут как обогащаться микроэлементами, так и обедняться ими. При разрушении неустойчивых первичных минералов коры выветривания лишаются подвижных элементов, но при этом в них относительно накапливаются более устойчивые минералы. За счет этого массовая доля микроэлементов, концентрирующихся в них, возрастает. Разрушение минералов и освобождение микроэлементов может сопровождаться их вторичной аккумуляцией. Например, выветривание

в условиях влажного тропического и субтропического климата глубоко изменяет минералы исходных пород и соотношение соединений микроэлементов в них, а минеральный состав покровных отложений в большей мере коррелирует с составом коренных пород [93].

Закономерности распределения микроэлементов по разным гранулометрическим фракциям кор выветривания и почв наиболее четко отражают генетическую связь микроэлементов с минералами. Наглядно свидетельствуют об этом результаты фракционирования соединений микроэлементов почвообразующих пород и почв биогеохимических провинций. В них всегда присутствуют минералы, обогащенные микроэлементами. Как правило, они представлены рудными минералами в составе фракции пыли.

Примером может служить распределение прочносвязанных соединений мышьяка в горных лесных почвах Северной Осетии (табл. 6).

Таблица 6. Содержание мышьяка в бурых лесных почвах Северной Осетии, в гранулометрических фракциях, выделенных из почв, и в минералах, выделенных из фракций

Разрез, почва	Глубина, см	As, общ. мг/кг почвы	As во фракции < 0,001 мм		As в тяжелых минералах фракции 0,05–0,25 мм	
			мг/кг фракции	% от As общ.	мг/кг минералов	% от As общ.
р. 1 бурая лесная	0–10	7,5	15,8	69	229	2
	50–60	8,2	17,4	62	333	3
	70–80	12,9	18,2	38	288	<1
	135–140	8,6	17,1	48	414	<1
р. 3 бурая лесная	0–11	19,0	30,0	36	422	1
	11–20	19,6	25,6	27	353	4
	20–30	24,3	24,2	45	435	5
	35–49	28,5	30,6	67	355	11
	82–99	25,0	36,4	50	351	28
	110–120	17,2	36,6	52	177	48
р. 8 бурая лесная	1–5	7,6	17,9	32	189	<1
	24–43	8,2	13,3	57	317	1
	84–104	8,0	16,6	90	119	<1

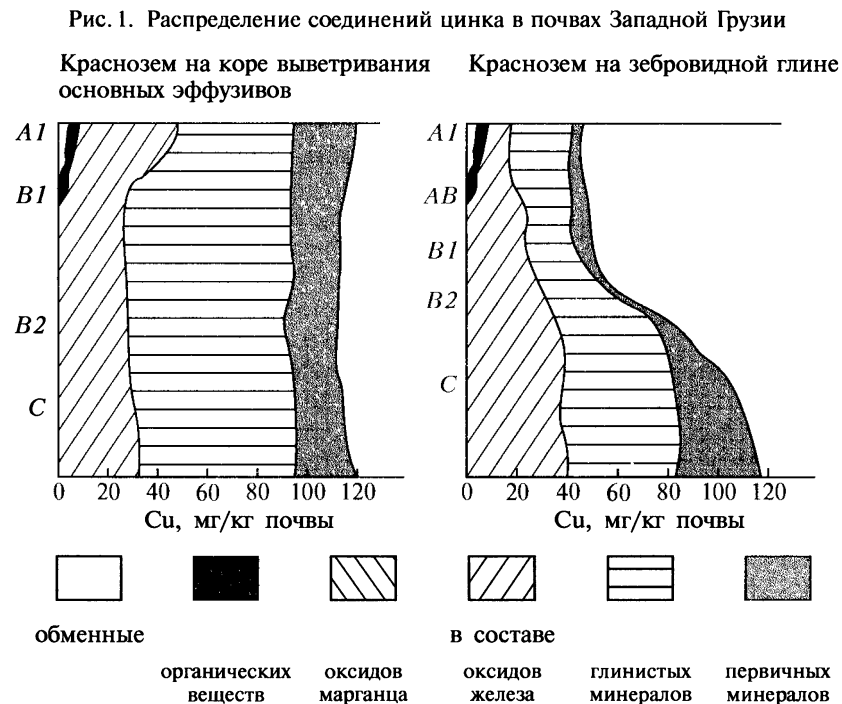
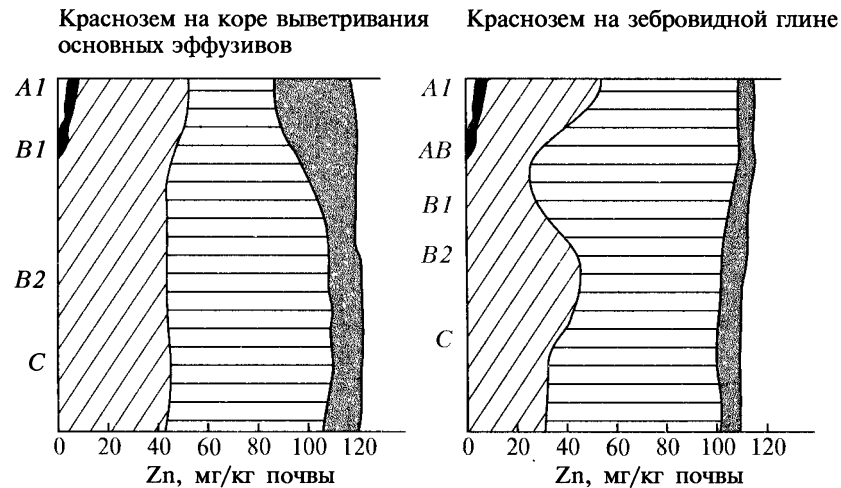
Среднее содержание элемента в почвообразующих породах региона (продуктах выветривания песчаников, известняков, сланцев) колеблется от 6 до 25 мг/кг, в подавляющем большинстве развитых на них бурых лесных почв — от 6 до 19 мг/кг. Как правило, на долю соединений, входящих в состав рудных минералов этих почв, приходится 0,1–4 % от общего содержания элемента (р. 1, р. 8).

Резко отличаются по содержанию мышьяка делювий сланцев, содержащий As более 25 мг/кг, и почвы, развитые на них, массовая доля элемента в которых составляет 19–28 мг/кг. Здесь прослеживается прямая зависимость общего содержания As в почвах от количества в продуктах выветривания сланцев и почвах первичных минералов, обогащенных элементом. В тяжелых минералах ($d > 2,75 \text{ г/см}^3$) пылевой фракции почв массовая доля As составляет 120–450 мг/кг, в них аккумулируется до половины общего запаса элемента в почвах (р. 3, табл. 6).

Анализ состава тяжелых минералов, выделенных из пылевых фракций почвообразующих пород Среднего Сихотэ-Алиня, показал, что дифференциация пород и почв по содержанию мышьяка в них также обусловлена присутствием тяжелых рудных минералов. В составе фракций 0,05–0,25 мм, выделенных из продуктов выветривания филлитов, темноцветных гранитов и липаритов, были идентифицированы минералы — концентраторы мышьяка — сульфиды, биотит, мусковит, серицит, магнетит, ожелезненный эпидот, шпинели. Возможно, им сопутствовали сульфиды мышьяка и арсенопириты. Эти минералы устойчивы в бурых и подзолистых почвах Приморья и определяют общее содержание элемента в них. В то время как в почвах со средним содержанием мышьяка количество тяжелых минералов колеблется от 0,2 до 0,8 % от массы фракции 0,05–0,25 мм, в почвах с повышенным содержанием элемента количество тяжелых минералов во фракции достигает 40 %. Массовая доля элемента в тяжелых минералах составляет 176–454 мг/кг мышьяка, в них накапливается 28–48 % от общего содержания элемента.

Степень влияния первичных минералов горных пород на микроэлементный состав почв и пород зависит не только от исходного минералогического состава, но и от длительности и интенсивности выветривания и соответственно глубины трансформации минералов. Об этом, в частности, свидетельствуют прочносвязанные соединения Cu, Zn, Mn в красноземах Западной Грузии, развитых на продуктах выветривания основных эффузивов, которые различаются по степени их преобразования. Рассматриваемые почвы представлены двумя разновидностями красноземов, одни из которых сформировались на корках выветривания андезитов и базальтов, а другие — на зебровидных глинах [118].

Количество металлов в составе первичных минералов в них существенно различается. В элювии основных пород на их долю приходится 20–30 % от общего количества Cu и Zn, Mn — 15–16 % (рис. 1, 2, 3). Минералогический состав тяжелых фракций на красноцветных корках выветривания Западной Грузии ($d > 2,75 \text{ г/см}^3$) показан в таблице 7. Содержание микроэлементов первичных минералов красноземов



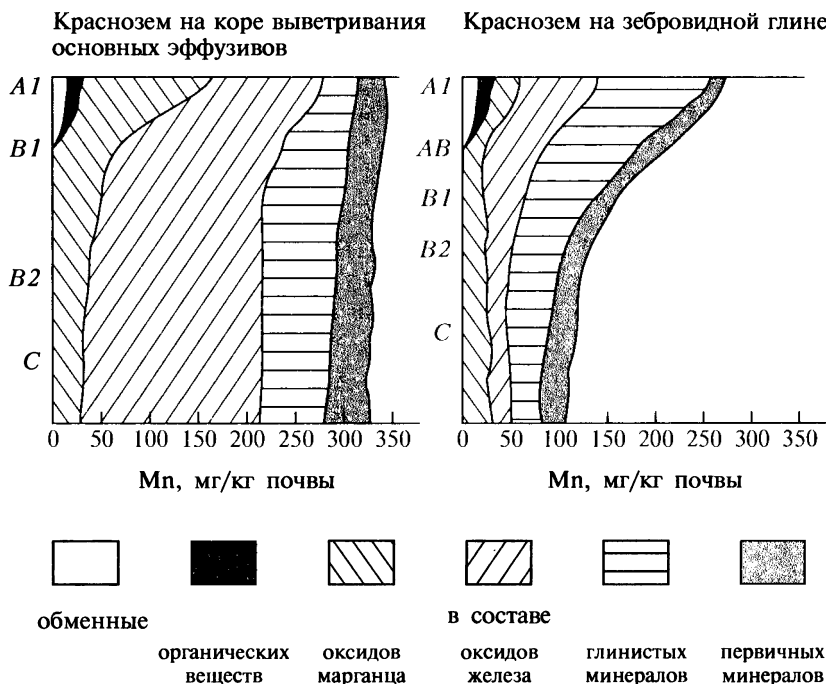


Рис. 3. Распределение соединений марганца в почвах Западной Грузии

обеспечивается в значительной мере рудными минералами, эпидотом, роговыми обманками, ильменитом.

Первичные минералы зевровидных глин, прошедшие более глубокие преобразования, характеризуются значительно меньшим количеством эпидота, магнетита, но в них вдвое выше содержание конечных продуктов разрушения первичных минералов — оксидов и гидроксидов железа, чем в корах выветривания основных эффузивов. Красноземы, развитые на зевровидных глинах, наследуют низкое содержание микроэлементов в составе первичных минералов — 3–4 мг/кг Cu, 5–6 мг/кг Zn, 15–16 мг/кг Mn, что соответствует 5–8 % их общего содержания.

Рассматриваемый ряд может быть дополнен красноземами Южного Вьетнама, развитыми на красноцветных корах выветривания, представляющих предельную стадию разрушения основных эффузивов. Выветривание основных эффузивов в субтропических условиях Южного Вьетнама привело к тому, что первичные минералы в них разрушаются почти полностью. В составе тяжелых рудных минералов микроэлементы сохранились в количествах, не превышающих доли процентов [188].

Таблица 7. Состав тяжелых минералов, выделенных из почв и почвообразующих пород Западной Грузии (% от массы фракции с $d > 2,5 \text{ г/см}^3$)

Почва	Горизонт	Оксиды и гидроксиды железа	Ильменит	Гранат	Роговая обманка	Эпидот	Циркон	Сфен	Магнетит
Краснозем на коре выветривания эффузивов	A	30	2	1	4	40	1	1	16
	C	40	3	1	1	2	4	<1	40
Краснозем на збровидной глине	A	77	6	1	3	1	<1	<1	<1
	C	80	6	1	4	4	1	1	8
Желтозем на элюводелювии сланцев	A	72	6	2	2	2	<1	<1	<1
	C	45	14	4	3	2	1	2	7

Влияние микроэлементов рудных минералов на общее содержание элементов наблюдается в различных породах. Например, в продуктах выветривания гранитоидов Северного Кавказа 70–90 % от запаса Mn приходится на биотит и роговую обманку, 10–25 % на полевые шпаты [206]. В гранитоидах Горного Алтая до 50 % Mn входит в состав магнетита, ильменита, эпидота. С плагиоклазами, калиевыми шпатами, мусковитами связывают уровни концентрации бора (8–30 мг/кг) в гранитах Горного Алтая [123].

Легкие минералы почв содержат чрезвычайно мало микроэлементов. В этом можно убедиться, если выделить из почв песчаные фракции, состоящие в основном из кварца и полевых шпатов, растворить оксалатом аммония железистые пленки, покрывающие зерна минералов, и отдельно проанализировать элюат и твердый остаток. Такой опыт был проведен с красноземами, желтоземами и бурыми лесными почвами Западной Грузии (табл. 8).

В подавляющем большинстве почв основная часть микроэлементов легкой фракции входит не в решетки легких минералов, а в пленки, покрывающие их. Например, концентрация Mn в составе пленок превышает концентрацию элемента в самих легких минералах в 4–15 раз, доля Si в оксидных железистых пленках почти вдвое больше, чем в решетках минералов. Подобные закономерности в распределении соединений марганца в таежных почвах наблюдала З. С. Караева (1970).

Освободившиеся из решеток первичных минералов микроэлементы переходят в раствор, а из раствора могут поглощаться слоистыми

Таблица 8. Содержание Fe, Mn, Zn, Cu в минералах легких фракций, мг/кг фракции (I — растворимые в оксалатном буфере, II — нерастворимые)

Разрез, почва	Глубина, см	Fe, %		Mn, мг/кг		Zn, мг/кг		Cu, мг/кг	
		I	II	I	II	I	II	I	II
Краснозем на зербовидной глине	3–16	4,0	0,5	680	80	36	52	22	18
	30–53	6,7	0,3	388	28	55	56	32	28
	670–700	1,6	2,3	2 100	140	18	46	46	140
Желтозем на делюви сланцев	0–5	1,5	0,2	480	30	14	16	14	8
	160–180	2,4	0,2	177	13	58	16	21	3
Кольматажная	15–40	1,4	1,9	800	250	18	36	39	15
Перегонно-накбонатная	0–20	1,0	1,1	950	205	86	72	55	15
Бурозем на песчаниках	0–16	10,8	1,0	30	30	38	28	76	16

алюмосиликатами, оксидами и гидроксидами железа. Химическая связь микроэлементов с вторичными соединениями оказывается менее прочной, чем в составе первичных минералов. Соотношение образующихся соединений зависит от свойств элемента, от вещественного состава почв, от почвенно-химических условий.

Марганец, например, в окислительных условиях переходит в состав разнообразных оксидов (псиломилан, манганит, браунит и др.). Оксиды — это основная форма нахождения марганца в зрелых почвах, и методы фракционирования соединений марганца в основном предназначены для разделения оксидов по их способности к восстановлению [329].

Достаточно широкое разнообразие природных ситуаций, влияющих на соединения марганца, наблюдается в почвах Западной Грузии. В верхней части красноцветной коры выветривания концентрация Mn по сравнению с исходной породой меняется мало и составляет 1 200–2 000 мг/кг, что характерно для тропических латеритных кор [164, 239]. На 90 % марганец в коре выветривания эффузивов представлен окристаллизованными оксидами. Этому благоприятствует хорошая аэрация (пористость их 53–58 %) и окислительная обстановка (ОВП — 315–520 мВ) [164, 239].

В зербовидных глинах и развитых на них красноземах Mn находится в форме относительно легко восстанавливаемых оксидов, они составляют 75 % от общего содержания. Это, по-видимому, более молодые свежесаженные гидроксиды $Mn(OH)_3$, $Mn(OH)_4$, минералы

типа пиролюзита, литиофорита, которые легче восстанавливаются, чем манганит или гаусманит. В делювии сланцев легковосстанавливаемых оксидов марганца очень мало.

Оксиды и гидроксиды марганца могут кристаллизоваться совместно с оксидами и гидроксидами железа, удерживая при этом микроэлементы в количестве 40–60 % от общего содержания в почве в процессе соосаждения, окклюзии. Соосаждение может быть результатом физической сорбции и хемосорбции. Адсорбция происходит на участках поверхности с некомпенсированными валентными силами, появление которых обусловлено дефектами кристаллической решетки. Хемосорбция возможна в кислой среде с образованием основных солей и других поверхностных соединений, а в щелочной среде с образованием алюмосиликатов, ферритов. Возможна совместная сорбция анионов с многовалентными катионами и катионов с многовалентными анионами, связанная с перезарядкой поверхности [231, 327]. При осаждении катионов с гидроксидами железа возможно образование полидисперсных комплексов, которые далее полимеризуются с образованием осадка гидроксида. На поверхности его образуется слой соосажденных ионов. Условия осаждения и получения осадка оказывают решающее влияние на его структуру и сорбционную емкость [231]. Изoeлектрическая точка осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ лежит около $\text{pH} = 6,2$. Но поглощение осадком Cu^{2+} и Zn^{2+} начинается уже с $\text{pH} = 3$ и при повышении pH увеличивается. Максимальное количество металлов захватывается при $\text{pH} = 5-8$, когда происходит полная перезарядка гидроксида [317, 318, 327].

Мощным накопителем микроэлементов в почве являются глинистые минералы. Фиксация микроэлементов глинистыми силикатами отмечалась давно [41, 66, 85, 92, 112, 116, 152, 306, 310, 311, 312, 313, 314, 320, 327]. Нередко находили, что количество катионов тяжелых металлов, удерживаемых глинистыми минералами, превышает емкость поглощения, определенную по кальцию, барию или натрию [289]. Часть металлов фиксируется в обменной форме, особенно в сильно кислой среде, часть закрепляется необратимо, что связано с проникновением катионов микроэлементов внутрь решетки монтмориллонита и иллита и замещением ими алюминия [324], с образованием комплексных ионов металлов типа ZnOH^+ или CuOH^+ и последующим безобменным поглощением их внутри или на поверхности глинистых структур. Во внутренний потенциалопределяющий слой минералов, свободные или комплексные ионы цинка могут входить через искажения, образованные алюмогидроксильными октаэдрами [314]. Монтмориллонитом элемент может удерживаться в октаэдрических позициях, не занятых алюминием, как комплексный ион ZnOH^+ . При этом ионное замещение не имеет места, емкость поглощения катионов

уменьшается, анионов — возрастает. В минералах, содержащих магний (монтмориллонит, вермикулит) на плоскостях разлома при разрыве связи $-\text{Mg}-\text{OH}$ или $-\text{Mg}-\text{O}-$, Zn^{2+} может замещать Mg^{2+} и оказывается в необменном состоянии. Этот процесс не отражается на адсорбционных свойствах минералов [314]. Возможно удерживание меди и цинка монтмориллонитом путем осаждения гидроксидов внутри и на поверхности кристаллов, а при рН, препятствующем осаждению их ($\text{pH} < 4$), — в результате замены иона H^+ минерала на двухвалентные ионы с образованием связи $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Al}=\text{}$, $-\text{Zn}-\text{O}-\text{Al}=\text{}$ и на одновалентные ионы типа MeX^+ , где X — анионы Cl^- , CH_3COO^- , OH^- [305, 313]. По И. Н. Антипову-Каратаеву (1947), необменная хемосорбция каолинитом меди происходит в результате поглощения комплексных ионов меди и образования на поверхности минерала нерастворимых химических соединений.

По возрастанию энергии поглощения катионов тяжелых металлов глинистые минералы образуют следующий ряд: каолинит, мусковит, иллит [324]. Элементы по их сорбционной способности располагаются в ряд: $\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^+$ [125, 324]. Иллит и монтмориллонит способны удержать до 100 мг/кг меди и цинка. Почвенные глинистые минералы сорбируют микроэлементов в 3–4 раза больше, чем чистые глинистые минералы из-за присутствия органо-минеральных пленок на поверхности минералов [327].

Закрепление микроэлементов в решетках глинистых минералов ведет к тому, что концентрация микроэлементов в илистых фракциях почв часто оказывается выше, чем в почве в целом, а доля микроэлементов илистой фракции достигает половины и более от их общего содержания.

Количественными показателями способности глинистых минералов удерживать микроэлементы служат результаты экспериментов по поглощению микроэлементов минералами, химические анализы илистых фракций, преимущественно состоящих из глинистых минералов, коэффициенты корреляционной связи между содержанием микроэлементов в илистых фракциях и их минералогическим составом.

Существенная доля микроэлементов в почвах — 30–60 % от общего запаса в почве — удерживается тонкодисперсными фракциями. Ниже приведены данные, которые позволяют проследить прямую связь микроэлементного состава почв с вещественным составом илистых фракций. Эти данные получены при анализе красноземных почв. Содержание Cu, Zn, Mn было определено в составе илистых фракций в целом, а также в экстрактах, в которых были растворены органо-железистые пленки, и в составе частиц глинистых минералов, очищенных от пленок. Установлено, что почти половина Cu и Zn, содержащихся в иле,

удерживается оксидами железа, и не более половины связано непосредственно со структурой глинистых алюмосиликатов.

Минералогический состав тонкодисперсных фракций влияет на уровень концентрации микроэлементов в почве. Это иллюстрирует анализ почв и илистых фракций исследуемых почв. Качественный анализ состава глинистых минералов выполнен рентгендифрактометрическим методом. О соотношении количеств глинистых минералов судили по высотам рефлексов минералов на рентгендифрактограммах. При постоянных условиях съемки количества глинистых минералов илистых фракций пропорциональны высотам соответствующих рефлексов.

Были измерены высоты 001-рефлексов глинистых минералов. Рефлекс 1,0 нм (образец без термической обработки) соответствует иллиту; разность между высотами рефлексов 1,0 нм на дифрактограммах непрокаленных образцов и прокаленных при 350 градусах — монтмориллониту и вермикулиту. Рефлекс 1,4 нм (без термической обработки) соответствует сумме монтмориллонита, вермикулита и хлоритоподобного минерала (табл. 9).

Степень участия того или иного минерала в накоплении микроэлементов точно выявить невозможно. На основании корреляционной зависимости между концентрацией микроэлементов и минералогическим составом илистых фракций можно только предполагать, что в оподзоленной желтоземной почве в верхней части профиля цинк концентрируется хлоритоподобными минералами в большей мере, чем иллитом. В нижней части профиля существенное участие в сорбции элемента принимает монтмориллонит.

Большие количества цинка удерживают глинистые минералы красноземных почв, особенно развитые на зебровидных глинах. Илистые фракции красноземных почв состоят в основном из метагаллуазита и хлоритоподобных минералов. Последние представляют собой смешанно-слоистое образование вермикулитовой и хлоритовой структур. В хлоритах возможны изоморфные замещения на Zn^{2+} и в октаэдрических, и в тетраэдрических позициях. Рефлекс $d/n = 1,4$ нм на дифрактограммах илистых образцов красноземных почв при отсутствии минералов монтмориллонитовой группы связан с наличием переходных хлоритоподобных минералов. Между высотой рефлекса 1,4 нм и концентрацией цинка в составе глинистых минералов прослеживается значимая прямая связь. Но на глубине 5–6 м никаких других глинистых минералов, кроме метагаллуазита, не обнаружено. Тем не менее, в этой толще в составе глинистых минералов находится 34 мг/кг цинка. Этот факт свидетельствует о способности метагаллуазита удерживать элемент, хотя и в меньших количествах, чем хлоритоподобный минерал.

Таблица 9. Сопоставление высот d/n 001-рефлексов глинистых минералов (мм) с концентрациями микроэлементов во фракции $< 0,001$ мм

Почва	Горизонт	Концентрация микроэлементов, мг/кг		Высота рефлексов на дифрактограммах (мм), соответствующих		
		Zn	Cu	иллиту	монтмориллониту	сумме монтмориллонита и хлоритоподобных минералов
Желтозем на элюводелювии сланцев	A1	105	30	20	2	10
	B1	88	37	19	3	11
	B2	65	32	36	7	13
	C	51	26	40	7	13
Желтозем	A	106	16	30	15	9
	B	99	26	24	3	6
Бурая лесная на песчаниках	A	40	38	43	7	13
	C	46	34	39	7	12
Краснозем на коре выветривания эффузивов	A	71	86	11	0	10
	B1	83	82	1	0	21
	B2	81	89	8	0	13
	C	66	98	2	0	7
Краснозем	A	81	77	6	0	11
	B2	45	90	2	0	6
	C	34	77	1	0	1
Краснозем на зебровидной глине	A	120	56	12	0	16
	AB	125	48	2	0	17
	B1	90	22	16	0	11
	B2	86	43	17	0	9
	C	45	70	2	0	2

Очень высокие концентрации меди (до 100–120 мг/кг) имеют глинистые минералы красноземов на коре выветривания основных пород. В них накапливается до половины общего содержания элемента, несколько меньше — в тонких фракциях краснозема на зебровидной глине. В красноземных почвах, помимо хлоритоподобных минералов, существенное участие в сорбции меди принимает и метагаллузит. Прослеживается корреляция концентрации меди глинистых минералов и количества метагаллузита. В мономинеральной метагаллузитивной толще на глубине 5–6 м концентрация меди наибольшая. Фиксация металлов метагаллузитом может быть обеспечена тем, что минерал имеет большее расстояние между слоями, чем каолинит, способен удерживать между слоями воду, возможно, и ионы металлов. Ф. В. Чухров, Б. Б. Звягин (1970), изучая медистые галлузиты, высказали предположение, что медь может в них изоморфно замещать алюминий

в октаэдрах. Возможно, это связано с тем, что гидролизованный ион меди удерживается в наибольшем количестве именно каолинитом.

Что касается марганца, то в исследованных почвах связи элемента с глинистыми минералами не выявлено. Концентрации марганца, связанного с глинистыми минералами в почвах Западной Грузии, очень низкие. Отсутствие накопления Mn в илистых фракциях отмечалось неоднократно [102, 271, 325]. Исследователи допускали возможность изоморфного вхождения марганца в октаэдрические и тетраэдрические позиции, но отмечали, что кристаллическая решетка минералов в этом случае неустойчива. Скорее всего, марганец удерживается в процессе осаждения оксидов или гидроксидов на поверхности тонкодисперсных частиц. Количество марганца, прочно фиксированного в форме оксидов на поверхности коллоидов, пропорционально величине их удельной поверхности. Содержание марганца в составе этой группы соединений наибольшее в красноземах, богатых илистыми частицами и устойчивыми оксидами железа. Возможно нахождение элемента в составе микроконкреций.

Подтверждением выявленных при прямом анализе почв закономерностей могут служить результаты корреляционного анализа. В почвах Западной Грузии коэффициент корреляции между общим содержанием меди и свободных оксидов железа значим и позволяет предполагать участие последних в распределении элемента в почвенном профиле. Особенно велико относительное количество меди, связанной с оксидами железа в почвах и горизонтах, богатых железом: в иллювиальных горизонтах оподзоленных желтоземов, в красноцветной коре выветривания.

Общее содержание Zn в почве мало зависит от количества свободных оксидов железа. Но коэффициент корреляции между количествами Zn и Fe, переходящим в шавелевокислую вытяжку из разных гранулометрических фракций, различен: для илистой фракции он равен 0,21, для пылеватой — 0,73, для фракции мелкого песка — 0,76. Это косвенно свидетельствует о неодинаковой степени связи между Zn и Fe во фракциях. Можно предполагать, что Zn, скорее всего, входит в состав микроконкреций, которые находятся в пылеватой и песчаной фракциях, и в меньшей мере связан с оксидными пленками на минеральных частицах. Поэтому концентрации Zn, удержанного оксидами железа, в красноземах имеют максимум в песчаной фракции. В коре выветривания эффузивов эти соединения цинка концентрируются в физической глине, удерживаются цементирующим материалом конкреций в результате окклюзии.

Закономерности изменения содержания этих же соединений Zn, Cu, Mn в бурых, подзолистых и дерновых почвах Приморья несколь-

ко иные; они отражают региональные особенности почвообразования [177]. В этих почвах выше доля прочносвязанных соединений металлов в составе первичных минералов и ниже — в составе свободных соединений железа.

Бор характеризуется специфическими особенностями связи с минералами. Как уже отмечалось, среди первичных минералов наибольшее влияние на уровень содержания бора оказывает присутствие турмалина. Это устойчивый минерал, который может длительно сохраняться при выветривании и почвообразовании в составе песчаных фракций. Второй максимум накопления приходится на токодисперсные фракции. Фиксация бора глинистыми минералами определяется особенностями их кристаллохимии [319, 326]. Наилучший депонент бора — иллит. Поглощение им элемента из водного раствора интенсивно протекает в интервале рН 5,0–8,5, т. е. при той реакции среды, которая охватывает почти полностью диапазон активности протона в почвенных растворах. Прочная фиксация бора в кристаллической решетке иллита возможна в результате внедрения бора в тетраэдры иллитовой структуры и замещения в них алюминия [23, 58].

Предполагается, что внедрение бора в структуру иллита происходит при образовании морских осадков. При высоком среднем содержании элемента в осадочных породах (от 85 до 120 мг/кг) глины морского происхождения содержат до нескольких сот мг/кг элемента, а солёные глины — до 1 500–2 200 мг/кг [49, 79, 193, 319]. Поскольку фиксация бора глинистыми минералами, прежде всего иллитами, связана с повышенной засоленностью морских бассейнов, бор считают показателем древнего морского происхождения пород [319].

Влияние этих двух групп минералов на формирование уровня содержания бора в исследованных почвах Западной Грузии четко прослеживается. Общее содержание бора в почвах Западной Грузии колеблется в широких пределах — от 10 до 80 мг/кг (табл. 10). Повышенное (в 5–10 раз) содержание бора обнаружено в некоторых желтоземах и буроземах, развитых на глинистых сланцах. Глинистые сланцы региона характеризуются большими запасами бора, 80–85 мг/кг. Это связано с накоплением элемента в кристаллах турмалина, присутствующих в тонкопесчаных фракциях, и с аккумуляцией бора в иллитах илистых фракциях.

Косвенным подтверждением этого является наличие корреляционной связи между содержаниями бора и иллита в илистых фракциях исследуемых почв. О количестве иллита во фракциях $<0,001$ мм и $0,001$ – $0,01$ мм судили по высоте рефлекса на рентгендифрактограммах с $d/n = 1,0$ нм и по суммарному содержанию $K + Na$, т. к. в иле почв региона отсутствуют другие $K^- Na^-$, содержащие минералы, кроме иллита.

Таблица 10. Содержание бора в почвах Западной Грузии и показатели состава гранулометрических фракций, выделенных из почв

Почва, горизонт	В, мг/кг почвы	Фракция < 0,001 мм			Фракция 0,001–0,01 мм	
		В, мг/кг фракции	Высота рефлекса d/n , 1,0 нм, мм	$K_2O + Na_2O$, % от массы фракции	В, мг/кг фракции	Высота рефлекса d/n , 1,0 нм, мм
Краснозем						
<i>A1</i>	12	18	11	1,0	10	1
<i>B1</i>	14	16	10	1,2	22	2
<i>B2</i>	12	20	8	1,1	30	12
<i>C</i>	9	15	2	1,0	15	1
Желтозем						
<i>A1</i>	34	31	20	2,1	54	17
<i>B1</i>	30	18	19	2,3	105	32
<i>B2</i>	37	38	36	2,2	43	19
<i>C</i>	48	40	40	2,4	58	28
Бурозем						
<i>A1</i>	58	78	43	3,5	100	51
<i>C</i>	77	76	39	3,8	102	80
Кольматаяная						
<i>A</i>	29	60	26	2,9	40	40
<i>C</i>	36	63	24	3,1	31	57

Для илстых фракций выявлена достоверная прямая корреляционная связь между концентрацией бора и количеством иллита. По количеству минерала и элемента в илстой фракции изучаемые почвы образуют ряд: бурая лесная > перегнойно-карбонатная > желтозем > краснозем на збуровидной глине > краснозем на коре выветривания эффузивов (табл. 9).

Повышенное содержание бора наблюдается в тонкодисперсных фракциях и почвах региона, сформированных на породах, происхождение которых связано с морскими осадками. Это буроземные почвы на третичных глинистых сланцах, желтоземно-подзолистые почвы, развитые на древних морских террасах.

Закономерности изменения содержания прочносвязанных соединений мышьяка в почвах Приморья раскрывают причину дифференциации почвенного профиля по общему содержанию элемента. Фракционирование прочносвязанных соединений мышьяка в подзолистых и бурых лесных почвах Приморья показывает, что элемент в них преимущественно связан с несиликатными соединениями железа и алюминия. В зоне рассеянного рудопоявления велика роль минералов тяжелых фракций, концентрирующих мышьяк.

Анализ закономерностей изменения прочносвязанных соединений вскрывает механизм влияния пород на микроэлементный состав почв. Степень связи микроэлементного состава почв и пород обусловлена как исходным минералогическим составом пород, так и свойствами самих элементов и почвенно-химическими условиями. Важное значение имеет длительность выветривания и почвообразования, глубина трансформации исходного материала. Чем моложе почва, тем сильнее связь ее состава с породой. Опираясь на представления об устойчивости к выветриванию минералов, Л. М. Томсон, Ф. Р. Трой (1982) классифицируют почвы по возрасту следующим образом: 1) молодые, состоят почти полностью из первичных минералов; 2) раннезрелые: первичные минералы — амфиболы, плагиоклазы, биотит — частично разрушены, накапливаются вторичные силикаты, среди них преобладают имеющие строение решетки типа 2 : 1; 3) позднезрелые: в илистой и большей части пылеватой фракции первичные минералы отсутствуют, среди глинистых преобладают минералы, имеющие решетку типа 1 : 1, в профиле возрастает количество несиликатных соединений железа и алюминия; 4) старые: исходные ил и пыль почти полностью удалены из горизонта *A*, в горизонте *B* накапливаются каолинит и несиликатные минералы.

Как правило, в гумидных и достаточно теплых областях специфичность почвообразования связана, в основном, с незрелыми почвообразующими породами. В умеренно увлажненных и аридных областях почвы, развивающиеся на незрелых и зрелых почвообразующих породах, довольно близки по степени трансформации исходного материала [286]. При глубоком длительном выветривании и почвообразовании, особенно в условиях высокой влажности и высоких температур, первичные минералы разрушаются (гидролиз, растворение, гидратация), подвижные элементы, прежде всего катионогенные, покидают структуру минералов и выщелачиваются. Оставшиеся элементы кристаллизуются через стадии образования промежуточных соединений, чаще всего аморфной природы. Возможны медленные трансформации минералов, а также усложнение структур в результате включения в них новых элементов [321, 258]. Для слоистых силикатов (слюды, хлоритов) характерно постепенное изменение их при сохранении кристаллической структуры. Выветривание полевых шпатов, ортосиликатов, вулканических стекол ведет чаще всего к их полному разрушению и кристаллизации новых минералов из конечных продуктов. Некоторые трансформационные изменения считаются свойственными почвам в большей мере, чем корам выветривания. Это циклы окисления — восстановления химических элементов, выход элементов из решеток минералов и переход в состав гидроксидов, внедрение элементов в межпакетные промежутки глинистых минералов [321]. Четкая зависимость микроэлементного

состава почв от пород наблюдается в том случае, когда при разрушении биотита, оливина, роговых обманок, авгитов, амфиболов, полевых шпатов микроэлементы относительно накапливаются в составе устойчивых минералов: турмалина, циркона, магнетита, ильменита, вызывая увеличение их относительного содержания. Взаимосвязь имеется и в тех почвах, где твердофазные продукты выветривания и почвообразования активно поглощают освободившиеся при разрушении первичных минералов элементы.

Ф. Дюшофур (1970) выделил ситуации, когда порода оказывает решающее влияние на химический состав почв. Они имеют место в слабообразованных почвах на молодом аллювии и полноразвитых интразональных почвах, в которых есть условия, препятствующие формированию зональных почв (засоленные, заболоченные, рендзины), в деградированных почвах, где материнская порода сильно влияет не только на минеральный состав почв, но и на растительность и тип гумуса. Примером ведущей роли почвообразующих пород служит повышенное содержание микроэлементов в аллювиальных почвах на пойменных отложениях, на глинистых и суглинистых четвертичных отложениях, богатство элементами семейства железа почв Предуралья, накопление бора в почвах, развитых на осадочных породах морского происхождения [35, 79, 249, 288, 298].

Перечень вышеназванных ситуаций может быть дополнен почвами биогеохимических провинций, существование которых связано со специфическим составом исходных пород, содержащих минералы рудных фракций, обогащенные микроэлементами.

Органические вещества почв, органические остатки, промежуточные и конечные продукты их трансформации, новообразованные органические и органо-минеральные соединения тоже способны относительно прочно удерживать микроэлементы. Механизмы возможной связи любых химических элементов с органическими веществами описаны Л. Н. Александровой [4, 5]. В зависимости от того, осуществляется ли связь химических элементов с органическими веществами путем обмена, комплексообразования или адсорбции, выделяется соответственно три типа органо-минеральных соединений в почве: гетерополярные соли, комплексно-гетерополярные соли, адсорбционные комплексы. В состоянии прочной связи находятся адсорбционные органо-минеральные комплексы на поверхности твердых частиц. Их образуют гуминовые кислоты, гуматы, фульваты и комплексные соли в процессе адсорбции и хемосорбции. Адсорбция осуществляется за счет электрокинетических и электростатических сил, хемосорбция — за счет образования новых соединений в результате химической реакции между компонентами.

Но содержание этих соединений в почвах невелико. В бурых лесных почвах Приморья, бурых лесных и красноземных почвах Западной Грузии в состоянии прочной связи с органическим веществом содержатся доли процентов микроэлементов от их общего количества в почве: марганца — около 8 мг/кг, цинка — от 1,2 мг/кг, меди — от 0,5 мг/кг (рис. 1, 2, 3). Лишь в перегнойно-карбонатных почвах количество это несколько больше. Выше содержание Си, Zn, Mn в составе органического вещества подзолистых почв, подбуров и бурых лесных почв Среднего Сихотэ-Алиня. Если нормировать концентрации микроэлементов, прочно связанных с органическими веществами, количеством этих органических веществ, то оказывается, что по каждому элементу полученные величины для разных почв отличаются незначительно.

Некоторые закономерности выявляются при анализе распределения соединений Си, Zn, Mn, связанных с органическими веществами в составе гранулометрических фракций из почв (табл. 11). Количество их находится в корреляционной зависимости от содержания во фракциях гумуса ($r = 0,74$). Концентрация микроэлементов органических соединений в иле и особенно во фракции тонкой пыли выше соответствующих содержаний в почве. Это обусловлено присутствием неполностью гумифицированных растительных остатков, а также гидроксидов, связанных с органическими веществами. Может влиять и тот факт, что гумус разных по размеру фракций различается по степени конденсированности ядра гумусовых кислот [251].

Распределение соединений марганца имеет характерные особенности. Почти повсеместно отмечается накопление Mn в верхних горизонтах различных почв. Как правило, оно связано не с органическими, а с минеральными соединениями элемента. Участие растительного покрова в накоплении элемента сводится к тому, что корни растений переносят Mn в верхнюю часть почвенного покрова. При гумификации органических остатков элемент, не связанный с ними прочно, быстро освобождается и фиксируется в форме диоксида, пополняя запасы минеральных соединений марганца в верхних горизонтах.

Итак, прочносвязанные соединения микроэлементов в составе первичных (породообразующих и акцессорных) и вторичных алюмосиликатов и несиликатных соединений Fe и Al определяют общий уровень содержания микроэлементов в каждом горизонте почвы и вклад каждой из названных групп в его формирование. Прочносвязанные соединения представляют стабильное устойчивое ядро системы соединений микроэлементов на вещественно-фазовом уровне ее организации. Объединяют и связывают их потоки вещества, постоянно формирующиеся в результате процессов образования, трансформации различных групп соединений химических элементов и их перераспределения между

Таблица 11. Содержание соединений Mn, Zn, Cu в составе органических веществ гумусированных горизонтов почв (красноземов, желтоземов и буроземов) и гранулометрических фракций, выделенных из почв (мг/кг почвы или фракции)

Почва		Краснозем на коре выветривания эффузивов		Краснозем на зербовидной глине			Желтозем на элюводелюви-и сланцев
		14–26	26–52	0–15	3–16	16–30	
Глубина, см		14–26	26–52	0–15	3–16	16–30	0–5
Mn	почва	25	16	10	21	8	80
	<0,001 мм	28	19	12	35	17	26
	0,001–0,01 мм	34	н.о.	16	9	6	90
	0,01–0,25 мм	16	н.о.	4	10	н.о.	н.о.
Zn	почва	2,5	1,1	1,3	3,8	1,0	2,1
	<0,001 мм	3,0	н.о.	2,5	7,8	1,7	4,8
	0,001–0,01 мм	4,7	н.о.	0,5	2,0	0,8	1,1
	0,01–0,25 мм	1,5	н.о.	0,5	0,5	н.о.	н.о.
Cu	почва	2,8	0,6	0,5	0,8	0,4	0,5
	<0,001 мм	3,0	0,9	0,9	1,0	0,7	1,5
	0,001–0,01 мм	3,6	н.о.	0,3	0,4	0,3	0,3
	0,01–0,25 мм	1,4	н.о.	0,3	0,4	н.о.	н.о.

различными фазами. Скорости этих процессов невелики. Время образования прочносвязанных соединений соответствует времени формирования почвенного профиля. Перечень и соотношение прочносвязанных соединений микроэлементов в почвах — свидетель прошлых и современных литогенных и гипергенных процессов разрушения, трансформации и синтеза минеральных, органических и органо-минеральных веществ в почвах.

2.1.2. Соединения микроэлементов почвенного раствора

Почвенный раствор представляет собой жидкую часть почвы, неоднородную по своему вещественному составу. К. К. Гедройц (1955) обращал внимание на неоднородность почвенного раствора, подчеркивая, что почвенный раствор является одной из составных частей сложной неоднородной системы, состоящей из большого числа физически обособленных компонентов.

Почвенный раствор — одна из категорий почвенных вод. Виды пленочной, адсорбированной, поровой, капиллярной, гравитационной влаги различаются по природе физических сил взаимодействия их с почвенными компонентами. К собственно почвенному раствору условно относятся поровые и капиллярные воды [254].

В почвенном растворе наряду с истинно растворимой фракцией присутствуют коллоиды и взвесь. Наличие частиц, имеющих разное агрегатное состояние и степень дисперсности, характеризует почвенный раствор как гетерогенную систему. К истинным растворам условно относят частицы, размер которых $< 0,001$ мкм, к коллоидам — $0,1-0,001$ мкм, взвесью называют частицы размером $> 0,45$ мкм.

Для поверхностных и грунтовых вод выявлен ряд закономерностей, справедливых и для почвенных вод. Основная часть химических элементов поверхностных вод сосредоточена в составе взвесей и истинных растворов. Преобладание взвешенных форм установлено для В, Ni, Mo, Sr, Co, As, преобладание истинно растворенных форм отмечено для F, Cl, Br, I, Na, Ca, S, Sb, интенсивно мигрирующих в водной среде [3, 66, 153, 154, 173, 212].

В коллоидной форме находятся соединения легко гидролизующихся химических элементов, прежде всего относящихся к d-семейству (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, V, Cr, Mn), образующих коллоидные формы труднорастворимых осадков гидроксидов металлов и основных солей, а также соединения с низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими веществами, в том числе с гуминовыми и фульвокислотами. В коллоидной форме могут также находиться полимеризованные формы ряда химических элементов [3, 7, 13, 15, 33, 111, 155].

Истинно растворимая фракция почвенного раствора также имеет сложный состав. По определению Г. Спозито (1984) «Лабильная водная фаза почвы — почвенный раствор — это особая динамическая открытая природная водная система, состав которой чутко отражает множество реакций, которые могут происходить одновременно между водным раствором и смесью минеральных и органических твердых частиц, смесью, которая сама по себе меняется как во времени, так и в пространстве».

Такое определение нуждается в дополнении. Состав почвенного раствора формируется под влиянием биотических и абиотических процессов разного уровня. Вышеназванные процессы протекают в гетерогенной системе почвенного горизонта и характеризуют вещественно-фазовый уровень взаимодействия веществ. Для исследования механизмов процессов, влияющих на формирование почвенного раствора, информативен анализ процессов как более низкого, так и более высокого иерархического уровня.

Важнейшими являются процессы взаимодействия вещества с водой и продуктами ее ионизации. Подчеркивая, что растворы — это динамические системы, образующиеся при взаимодействии растворителя и растворенного вещества, Д. И. Менделеев (1887) писал: «растворы представляют собой жидкие диссоционные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных, но экзотермических соединений, которые между ними происходят».

В составе истинного раствора природных поверхностных вод преобладают макроэлементы, из катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , из анионов HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} . На долю микроэлементов в водах в среднем приходится $n \cdot 10^{-4} \%$. Концентрация растворенных органических веществ колеблется в широких пределах [14, 210, 76].

Соединения химических элементов в истинно растворимой фракции почвенного раствора представлены свободными ионами, аквакомплексами, гидроксокомплексами, комплексами с анионами минеральных и органических кислот. Эти соединения — продукты реакций гидратации, гидролиза, ассоциации, комплексообразования. Способность элементов к этим реакциям, как и форма нахождения химических элементов в природных соединениях, обусловлена строением атомов и их свойствами, главнейшими из которых являются ионный потенциал (отношение заряда иона к его радиусу) и электроотрицательность. Они определяют характер основности элементов, способность их образовывать различные миграционно способные соединения, прежде всего комплексной природы, растворимость соединений элемента.

Наличие этих закономерностей нашло отражение в геохимических классификациях химических элементов. В. М. Гольдшmidt (1938) и А. Е. Ферсман (1955) разделили химические элементы по величине ионного потенциала. Выделены следующие группы:

1. Катионогенные элементы с ионным потенциалом 0,5–1,0: K, Na, Pb, Au, Ba, Sr, Ca, Cd; мигрируют в форме истинных растворов.

2. Химические элементы с ионными потенциалами 2–4: Mn, Zn, Fe, Mo, Co, Ni; в истинном растворе находятся в катионной форме в виде ионов или комплексных соединений.

3. Элементы — гидролизаты с потенциалом 4–7: Mn, Fe, Cd, Sn, Be; в водных растворах происходит их сильный гидролиз, продуктом которого являются аморфные гидроксиды, чувствительные к изменению реакции среды, мигрируют в форме прочных комплексов.

4. Анионогенные элементы с ионным потенциалом, более 7: B, V, Cr, As, Mo; мигрируют в виде анионов и свободных молекул.

С. Р. Крайнов и В. М. Швец (1980) разработали классификацию химических элементов, основанную на строении электронных оболочек атомов, которые обуславливают участие элементов в реакциях комплек-

сообразования. Катионогенные элементы делятся на две группы: имеющие 8-электронную внешнюю электронную оболочку и 18-электронную оболочку. К первой относятся: а) собственно катионогенные элементы — Na, K, Pb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ra, которые в растворе находятся в форме свободных катионов; б) элементы-комплексобразователи — Mg, Sc, V, Ti, Zr, Al, Ga, Sn, As, Th, Ge, ионы этих элементов образуют комплексы с лигандами-ионами F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Ti^{2-} , а также смешанные комплексы с ионами OH^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , полиядерные гидроксокомплексы и комплексы с гуминовыми и фульвокислотами.

К группе 18-электронных катионогенных элементов относятся: а) Cu, Zn, Ag, Cd, Au, Hg, Pb, Fe; б) Sn, Sb, Tl; в) переходные элементы *d*-семейства в некоторых степенях окисления V(II), Cr(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) и др. Для ионов этой группы элементов характерно образование инертных комплексов с ионами Cl^- , HS^- , S^{2-} , CN^- , OH^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, смешанных комплексов типа $Cl-Br-I$, $Cl-OH$, комплексов с гуминовыми и фульвокислотами.

Анионогенные элементы по строению электронных оболочек также делятся на две группы. К группе 8-электронных элементов относятся B, C, N, P, V, S, Se; им свойственны комплексы типа $m * O_m^{n-}$; 18-электронные элементы Ge, As, Sb образуют анионы с кислородом типа $m * O_m^{n-}$ и серой типа $m * S_m^{n-}$.

На преобладание в природных водах не простых, а комплексных ионов обращал внимание В. И. Вернадский в книге «История природных вод» (1936).

В настоящее время накоплено много экспериментальных данных о соединениях, в состав которых входят ионы микроэлементов в природных водах. Приведенные в литературе данные получены с использованием современных аналитических методов разделения взвешенных, коллоидных и растворенных форм гравитационными и мембранно-фильтрационными методами. Прямое количественное определение свободных и связанных в комплекс частиц выполнено колориметрическими, ионометрическими, кинетическими, полярографическими методами, методами экстракции, гельфильтрации, гельхроматографии.

Широко применяются расчетные методы определения форм нахождения элементов в природных водах. Они предполагают решение уравнений материального баланса масс изучаемого элемента, которые связывают общую концентрацию элемента и сумму концентраций элементсодержащих частиц. При этом учитывается, что частицы образованы в результате реакций гидратации, гидролиза, комплексобразования, ионизации воды и растворенного вещества. Каждую из реакций характеризуют константы равновесия, которые показывают до-

лю свободных ионов от общей концентрации элемента в растворе. Для расчета форм нахождения металлов в водах учитываются конкурирующие реакции протонизации и комплексообразования [53, 60, 153, 240, 322]. Распространен расчет форм нахождения химических элементов как функции активности ионов, построение графиков этих зависимостей (диаграммы Бьерумма) и использование их для характеристики и прогноза соотношения частиц химических элементов в природных водах. Активно используются диаграммы, устанавливающие связь между аналитической концентрацией и активностью металлов и лигандов [153, 154, 242, 322].

Комплексообразование ионов металлов с неорганическими лигандами (хлоридами, сульфатами, карбонатами и гидрокарбонатами) влияет на уровень концентрации и соотношение их соединений в почвах аридной зоны, образование комплексов с анионами органических кислот активно протекает в почвах гумидной зоны [31, 135, 163, 221, 283]. Имеются сведения о повышении миграционной способности металлов в почвах, получающих высокие дозы фосфорных удобрений за счет образования растворимых фосфатных комплексов [158].

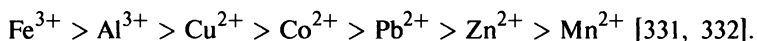
Существование металлов в природных водах в форме комплексных соединений расширяет кислотно-основные и окислительно-восстановительные границы их подвижности. В тех условиях, когда свободные ионы металлов подвергаются гидролизу и удаляются из раствора в форме труднорастворимых гидроксидов, связанные в комплексы металлы сохраняют подвижность.

В результате ступенчатого комплексообразования металлов с органическими веществами образуются одноядерные комплексы с последовательно увеличивающимся числом монодентантных лигандов вплоть до координационно насыщенных соединений. Большинство органических комплексообразователей проявляет в водах полидентантные свойства, т. е. способность лиганда связываться с ядром не одной, а несколькими связями.

Комплексообразование металлов с органическими кислотами, в том числе с гуминовыми и фульвокислотами, зависит от молекулярной массы органических соединений, от концентрации металлов и лигандов, от pH [9, 10, 11, 36, 37, 38, 302, 328, 330, 334, 335, 337]. Двух- и трехвалентные ионы наиболее активно связываются в комплексы с органическими веществами, имеющими молекулярную массу 500–700 дальтон. На основе изучения взаимодействия Cu и Ni с гумусовыми кислотами в структуре последних выявлено два типа центров комплексообразования, связывание металлов с которыми ведет к образованию соединений различной прочности [200, 201, 309, 323]. С повышением pH комплексообразование металлов возрастает. По данным Г. М. Вар-

шал и др. (1977), молекулярная масса фульвокислот поверхностных вод меняется в зависимости от pH. При изменении pH от 4 до 6 количество комплексообразующих центров увеличивается почти в 4 раза, соответственно возрастает количество металлов, связанных в комплекс.

Константы устойчивости металлов с гуминовыми кислотами выше, чем с фульвокислотами, а в нейтральной и слабокислой среде выше, чем в сильноокислой. Константы устойчивости металлов с ФК в кислотной среде образуют ряд:



В литературе приводятся значения рК комплексов железа с гуминовыми и фульвокислотами для разных кислотно-основных условий. Зависимость устойчивости комплексных соединений от pH иллюстрируют следующие значения рК комплексов металлов с фульвокислотами: Hg 4,86 и 5,08 (при pH 3 и 4), Cd 3,04 и 3,64 (pH 5 и 6), Ca 3,72 и 4,35 (pH 4 и 5), Fe(III) 5,1 и 7,0 (pH 4 и 5), Mn(II) 2,7 и 4,0 (pH 4 и 5) [331, 332, 333]. По данным И. С. Кауричева и др. (1978), водорастворимые органические вещества образуют с металлами серию комплексов, рК которых закономерно меняются: 2–3, 5–7, 20–23, 27–28. С увеличением молекулярных масс органических веществ прочность комплексов их с металлами возрастает.

На соотношение форм соединений металлов в водах влияют и свойства металлов: те из них, которые образуют более устойчивые комплексы (Fe, Pb, Cu), преимущественно связаны с высокомолекулярными органическими веществами, они прежде всего выпадают в осадок и составляют основную массу органо-минеральных соединений металлов в иллювиально-гумусовых горизонтах почв. Zn, Co, Mn преимущественно связываются со среднемолекулярными органическими веществами, выпадают они в осадок при высоком соотношении Me : ФК в водах (Cu : ФК = 4; Cd : ФК = 20). Возможна полимеризация и образование коллоидных частиц [111].

Способностью к комплексообразованию обладают и неспецифические органические соединения: кислоты, сложные эфиры, фенолы, амины, аминокислоты, углеводы, свободно редуцирующие сахара, белковоподобные вещества [163].

Вещественный состав природных вод имеет важное экологическое значение, т. к. формы соединений химических элементов обладают различной токсичностью для живых организмов. Токсичность химических веществ связывают с их способностью блокировать активные центры клеточных мембран [163]. Например, свободные ионы Al^{3+} более токсичны для живых организмов, чем ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$; ионы Cu^{2+} обладают большей токсичностью, чем ионы $\text{Cu}(\text{OH})^+$

и $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, а метилртуть в водах более токсична, чем свободные ионы ртути.

В литературе по гидрохимии имеется достаточно много сведений о химическом составе поверхностных и подземных вод [78, 111, 153, 154, 163, 190, 292]. Выявлены основные закономерности изменения макросостава почвенных растворов и лизиметрических вод, их сезонная динамика [33, 88, 103, 107, 137, 138, 210, 222, 224, 252]. Данных о микроэлементном составе почвенных растворов природных и техногенных ландшафтов значительно меньше [14, 265]. Микроэлементный состав лизиметрических вод техногенных ландшафтов детально исследован В. С. Аржановой [1977, 1981].

Приведенные ниже примеры показывают влияние соединений Zn , Fe , Hg с водорастворимыми органическими веществами на уровень концентрации металлов в почвенных растворах и их вещественный состав.

Состав соединений железа исследован в почвенных растворах дерново-аллювиальных и торфяных почв Яхромской поймы, а также в дренажных водах из коллекторно-дренажной сети Яхромской поймы [188]. Реакция растворов близка к нейтральной, pH составляет 6,6–8,4, более высокие значения отмечены в верхних горизонтах почв, ОВП равен 420–450 мВ. Щелочность от HCO_3^- колеблется от 1,1 до 7,5 мг-экв/л и составляет в среднем 3–4 мг-экв/л. Щелочность от CO_3^{2-} низка (0–1,2 мг-экв/л). Минерализованность растворов составляет в среднем 150–250 мг/л, достигая в ряде случаев 500–600 мг/л. Концентрация фульвокислот, вычисленная по цветности растворов, составляет 9–30 мг/л в растворах из горизонта *B* и 50–120 мг/л в растворах из горизонта *A*.

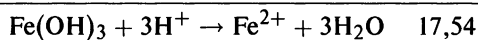
Гельфильтрационное разделение органических веществ почвенных растворов на сефадексах *G*— 25 и $-G$ 75 позволило определить их молекулярные массы (табл. 12). Почти половина (38–64 %) органических веществ исследуемых растворов имеет молекулярные массы 1 000–1 500. На этом основании в дальнейшем принято допущение о преимущественной связи железа с органическими веществами с молекулярными массами 1 500, что соответствует закономерностям, выявленным для соединений железа поверхностных вод [36].

Термодинамические расчеты состояния железа в природных водах основаны на предположении, что твердой фазой, определяющей концентрацию элемента в водах, является гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Его характеризуют разными значениями произведения растворимости (ПР), от $10^{-35,96}$ до $10^{-39,4}$. Далее в расчетах принято значение ПР аморфного $\text{Fe}(\text{OH})_3$, равное $10^{-37,5}$ [54].

Расчетным путем был оценен вклад $\text{Fe}(\text{II})$ в общую концентрацию элемента в растворе:

Таблица 12. Молекулярные массы органических веществ почвенных растворов дерново-аллювиальных почв (№ 1 и № 2 — торфяно-перегнойные горизонты, № 3 — иллювиальный горизонт) и дренажных вод (№ 4 и № 5) Яхромской поймы (Московская область)

Молекулярные массы	Сорг., % от Собщ.				
	Почвенные растворы			Дренажные воды	
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
180–300	12,1	14,0	22,3	12,4	7,4
300–1 000	19,5	16,6	26,4	13,5	7,4
1 000–1 500	47,7	54,0	64,0	38,0	53,5
1 500–4 000	4,5	14,0	н.о.	9,6	9,6
4 000–6 000	1,7	8,5	н.о.	13,2	9,5
6 000–20 000	7,4	2,4	н.о.	13,1	15,5



$$\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{3\text{H}^+} a_e} = 10^{17,54}$$

$$\lg a_{\text{Fe}^{2+}} = 17,54 - (\text{pe} + \text{pH}) - 2\text{pH} = -10,72.$$

Следовательно, расчетная концентрация Fe(II) на два порядка и более уступает общей концентрации Fe(III) в растворе, что позволяет не принимать ее во внимание и считать, что в реальных условиях (pH = 7, ОВП = 440 мВ) все соединения ионов железа в водах представлены соединениями Fe(III).

Состав водного раствора Fe(OH)₃ (ПР 10^{-37,5}), обусловленный только гидролизом Fe(III), может быть вычислен с помощью констант образования гидроксокомплексов железа, которыми представлен элемент в растворе [322]. Концентрация каждой частицы при этом выражается через равновесную концентрацию железа в растворе и константы образования гидроксокомплексов (K).

Используя найденное, Г. М. Варшал с соавторами (1975) значение константы образования наиболее вероятных для природных вод сложных гидроксофульватных комплексов железа Fe(OH)₂ФК⁻, характеризующее $\lg K = 7,1$, можно, наряду с реакциями гидролиза, учесть влияние на состояние железа в природных водах комплексобразования с органическими веществами:

	lg K ⁰
1. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4,5 (Лурье, 1971)
2. $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2,19 (Lindsay, 1980)
3. $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-5,69 (Lindsay, 1980)
4. $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-11,33 (Лурье, 1971)
5. $\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-21,59 (Lindsay, 1980)
6. $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2,90 (Lindsay, 1980)
7. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{ФК}^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$	7,10 (Варшал, 1975)
8. $\text{H}_2\text{ФК} \rightarrow \text{H}^+ + \text{НФК}^-$	-2,70 (Варшал, 1975)
9. $\text{НФК}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{ФК}^{2-}$	-4,30 (Варшал, 1975)

На основе представлений о влиянии растворимости осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и образовании гидроксокомплексов железа и комплексов с фульвокислотами на концентрацию ионов железа в почвенном растворе составлена термодинамическая модель состояния железа в растворе в присутствии твердой фазы $\text{Fe}(\text{OH})_3$. На основании этой модели разработана математическая программа расчета общей концентрации $\text{Fe}(\text{III})$ в растворе [187].

При этом были сделаны следующие допущения: а) средняя молекулярная масса органических веществ, условно отнесенных к фульвокислотам (ФК), составляет 1 500; б) одна молекула ФК взаимодействует с одной молекулой $\text{Fe}(\text{III})$; в) ФК двухосновна; г) ФК взаимодействует с ионом Fe^{3+} , т. к. его концентрация в растворе при реальных значениях рН существенно превышает концентрацию ионов Fe^{2+} ; д) ионная сила раствора составляет 0,01; е) логарифм константы устойчивости комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$ равен 7,1 [36].

Общая концентрация $\text{Fe}(\text{III})$ в растворе есть сумма частиц, являющихся продуктом вышеприведенных реакций.

В исследуемых почвенных растворах Яхромской поймы концентрация $\text{Fe}(\text{III})$ в среднем составляет $10^{-5,7}$ моль/л, концентрация органических веществ, условно отнесенных к фульвокислотам, составляет 10^{-5} моль/л. Следствием комплексообразования является повышение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии фульвокислот на несколько порядков (табл. 13).

Сравнение рассчитанных значений и эмпирических данных свидетельствует о том, что предложенная модель удовлетворительно описывает состояние ионов железа в природных водах. С ростом рН общая концентрация ионов железа в растворе уменьшается. Чем больше в растворе фульвокислот, тем сильнее влияние рН. ФК повышает концентрацию элемента в растворе: при добавлении ФК в количестве 10 мг/л концентрация железа увеличивается более, чем на порядок (табл. 14).

Таблица 13. Зависимость растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ от присутствия ФК в растворе (58)

Добавлено ФК, моль/л	$\text{Fe}(\text{III})$ в равновесном растворе, моль/л
0	$3,0 \cdot 10^{-7}$
$2,4 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$
$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$6,1 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
$7,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Таблица 14. Соотношение соединений $\text{Fe}(\text{III})$ в растворе при его равновесии с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и в присутствии фульвокислот (ФК) (расчетные данные)

ФК, мг/л	рН	lg $\text{Fe}(\text{III})$, моль/л	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$
			% от $\text{Fe}(\text{III})$		
0	5	-6,05	80,01	16,53	0
10	5	-5,19	11,04	2,28	86,21
100	5	-4,25	1,26	0,26	98,43
0	6	-6,66	32,56	67,29	0
10	6	-5,57	2,66	5,50	91,82
100	6	-4,60	0,29	0,59	99,12
0	7	-6,81	4,61	95,33	0
10	7	-5,41	0,18	3,79	96,02
0	8	-6,83	0,48	98,92	0
10	8	-6,73	0,38	78,24	20,91
100	8	-6,26	0,13	27,15	72,55

При $\text{pH} = 6,0$ и содержании ФК 100 мг/л общая концентрация железа в растворе возрастает более, чем на 2 порядка. Наибольшее влияние ФК оказывает при $\text{pH} = 5-6$. При содержании ФК от 5 до 10 мг/л зависимость концентрации $\text{Fe}(\text{III})$ в растворе от концентрации ФК прямолинейна (рис. 4).

По программе MIF-5 (ВСЕГИНГЕО) рассчитан вещественный состав почвенных растворов и дренажных вод. В программе принималось во внимание присутствие в растворе катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , анионов H_2PO_4^- , HCO_3^- в установленных в эксперименте количествах.

Расчет показал существенное влияние pH , содержания ФК, ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на соотношение частиц $\text{Fe}(\text{III})$ в растворе, прежде всего частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. При увеличении количества Ca^{2+} и Mg^{2+} они связывают ФК в комплексы CaФК и MgФК . Содержание частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$ при этом уменьшается, увеличивается

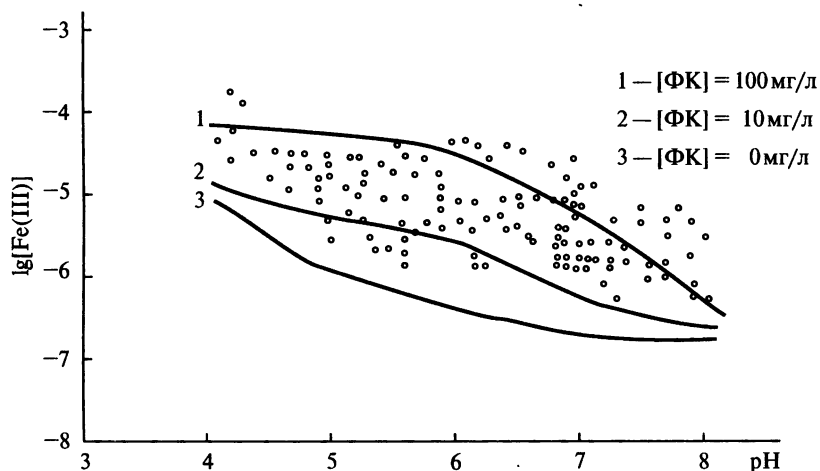


Рис. 4. Зависимость уровня концентрации Fe(III) в растворе от pH при разном содержании фульвокислот

доля частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, при этом общая концентрация Fe(III) в растворе снижается (табл. 15).

Комплексы Fe(III) с карбонатами в растворе практически отсутствуют. Фосфатные комплексы присутствуют, но в таких количествах, которые в реальных условиях существенного влияния на концентрацию Fe(III) не оказывают. Фосфат-ионы преимущественно связаны с Ca^{2+} ,

Таблица 15. Соотношение соединений Fe(III) в почвенных растворах дерново-аллювиальных почв Яхромской поймы (расчет по программе MIF-5 на основании данных о содержания фульвокислот, элементном составе и pH растворов)

Разрез	Горизонт	Fe(OH) ₂ ФК ⁻	Fe(OH) ₃ ⁰	Ca ФК	Mg ФК	Fe(OH) ₂ ФК ⁻
		% от Fe(III)		% от ФК		
р. 11	AГ	33	62	68	29	3
	B1	62	38	23	10	64
	B2	14	86	32	17	46
р. 13	AГ	15	85	50	33	9
	B1	17	83	43	35	14
р. 19	B1	24	76	31	19	41
р. 3	B1	16	84	44	39	4

Mg^{2+} , Al^{3+} , и только при чрезвычайно низких концентрациях последних могут оказывать влияние на уровень концентрации Fe^{3+} в растворе.

Для многих металлов установлено преобладание в водах их соединений с органическими веществами [9, 11, 78, 137, 138]. По долевого количеству в природных водах соединений, связанных с органическим веществом (% от общего содержания), металлы образуют ряд: Cd (90 %), Cu (82 %), Zn (79 %), Mn (76 %), Fe (70 %), Pb (63 %) [13, 14]. Эти соединения (по крайней мере, в органогенных горизонтах) несут преимущественно отрицательный и нулевой заряд.

Преобладание в растворах почв гумидной зоны частиц, несущих отрицательный заряд, экспериментально установлено для Zn, Cu, Ni. Соединения цинка были определены в почвенных растворах оторфованных и минеральных горизонтов иллювиально-железистых подзолов Кандалакшского заповедника (Мурманская область). Растворы были сконцентрированы в 10 раз методом ультрафильтрации: на мембранном фильтре была отделена фракция с молекулярной массой >3000 . В основу анализа истинного раствора была положена схема фракционирования вод, разработанная Г. М. Варшал и др. (1975, 1983). Раствор с помощью ДЕАЕ-целлюлозы был разделен на группы соединений — кислотных, нейтральных и основных. С ДЕАЕ-целлюлозы ионы цинка были сняты шестью последовательными обработками раствором 0,1 н. NaOH. Во всех анализируемых растворах определены содержание Zn, оптическая плотность, pH.

Концентрация Zn в исследованных почвенных растворах составила 0,0013–0,35 мг/л (0,002–0,006 мг-экв/л), максимальные уровни характерны для оторфованных горизонтов. В них основная доля Zn (до 72 %) сосредоточена в составе коллоидной высокомолекулярной фракции. Количество их значительно ниже в грунтовых водах и в растворах из иллювиальных горизонтов, прошедших стадию природной фильтрации. В составе истинного раствора основная часть ионов цинка находится в составе анионов (рис. 5).

Для определения соединений Cu и Ni в почвенных растворах подзолистых почв природных и техногенных ландшафтов Кольского полуострова в зоне воздействия комбината Североникель были использованы другие методы [189]. Лизиметрические воды и водные вытяжки из почв подвергли электродиализу. Во фракциях растворов, собранных в каждой из камер трехкамерного диализатора, было определены концентрации Cu, Ni, макроэлементов. Из катионов определены Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , из анионов SO_4^{2-} , Cl^- . Также определены pH и содержание углерода органических веществ. С помощью Cu^{2+} селективного электрода определено содержание свободных ионов Cu^{2+} . Анализ показал, что соединения меди и никеля в водах на 50–59 %

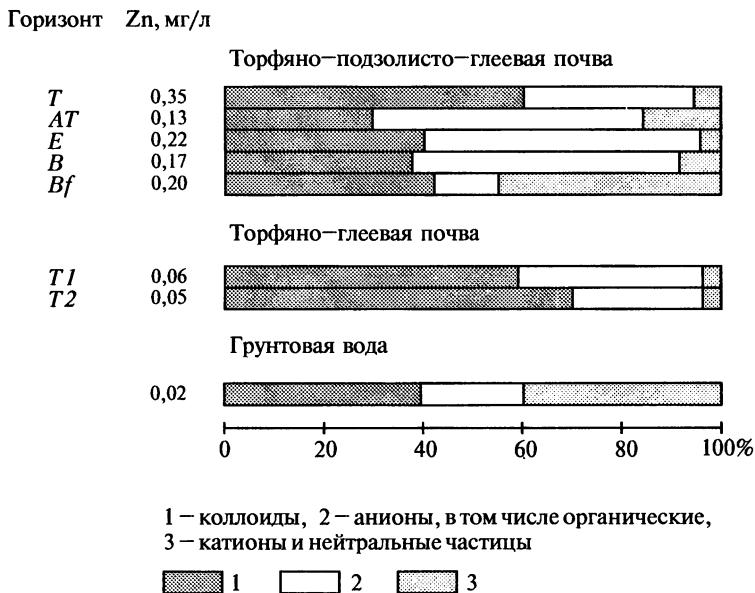


Рис. 5. Соотношение соединений цинка (% от общего содержания) в растворах почв Кандалакшского заповедника

представлены отрицательно заряженными частицами. Они отнесены к комплексным соединениям металлов с органическими веществами. Молекулярные массы этих органических веществ, найденные расчетным путем по ионному составу почвенных растворов, в среднем соответствуют 360–770.

До 50 % и более анионных и нейтральных комплексных соединений от общего количества истинно растворимых соединений Al, Fe, Zn, Cu в почвенных растворах и лизиметрических водах из тундровых и торфяных почв находили Л. П. Орлова с соавторами (1985, 1989), Л. В. Алещук (1989), В. В. Добровольский (1989).

Полученные результаты целесообразно использовать для пересмотра механизмов поглощения ионов металлов из природных растворов твердыми фазами почвы, микроорганизмами, корнями растений. Если справедливо существующее предположение, что растения поглощают положительно заряженные частицы химических элементов в обмен на кислые метаболиты, то полученные экспериментальные данные показывают, что в биологический круговорот вовлекается лишь некоторая часть из присутствующих в почвенном растворе соединений металлов. Большая часть соединений металлов почвенных вод не вовлекается

в биологический круговорот и может быть вынесена из почвенного профиля.

Органические соединения преобладают и среди растворимых соединений Hg. Общее содержание элемента в пресных поверхностных водах колеблется в широких пределах, от тысячных долей до первых единиц мкг/л, составляя в среднем 0,1 мкг/л [163]. Среди соединений ртути, сосуществующих в поверхностных природных водах, присутствуют ртуть в свободной форме, в составе комплексов с органическими и неорганическими лигандами и ртутьорганических соединений. Теоретические модели природных вод, основанные на учете общего содержания элементов в водах и константах устойчивости комплексных соединений, показывают, что до 99 % ртути в пресных водах находится в форме комплексных соединений с растворенными органическими веществами [39].

Данные в литературе о содержании ртути и ее соединений в почвенных растворах и в лизиметрических водах практически отсутствуют. Приведенные ниже экспериментальные данные получены при анализе почвенных растворов и лизиметрических вод, выделенных из подзолистых и торфяных почв Центрального лесного заповедника методом вакуумной фильтрации и с помощью лизиметров Шиловой. В растворах определено общее содержание ионов ртути и соотношение органических и неорганических соединений элемента.

Фракционирование соединений ртути проводилось методами, в основу которых положена схема фракционирования, предложенная И. А. Лапиным и В. Н. Красюком [12, 159]. Раствор был пропущен через колонку с сорбентом, ДЕАЕ-целлюлозой. При этом органические соединения кислотного характера были сорбированы на ДЕАЕ-целлюлозе. При ступенчатой десорбции в раствор были переведены комплексы ртути с гуминовыми и фульвокислотами, металлорганические соединения. Фильтрат содержал соединения с органическими лигандами основного и нейтрального характера.

Эксперимент показал, что в исследуемых подзолистых почвах органические формы преобладают (до 90 %) среди растворенных соединений Hg (табл. 16). В составе растворенных органических веществ преобладают фульвокислоты (до 68–72 % от общего содержания). Из комплексных органических соединений Hg преобладают связанные с фульвокислотами.

Итак, две группы процессов объединяют соединения микроэлементов почвенного раствора в природную систему. В качестве внутренних системообразующих процессов, обеспечивающих взаимосвязь соединений микроэлементов истинного раствора, действуют процессы гидролиза и комплексообразования, из которых в растворах почв гу-

Таблица 16. Концентрация соединений ртути (мкг/л) в растворах и водах подзолистых почв Центрального лесного заповедника

Горизонт	Hg, общее содержание	Hg органических соединений	Hg неорганических соединений
Почвенные растворы			
<i>A0 + A1A2</i>	0,166	0,146	0,020
<i>A0 + A1A2</i>	0,187	0,165	0,024
Лизиметрические воды			
<i>A0</i>	0,025	0,024	0,001
<i>A1A2</i>	0,020	0,019	0,001

мидной зоны наиболее важны взаимодействия с низкомолекулярными органическими кислотами и фульвокислотами. Процессы перераспределения вещества в гетерогенной системе связывают микроэлементы почвенного раствора, взвесей и коллоидов, поверхностных соединений твердых фаз. Соотношение соединений микроэлементов меняется под влиянием температуры, влажности, pH, биологической деятельности, макросостава твердых и жидких фаз.

2.1.3. Подвижные соединения микроэлементов в составе твердых фаз почвы

Подвижные соединения химических элементов — важнейшая группа химических веществ в почве. К. К. Гедройц (1955) подчеркивал, что образование подвижных соединений химических элементов — суть процессов почвообразования. Подвижные химические вещества обуславливают возможность выполнения почвой ее основных экологических функций и как естественно-исторического тела, и как источника плодородия и защиты от загрязнения природных сред.

Почвоведы традиционно определяют подвижные соединения главных педогенных элементов Si, Al, Fe, характер распределения которых по почвенному профилю имеет диагностическое и классификационное значение. Подвижные соединения N, P, K определяют для оценки обеспеченности пахотных почв элементами питания, выявления дефицита и устранения его внесением соответствующих удобрений. По уровню содержания в почвах подвижных соединений микроэлементов устанавливается как недостаток, так и избыток их для растений, характеризуется экологическое состояние почв.

Как правило, подвижные соединения любых химических элементов извлекают из почв экстракциями. С определенной мерой приближенности используемые реагенты имитируют растворяющее

действие на почвенные частицы природных вод и растений. Нередко понятия «подвижный» и «доступный растениям» рассматриваются как синонимы, не случайно в английском языке и то и другое называют одним словом *available*.

Определение доступных соединений экстракционными методами носит условный характер, так как количество извлекаемых из почвы растениями химических элементов является сложной функцией как состава и свойств почв, так и вида, сорта, фенологической стадии и других свойств растений. Часто подвижными называют соединения, переходящие из почв в состав водных, солевых, слабокислотных и слабощелочных вытяжек [202]. После того, как Я. В. Пейве и Г. Я. Ринькис (1957) предложили серию экстрагентов для определения подвижных форм микроэлементов, а именно 1 н. KCl — для Zn, 1 н. HCl для Cu, вытяжку Бергера—Труога (водой при кипячении) для V, вытяжку Грига (оксалатный буфер) — для Mo, а Е. В. Аринушкина (1962), Н. К. Крупский и А. М. Александрова (1964) — 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ — в качестве группового экстрагента большого числа микроэлементов, начался период активного накопления сведений о содержании в почвах бывшего СССР микроэлементов, извлекаемых этими вытяжками. Для европейской части страны результаты были обобщены в книге «Микроэлементы в почвах СССР. Подвижные соединения» (1981). Следующий период знаменуется поиском корреляционных связей между содержанием подвижных соединений микроэлементов и химическими свойствами почв, их вещественным составом.

Однако прогноз содержания в почве столь важной группы веществ на основе только эмпирических экспертных оценок ненадежен. В экспериментальном определении подвижности химических элементов в почве необходимо опираться на теорию процессов, протекающих в почвенной гетерогенной системе на границе раздела фаз. В основе теории взаимодействия веществ, находящихся в почвенном растворе и в составе твердых фаз, лежит учение о поглотительной способности почв. Перечень реакций, связывающих эти две группы группы веществ, определен основателем химии почв К. К. Гедройцем в книге «Учение о поглотительной способности почв» (1922). К. К. Гедройц придавал чрезвычайно большое значение поглотительной способности почв в формировании их важнейших свойств. Наибольшее внимание уделено физико-химической или обменной поглотительной способности, которая определяется почвенным поглощающим комплексом.

Учение о физико-химической поглотительной способности получило в настоящее время дальнейшее развитие. Анализ процессов взаимодействия химических веществ в гетерогенной почвенной системе проводится с использованием методов химической термодинамики

и химической кинетики. Основой термодинамических подходов, применяемых для анализа природных гетерогенных систем в почвоведении, грунтоведении, гидрохимии, служит предположение о равновесии в этих системах. Однако безоговорочно принять это допущение нельзя. Постоянное воздействие на почву внешних факторов и обмен почвы с окружающей средой веществом и энергией — это главные условия существования почвы и составляющей ее системы соединений химических элементов. Эти обстоятельства характеризуют почву как открытую неравновесную систему.

К. К. Гедройц еще в 1906 году в «Журнале опытной агрономии» писал, что состояние равновесия для почвенной системы есть предельное состояние, к которому она постоянно стремится и которого, по всей видимости, вообще не достигает. Степень близости почвенного раствора к состоянию, соответствующему равновесию, находится в зависимости от скорости растворения почвенных соединений, от постоянства внешних условий, влияющих на растворимость химических веществ, т. е. от химических, физических свойств почвы.

В. И. Вернадский [45] отмечал, что почва представляет собой среду, которая находится в непрерывно изменяющемся состоянии неустановившегося химического равновесия. Он писал, что для биохимических областей оболочки Земли, в том числе для границ раздела между корой выветривания, атмосферой и почвой, характерно «отсутствие устойчивости для наиболее устойчивых форм данного элемента». А. И. Перельман (1968) обращал внимание на различия в состоянии геохимических систем и относил все участки гипергенеза, где активно протекает биологический круговорот веществ, в том числе и почвы, к системам, лишенным равновесия.

В соответствии с определением [128], все природные системы, характеризующиеся обменом веществом и энергией с внешней средой, относятся к открытым. При рассмотрении их как закрытых равновесных систем неадекватно оценивается поток веществ, который связывает любую природную систему с влияющими на нее условиями, создает саму систему, формирует структуру этой системы и обеспечивает выполнение ею основных функций.

Тем не менее, почти полвека для количественного описания процессов в гетерогенных природных системах широко используется термодинамический подход. Теоретической основой использования химической термодинамики при анализе природных явлений служит положение о системах с частичным или локальным равновесием [134, 154]. Суть его в том, что в неравновесной открытой системе для отдельных реакций возможно установление временного равновесия, если скорость этих реакций такова, что она обеспечивает наступление равновесия

прежде, чем последует изменение внешних условий и его нарушение. На этом основании неравновесную в целом систему можно формально разделить на участки, где предполагается равновесие и обратимость протекающих реакций. Между такими участками в целом отношения остаются неравновесными. При таком допущении состояние неравновесной в целом системы рассматривается как серия последовательных равновесных состояний.

Критерием устойчивости термодинамической системы служит условие минимального значения свободной энергии Гиббса. Следствием этого в многокомпонентных системах является выполнение закона действующих масс (ЗДМ). Этот принцип положен в основу всех термодинамических методов расчета равновесного состава многокомпонентных систем. По технике расчета все методы делятся на две группы: минимизации свободной энергии и констант равновесия.

С помощью метода минимизации свободной энергии определяются такие мольные количества зависимых компонентов системы, которые соответствуют двум условиям: 1) баланса масс, 2) минимума свободной энергии. На основе данных валового анализа задается мольное количество всех содержащихся в системе веществ. Далее записываются уравнения баланса масс этих веществ, которые показывают, что в закрытой системе в отсутствие массообмена с окружающей средой при любых превращениях химических веществ их общее количество не меняется. Через свободные энергии всех компонентов записываются уравнения свободной энергии всей системы. В систему включают все фазы, которые могут возникнуть в изучаемой системе [134, 154].

В геохимии, в гидрохимии часто при анализе природных систем используют метод, который опирается не на принцип свободной энергии Гиббса, а на потенциал Коржинского. Д. С. Коржинский ввел понятие об открытой системе с вполне подвижными компонентами. В системе выделяются инертные и вполне подвижные компоненты. Инертные в обменных процессах с внешней средой не участвуют, их масса в системе не меняется. Для них может быть записано уравнение баланса масс. Вполне подвижные компоненты участвуют в обменных процессах, потенциалы их стремятся к значениям этих потенциалов во внешней среде. При этих условиях открытая система рассматривается как закрытая. Ее равновесному состоянию соответствует минимальное значение потенциала Коржинского, который находят, вычитая из свободной энергии системы долю ее, внесенную вполне подвижными компонентами, которая является функцией их мольных количеств [150]. На принципах минимизации свободной энергии построен ряд программ физико-химического моделирования в геохимии.

Метод констант равновесия предполагает решение системы уравнений, которая описывает закон действующих масс для всех возможных реакций через константы, реакции и активности компонентов, а также баланс масс для мольных количеств всех зависимых компонентов. На основе этого принципа составлены программы расчета состава гомогенных систем — вод и растворов. Примером таких программ являются EQIL, MINEQL, LIBRA, MIF.

Подвижные соединения химических элементов в почвах формируются процессами на границах раздела фаз. Главными термодинамическими показателями подвижности в почве химических элементов являются интенсивный и экстенсивный [133, 202, 263, 322]. Интенсивным показателем подвижности служит концентрация или активность химических элементов в почвенных растворах или близких к ним по составу вытяжках из почв, а также величина изменения энергии Гиббса. Этот показатель характеризует реальную подвижность химических элементов. Ко второй группе относятся потенциально подвижные соединения, входящие в состав твердых фаз почвы и находящиеся в равновесии с химическими элементами почвенного раствора. Запас подвижных соединений в почве характеризует экстенсивный показатель подвижности химических элементов. Показатели актуальной и потенциальной подвижности химических элементов в почве по информативности не уступают друг другу. Однако термодинамические методы позволяют определить только общее направление химической реакции. Скорости реакции при этом во внимание не принимаются, вследствие чего остается неизвестным, происходит ли и может ли произойти предполагаемая реакция в реальных условиях.

Методы, основанные на учете скоростей реакций, опираются на теорию химической кинетики. Химическая кинетика гетерогенных реакций рассматривает не менее трех стадий процесса: диффузионный перенос вещества из раствора к поверхности твердой фазы, взаимодействие веществ на поверхности и диффузию образовавшегося соединения в объем твердой фазы. Скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной реакции, играющей роль лимитирующей. Набор соединений элемента в составе твердой фазы, находящейся в равновесии с элементом в растворе, устанавливается на основе представлений о скорости образования этой фазы в реальных условиях.

Взаимодействие веществ на поверхности раздела фаз происходит в результате реакций адсорбции–десорбции, ионного обмена, химических реакций осаждения–растворения осадка. Согласно современным представлениям, адсорбционных сил как сил особого рода не существует. Теория адсорбции рассматривает обратимые процессы и, исходя из общей трактовки сил молекулярного взаимодействия, охватывает

процессы физической адсорбции и обратимые хемосорбционные процессы. В различных случаях играют роль как те, так и другие взаимодействия. Провести резкую границу между обоими видами адсорбции нельзя. В процессе взаимодействия скорости адсорбции и десорбции уравниваются. Физическая адсорбция протекает быстро, она менее специфична, чем хемосорбция. При физической адсорбции теплота процесса соответствует теплоте конденсации паров (1–10 ккал/моль). Теплота хемосорбции соответствует теплоте образования химических соединений и достигает десятков ккал/моль (10–200 ккал/моль). Распределение химических элементов между твердой и жидкой фазами определяется вещественным составом твердой и жидкой фаз и раствора, условиями их взаимодействия, особенностями строения атомов химических элементов. Количественные закономерности процессов поглощения вещества описывают уравнениями Фрейндлиха, Ленгмюра, БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера). По уравнению Фрейндлиха не поддается объяснению неограниченная адсорбция веществ твердой фазой. Уравнение Ленгмюра устанавливает связь поглощенного вещества с мерой адсорбента адсорбировать и со способностью вещества адсорбироваться и показывает, что при низких концентрациях адсорбция вещества из раствора пропорциональна его концентрации, а при больших адсорбция достигает предела.

Сложный характер зависимости количества адсорбированного вещества от концентрации наиболее удовлетворительно объясняет теория БЭТ: адсорбция многослойна, адсорбционная фаза может быть представлена совокупностью адсорбционных комплексов.

Поглощение ионов из раствора почвенным поглощающим комплексом (ППК), который имеет заряд и содержит в поглощенном состоянии ионы, происходит путем эквивалентного обмена ионов почвенного поглощающего комплекса на ионы раствора. Ионный обмен характеризуют емкость катионного обмена (ЕКО), емкость анионного обмена (ЕАО), коэффициенты ионного обмена. Емкость обмена ионов обусловлена числом положительных и отрицательных зарядов на поверхности почвенных частиц. Знак и величина заряда частиц зависят от внутренних (химический и минералогический состав, качество и количество органического вещества, дисперсность почв) и внешних (кислотно-основные условия) факторов.

Функционирование в почве почвенного поглощающего комплекса как заряженной коллоидной частицы нередко рассматривается с позиций двойного электрического слоя частицы (ДЭС). По характеру связей, образующихся между поглощенными ионами и ДЭС, различают специфическую и неспецифическую адсорбцию. Специфическая адсорбция предположительно происходит в плотном слое определяющих

потенциал ионов ДЭС, где поглощенные ионы прочно удерживаются связями координационного типа. Неспецифическая адсорбция, обусловленная молекулярными и кулоновскими силами, происходит в диффузном слое компенсирующих ионов двойного электрического слоя.

Основные закономерности ионного обмена выявлены эмпирически и описаны К. К. Гедройцем. Для количественного описания процесса предложен ряд уравнений, начиная от уравнений Х. Керра, Е. Н. Гапона, Б. Н. Никольского до уравнений Гейнса—Томаса и Дэвида—Оверстрита. Так как авторы по-разному записывают уравнение ионного обмена (соотношения обменивающихся ионов, размерность величин), коэффициенты ионного обмена, полученные с помощью разных уравнений, как правило, не совпадают. Коэффициенты ионного обмена представляют собой кажущиеся константы равновесия. Непосредственно найти их невозможно, так как неизвестны коэффициенты активности ионов в твердой фазе. Используемые уравнения не содержат в своих выражениях активности ионов в твердой фазе, а включают либо концентрации ионов в растворе и в твердой фазе или концентрации ионов в твердой фазе и активности ионов в растворе. Эти условные константы ионного обмена, суть коэффициенты селективности, показывают меру предпочтительности поглощения ионообменником одного иона по сравнению с другим.

Взаимодействие химических элементов в почвенной гетерогенной системе и характер распределения веществ в ней часто описывают с помощью диаграмм растворимости химических веществ, с растворением—осаждением которых связывают формирование уровня концентрации входящих в их состав химических элементов. Чтобы предположительно идентифицировать соединение, растворимость или образование которого регулирует концентрацию химического элемента в почвенном растворе или водной вытяжке из почв, на этих диаграммах размещают теоретические значения показателей, вычисленные по термодинамическим произведениям растворимости отдельных чистых химических веществ, такие как активности ионов исследуемых элементов или их отрицательные логарифмы, например, pH , pPO_4^{3-} , pFe^{3+} или другого определяемого иона. На этой же диаграмме размещают экспериментально найденные значения этих же показателей. Заключение о предположительном влиянии растворимости того или иного соединения исследуемого химического элемента на уровень его концентрации в растворе делается на основании относительной близости эмпирических и теоретических уровней активности (или аналитической концентрации) этого элемента в растворе. Соединение, обеспечивающее наименьшую концентрацию элемента в растворе, предположительно контролирует уровень концентрации элемента в растворе в данных условиях [133, 240].

На основе представлений о механизме процессов на границе раздела фаз применяются разные методы экспериментального определения интенсивного и экстенсивного показателей подвижности химических элементов. Далее обсуждаются закономерности изменения показателей подвижности микроэлементов в почвах, которые определены следующими методами.

Уровни интенсивного показателя (концентрация или активность элемента в почвенном растворе) определены путем: а) прямого определения концентрации (активности) элемента в почвенном растворе, выделенном из почвы одним из известных методов; б) анализа состава однократной вытяжки из почвы при использовании слабосолевого экстрагента, близкого по составу и ионной силе к природному почвенному раствору.

Экстенсивный показатель подвижности (запас подвижных соединений элементов в почве) определен как: а) суммарное содержание элемента в последовательных вытяжках из почв при использовании экстрагента, близкого по составу и ионной силе к природному почвенному раствору; б) содержание элемента в составе вытяжек разбавленных кислот, щелочей, комплексообразователей, предположительно способных извлекать из почв подвижные соединения, например, раствор 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$; в) количество элемента, извлеченного из водной почвенной суспензии ионообменной смолой.

Показатели подвижности микроэлементов в почвах определялись также путем построения изотерм адсорбции исследуемых элементов и нахождения по изотермам интенсивных и экстенсивных показателей аналогично тому, как White, Beckett (1965) находили эти параметры для характеристики подвижности фосфора и калия. После приведения почвы во взаимодействие с серией растворов, содержащих изучаемый элемент, в равновесных растворах определяли концентрацию этого элемента, рассчитывали количество элемента, поглощенного твердыми фазами. Строили график, откладывая по оси абсцисс концентрацию элемента в равновесном растворе, а по оси ординат — количество поглощенного почвой элемента. Точка пересечения графика с осью абсцисс (поглощение элемента равно 0) соответствует равновесной концентрации элемента в почвенном растворе (I), при которой почва не поглощает элемент из раствора и не отдает его в раствор, точка пересечения графика с осью ординат (равновесная концентрация в растворе при этом равна 0) — запасу подвижных соединений элемента в твердых фазах почвы (Q).

В гетерогенной почвенной системе связь компонентов осуществляется в результате реакций, протекающих с участием почвенного раствора и множества твердых фаз. В реальных условиях процессы сорбции—

десорбции, осаждения–растворения, ионного обмена, диффузии оказывают совместное влияние на подвижность микроэлементов в почвах, и надежно вычленить из них ведущий с помощью экспериментальных или теоретических методов не представляется возможным. Одним из путей приближения к описанию происходящих процессов может быть использование принципа доминирующей реакции. Наиболее часто доминирующая реакция выбирается на основе теоретических моделей почвенных процессов и соответствия экспериментальных значений теоретически рассчитанным по этим моделям. Для таких прогнозов часто применяется расчет химического потенциала исследуемого элемента. Химический потенциал служит энергетической характеристикой переноса химических веществ из раствора к поверхности твердой фазы и обратно. Для характеристики гетерогенной почвенной системы вычисляют химический потенциал, чаще всего рассматриваемый как потенциал реакции, которая предположительно играет доминирующую роль в конкретных почвенных условиях.

На представлениях о ионном обмене как доминирующей реакции, с которой связано распределение химических элементов между твердой и жидкой фазами, основано вычисление калийного, известкового, натриевого, магниевых потенциалов. Показатель равновесия процессов осаждения–растворения используется при нахождении фосфатного потенциала по произведению растворимости монофосфата кальция [126, 199, 241].

Есть возможность экспериментально определить влияние различных процессов на уровень концентрации элемента в растворе. Описанный ниже опыт — попытка выявить влияние различных процессов на границе раздела фаз на соотношение между подвижными соединениями цинка в растворе и в составе твердых фаз.

В эксперименте равновесная концентрация цинка была определена в водной суспензии труднорастворимых солей цинка, пирофосфата $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ и ортофосфата $Zn_3(PO_4)_2$, к которым в переменных количествах были добавлены каолинит, гидромусковит, бентонит. Исходный уровень рН в суспензии был близок к 6, удельная поверхность минералов по БЭТ составляла для каолинита — 11, гидромусковита — 80, бентонита — $327 \text{ м}^2/\text{г}$, а ЕКО их соответственно были равны 8, 50 и $92 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$. Приготовленная таким образом суспензия была выдержана в течении 1 и 7 суток. Равновесный раствор после инкубации отфильтрован и проанализирован на содержание Zn. В результате растворимости и гидролиза в водной суспензии солей их насыщенные растворы имели концентрации цинка, равные соответственно $1,75 \text{ мкг}/\text{мл}$ и $1,63 \text{ мкг}/\text{мл}$.

После добавления минералов к насыщенным водным растворам солей, содержащим их твердые фазы, концентрация Zn в растворе в разной степени снизилась (табл. 17).

Таблица 17. Равновесные концентрации цинка (мкг/мл) в водных суспензиях соль цинка + минерал

Соль цинка	Минерал, 1 г			
	Ca^{2+} -бентонит	H^+ -бентонит	гидромусковит	каолинит
$Zn(PO_3)_2$	0,60	1,6	1,2	1,8
$Zn_2PO_7 \cdot 5H_2O$	0,50	1,5	1,1	1,7

Результаты, полученные через 1 сутки и через 7 суток, значимо не отличались. Присутствие бентонита привело к снижению растворимости солей почти втрое, в меньшей степени действовал гидромусковит, практически не изменило концентрацию цинка в растворе внесение каолинита. Имела значение и масса минерала: чем больше навеска добавленного минерала, тем ниже концентрация цинка в растворе (рис. 6).

Опыт был повторен с навесками почв. При добавлении к солевой суспензии по 1 г проб дерново-подзолистой, дерново-луговой и черноземной почв также наблюдалось снижение концентрации цинка в растворах. В максимальной мере оно проявилось в суспензии дерново-подзолистой почвы, где равновесная концентрация Zn составила 1,2–1,3 мкг/мл.

Если бы уровень концентрации цинка в растворе регулировался только осаждением–растворением его солей, то на него не влияло бы

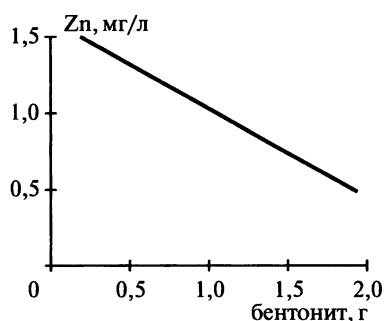


Рис. 6. Влияние массы минералов на концентрацию цинка в водной суспензии соль цинка + минерал

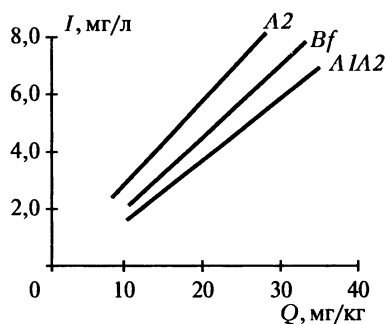


Рис. 7. Взаимосвязь показателей подвижности цинка (емкости и интенсивности) в почвах

присутствие различных минералов в переменных количествах, изменяющих размер поверхности твердых фаз и емкость катионного обмена, а между запасом подвижных соединений элемента в составе твердых фаз и концентрацией его в растворе взаимосвязи не наблюдалось бы.

Полученные результаты свидетельствуют о совместном влиянии процессов сорбции–десорбции и осаждения–растворения на концентрацию цинка в насыщенной водно-солевой суспензии, содержащей тонкодисперсные минеральные фракции разного состава.

В следующей серии опытов для анализа были использованы смеси образцов почв с минералами, приготовленные при разном их соотношении. Таким образом обеспечивался одинаковый качественный состав твердых фаз и разные размеры их поверхности. Приготовленные препараты были использованы для построения изотерм адсорбции и нахождения их параметров.

В соответствии со схемой к образцам дерново-подзолистой почвы Тверской области (ЦЛГЗ) добавляли каолинит в различных соотношениях. Чистый каолинит имел удельную поверхность $16,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и ЕКО, равное $10,3 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$. По изотермам сорбции были определены емкостные и интенсивные показатели подвижности цинка (Q и I) (табл. 18).

Установлена линейная зависимость между ними (рис. 7). Добавление к почве каолинита привело к изменению удельной поверхности, ЕКО по сравнению с исходными их уровнями. Соответственно изменились и показатели подвижности цинка. Наибольший запас подвижных соединений ($37,1 \text{ мг}/\text{кг}$) отмечался в иллювиальном горизонте, обладающем и относительно высокой поверхностью ($102,2 \text{ м}^2/\text{г}$) и большей величиной ЕКО ($15,6 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$). Ему соответствует и максимальный уровень концентрации цинка в растворе ($6,2 \text{ мг}/\text{л}$). Запас подвижного Zn в исследуемых почвах предположительно представлен обменными ионами почвенного поглощающего комплекса. Этот опыт, как и предыдущий, показывает, что уровень концентрации цинка в растворе формируется под влиянием как процессов осаждения–растворения, так и процессов ионного обмена, на ход которых влияет не только качественный состав твердой фазы, но и размер поверхности раздела фаз.

Методы извлечения подвижных соединений микроэлементов из почв должны соответствовать представлениям о механизмах связи элементов в гетерогенной системе. Вытяжки для извлечения подвижных соединений микроэлементов, предложенные Я. В. Пейве и Г. Я. Ринькисом и широко применяемые в почвоведении, подобраны эмпирически на основе соответствия их экстрагирующей способности потреблению растениями. Они не имеют теоретического обоснования и нуждаются

Таблица 18. Показатели подвижности цинка (экстенсивный, интенсивный) водных суспензий смесей образцов подзолистой почвы и каолинита, приготовленных при разных их соотношениях

Горизонт	Почва : каолинит	Q, мкг/г	I, мкг/мл
A1A2	1 : 0	36,5	5,2
	1 : 1	29,2	4,2
	1 : 2	21,0	3,1
	1 : 5	12,5	1,8
	1 : 10	8,9	1,3
A2	1 : 0	26,7	4,6
	1 : 1	22,5	4,4
	1 : 2	20,4	3,6
	1 : 5	18,2	3,2
	1 : 10	15,5	2,6
B1	1 : 0	37,1	6,2
	1 : 1	33,1	4,8
	1 : 2	30,1	4,3
	1 : 5	21,7	3,8
	1 : 10	30,3	2,6
B2	1 : 0	31,9	5,2
	1 : 1	24,6	3,5
	1 : 2	15,7	2,5
	1 : 5	13,2	2,1
	1 : 10	9,7	1,5

в переосмыслении в соответствии с сегодняшними представлениями о механизмах образования в почвах подвижных соединений химических элементов и их показателях. В связи с этим показатели подвижности ряда микроэлементов были определены различными независимыми методами, результаты измерений были сопоставлены с целью выяснения природы подвижных соединений микроэлементов в составе твердых фаз [184, 185, 186].

Была проанализирована экстрагирующая способность раствора 1 н. KCl, предложенного Я. В. Пейве и Г. Я. Ринькисом для извлечения подвижного Zn. Образцы бурой горной лесной почвы Приморья в статических условиях были обработаны 16 последовательными вытяжками 1 н. KCl, в равновесных растворах была определена концентрация Zn (рис. 8). В первой вытяжке из почв концентрация элемента оказалась почти на порядок выше, чем в последующих. Уровень концентрации Zn от первой вытяжки к седьмой последовательно падал, далее концентрация элемента сохранялась постоянной, приблизительно соответствующей растворимости Zn-содержащего минерала гопейта. Можно полагать, что концентрация Zn в однократной вытяжке раствора 1 н. KCl характеризует интенсивный показатель подвижности Zn (и далее это

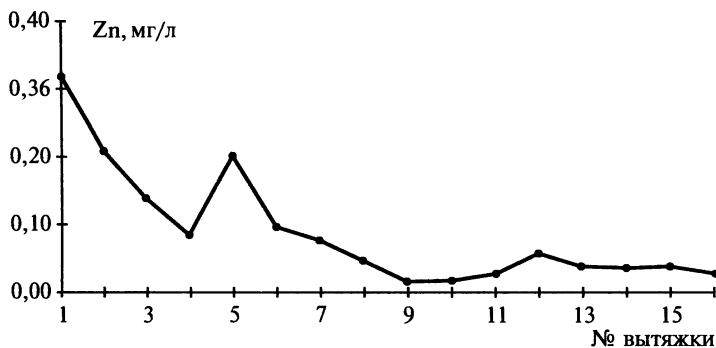


Рис. 8. Закономерности изменения концентраций цинка в последовательных солевых вытяжках (1 н. KCl) из почвы

будет подтверждено), а суммарное содержание в семи последовательных вытяжках — фактору емкости. Последний представляет собой запас ионов цинка, способных к обмену.

Полученные таким образом уровни интенсивного и экстенсивного показателя подвижности Z_n были сопоставлены с аналогичными показателями, найденными по изотермам сорбции Z_n исследуемыми почвами. Установлено, что с учетом реального варьирования определяемых показателей между ними наблюдается удовлетворительное соответствие (табл. 19).

Таблица 19. Сопоставление показателей подвижности цинка в бурой лесной почве Приморья (фактор интенсивности I и фактор емкости Q), полученных разными методами (1 — экстракционный метод, 2 — графический по изотермам сорбции)

Разрез	Горизонт	I , мкг/мл		Q , мкг/г	
		1	2	1	2
р. 1	<i>AI</i>	0,72	0,91–0,98	16,7	16,0–17,2
р. 2	<i>AI</i>	0,32	1,88	11,4	10,7
	<i>AB</i>	0,45	1,02	13,5	17,8
	<i>BC</i>	0,30	0,75–0,81	10,3	9,4–10,0

Следующая серия опытов была проведена для получения еще одного доказательства того, что запас подвижных соединений Z_n в некарбонатных почвах представлен ионообменными формами Z_n . Для этого в качестве экстрагента Z_n , способного к обмену, была использована ионообменная смола КУ-2. Количество Z_n , извлеченного смолой

из горно-луговой и дерново-карбонатной почв Тебердинского заповедника, оказалось сопоставимым с суммарным содержанием элемента в семи последовательных вытяжках 1 н. KCl. И тот и другой показатель характеризуют запас соединений цинка, способного к обмену (табл. 20).

Таблица 20. Показатели десорбции Zn вытяжкой 1 н. KCl и смолой КУ-2 из образцов бурых лесных почв Тебердинского заповедника (мг/кг)

Разрез	Горизонт	Извлечено вытяжкой 1 н. KCl		Извлечено смолой КУ-2
		Однократная вытяжка	Суммарное содержание в последовательных вытяжках	
33	AI	1,75	8,97	7,75
33	BC	1,75	8,85	5,50
61	AI	0,90	4,35	3,35
64	AI	2,0	9,20	7,20

Установлено также удовлетворительное соответствие запаса подвижного Zn в составе твердых фаз почвы, определенного таким способом, количеству элемента, извлекаемому из почв однократной вытяжкой раствором 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. Результаты эксперимента дают достаточно надежное основание считать, что вытяжка 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ переводит в раствор ионы Zn почвенного поглощающего комплекса, а запас ионообменного цинка как фактор емкости характеризует подвижность цинка в некарбонатных почвах (табл. 19).

Серия сравнительных экспериментов для определения показателей подвижности цинка была выполнена с образцами подзолистых, бурых лесных и дерново-глеевых почв Центрального лесного заповедника (Тверская обл.). Были сопоставлены интенсивные показатели подвижности Zn, найденные по изотермам сорбции элемента и по концентрации Zn в выделенных из почв растворах. Почвенные растворы получены путем вытеснения из почвы спиртом. Принимая во внимание уровень аналитического варьирования результатов модельного эксперимента (20–45%), можно считать, что уровни интенсивных показателей подвижности Zn, найденные двумя методами, соответствуют друг другу (табл. 21). Это дает право определять равновесную концентрацию Zn в почвенном растворе по изотермам сорбции элемента почвами как тот уровень концентрации в растворе, при приведении в равновесие с которым почва ни поглощает из раствора элемент, ни отдает его в раствор.

Была проанализирована связь между показателями подвижности Zn и химическими свойствами почв. Наблюдается значимая прямая корреляционная зависимость запаса подвижных соединений Zn (Q) с ЕКО,

Таблица 21. Сопоставление показателей подвижности цинка (I и Q) в подзолистой, бурой лесной и дерново-глеевой почвах Тверской области, полученных разными методами (прямой анализ почвенного раствора и графически по изотермам сорбции ионов цинка почвами)

Почва	Горизонт	По изотермам сорбции		Zn в почвенном растворе, мкг/мл
		I , мкг/мл	Q , мкг/г	
Подзол	<i>A1</i>	1,21	4,51	0,65
	<i>A2B</i>	0,64	1,71	0,36
	<i>B1</i>	0,71	2,04	0,22
Дерново-глеевая	<i>B</i>	1,21	1,69	0,47
	<i>B</i>	0,63	1,46	0,76
	<i>B3C</i>	0,05	2,50	0,25
Подзол	<i>A2</i>	0,45	1,70	0,16
	<i>B1</i>	0,25	1,05	0,06
	<i>B3C</i>	0,18	0,79	0,12
Бурая лесная	<i>A1</i>	0,02	0,90	0,07
	<i>B</i>	0,50	2,68	0,24
	<i>B1</i>	0,30	0,69	0,05
	<i>BC</i>	0,42	2,97	0,06
Подзол	<i>A2</i>	0,54	2,06	0,20
	<i>B2</i>	0,25	1,32	0,14

удельной поверхностью, и обратная связь с содержанием несиликатных соединений железа. Интенсивный показатель подвижности (I) проявляет отрицательную корреляционную связь с pH_{H_2O} , pH_{KCl} , общим содержанием свободных форм железа и положительную — с содержанием его аморфных соединений (табл. 22).

Таблица 22. Корреляционная связь между показателями подвижности Zn в дерново-подзолистой почве и химическими свойствами почв (++) и -- коэффициент значим при $P = 0,95$, + и - при $P = 0,75$)

	ЕКО	S	$C_{орг.}$	pH_{H_2O}	pH_{KCl}	Fe м-д	Fe г
$\frac{Q}{I}$	++	+	++	--	--	-	++

Характер выявленных зависимостей подтверждает влияние процессов ионного обмена на подвижность цинка в почвах. И содержание органического вещества и размер удельной поверхности определяют запас способных к ионному обмену ионов цинка Zn (в реальных условиях

эксперимента на его долю в исследуемых почвах приходится не более одного процента от ЕКО). Характер прямолинейной зависимости между рассмотренными свойствами почв нарушается либо при чрезвычайно высоком содержании в почвах органического вещества и низком содержании несиликатного железа, либо при нейтральной реакции, когда происходит перезарядка коллоидов гидроксидов.

Также отсутствует почвенно-химическое обоснование для определения подвижных соединений бора в почвах по методу Бергера—Труога. В соответствии с методикой подвижный бор извлекается из почв водной вытяжкой при кипячении. Экстрагент подобран эмпирически, природа извлекаемых им соединений бора не раскрыта. Эксперимент, направленный на выяснении вида соединений бора, переходящих в раствор при такой обработке, был поставлен с рядом некарбонатных почв: подзолом, подбуром, буроземом Приморья. Подвижные соединения бора были определены двумя независимыми методами: в составе водной вытяжки при кипячении, а также по изотермам адсорбции борат-ионов почвами из раствора 0,01 М CaCl_2 с переменными концентрациями элемента (1–200 мг/л). По изотермам сорбции, аналогично вышеописанному, был определен запас подвижного бора в почве (Q) и связанная с ним равновесная концентрация элемента в растворе (I). Между этими показателями установлена значимая линейная связь. Наблюдается удовлетворительное соответствие количеств бора, определенных по изотермам сорбции, и найденных в водных вытяжках из почв при кипячении (табл. 23).

Таблица 23. Показатели подвижности бора (фактор интенсивности и фактор емкости) в почвах Приморья

Почвы	Найденные по изотермам сорбции		В, мг/кг, извлеченный H_2O при кипячении
	I (В, мг/л)	Q (В, мг/кг)	
Бурозем	0,06	0,75	0,80
Темноцветная	0,04	0,48	0,50
Аллювиальная	0,06	0,70	1,10
Подбур	0,05	0,40	0,85
Подзол	0,09	1,00	1,40
Бурозем иллювиально-гумусовый	0,07	1,50	2,90

Можно полагать, что в некарбонатных почвах подвижные формы бора представлены ионообменно и физически сорбированными соединениями. В засоленных почвах запас их пополняют легкорастворимые бораты металлов типа людвегита, кошаита и др.

Взаимосвязь между содержанием в почвах подвижных соединений бора и химическими свойствами почвы была прослежена на примере этих же почв: бурых лесных, подзолистых, дерновых почв и подбуров Сихотэ-Алинского заповедника. Содержание подвижного бора в этих почвах колеблется в широких пределах, от десятых долей до 4 мг/кг. Установлены значимая корреляционная положительная связь количества в почвах подвижного бора с содержанием органических веществ и величиной удельной поверхности и значимая отрицательная связь с величиной рН и содержанием свободных оксидов и гидроксидов железа (аморфных и кристаллических) (табл. 24).

Таблица 24. Коэффициенты корреляции между содержанием подвижного бора и показателями химических свойств почв Приморья

	$V_{\text{вал}}$	Удельная поверхность	$C_{\text{орг.}}$	рН	Fe (Тамма)	Fe (Мера—Джексона)
$V_{\text{подв.}}$	+0,72	+0,92	+0,62	-0,74	-0,78	-0,74

Выявленные корреляционные зависимости служат косвенным свидетельством влияния процессов адсорбции и ионного обмена с участием органических и минеральных компонентов почвенного поглощающего комплекса на запас его подвижных соединений в почвах. Прочная хемосорбция бора оксидами и гидроксидами железа, наиболее активно протекающая в условиях кислой реакции, ограничивает подвижность элемента.

Высокая степень корреляции отмечается между содержанием подвижного бора и удельной поверхностью почв, которая особенно развита в сильно гумусированных и тяжелых по гранулометрическому составу почвах, например в иллювиально-гумусовых буроземах.

Найдена обратная зависимость между содержанием в почвах подвижных соединений бора и всех форм свободных оксидов и гидроксидов железа. Гидроксиды железа обладают большой емкостью поглощения бора, особенно при высоких значениях рН. Прочная фиксация бора ими начинается при рН = 5,4, достигает максимума при рН = 7,5–9. С повышением рН количество подвижного бора в исследуемых почвах уменьшается, корреляционная связь между этими показателями отрицательная.

В исследуемых почвах количество подвижного бора коррелирует с общим содержанием бора, что не является всеобщей закономерностью. Первичным источником подвижного бора являются боросиликаты и алюмоборосиликаты, которые под действием выветривания и почвообразования переходят в бораты. Процессы растворения—осаждения,

сорбции–десорбции формируют запасы подвижного бора в почвах. На участках с аномально высоким содержанием бора (буроземы на продуктах выветривания трахитов) такая зависимость отсутствует. Бор в них сохраняется преимущественно в составе устойчивых алюмоборосиликатов и пропорциональности между их содержанием и количеством растворимых в горячей водной вытяжке боратов не наблюдается.

Что касается мышьяка, определение его подвижных соединений в почвах не разработано. По аналогии с фосфатами, можно определять подвижные соединения мышьяка в некарбонатных почвах в вытяжке 0,2 н. HCl. Но остается неизвестной природа соединений как фосфатов, так и арсенатов, извлекаемых вытяжкой 0,2 н. HCl.

В связи с этим запас подвижных соединений мышьяка в почвах Приморья был определен тремя независимыми методами. Содержание мышьяка было определено в составе вытяжек 0,2 н. HCl, по изотермам сорбции (аналогично вышеописанному), а также в составе вытяжек, рекомендованных К. Е. Гинзбург–И. Н. Лебедевой для извлечения рыхлосвязанных фосфатов: (1 % $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$).

Установлено, что количество подвижных соединений мышьяка, извлекаемых из некарбонатных почв раствором 0,2 н HCl, значительно не отличается от суммарного содержания элемента в первых двух вытяжках К. Е. Гинзбург–И. Н. Лебедевой. На этом основании можно полагать, что запас подвижных арсенатов в некарбонатных почвах соответствует сорбируемым ионам и рыхлосвязанным арсенатам Са и Mg. Аналогичные количества определены по изотермам адсорбции мышьяка как запас подвижных соединений элемента.

Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что подвижные соединения микроэлементов твердых фаз почвы соответствуют своему названию, так как они находятся во взаимодействии с микроэлементами в почвенном растворе и регулируют их концентрацию. В равновесии с раствором находятся метастабильные соединения твердых фаз. В системе соединений Zn, В, As они представлены преимущественно физически сорбированными, ионообменными формами, рыхлосвязанными солями. Подвижные соединения раствора и твердых фаз меняются взаимосвязанно и проявляют связь со свойствами почв.

Рассмотренный ряд почвенно-химических процессов не дает исчерпывающей и безусловно адекватной характеристики реальной «живой» почвы. Это обусловлено и систематическими ошибками используемых методов, и недостаточностью теоретической разработки вопроса. Некоторые из неизбежных ошибок связаны со следующими обстоятельствами:

а) твердая фаза почвы гетерогенна, наряду с возможным присутствием в ней предположительно «чистых» соединений известного состава в ней есть соединения смешанного состава, характеристики которых неизвестны совсем или могут быть названы лишь ориентировочно. С этим, например, связан широкий диапазон ПР гидроксидов железа: от 10^{-35} до $10^{-37,5}$;

б) растворимость твердых фаз почвы существенно зависят от их дисперсности, что не учитывается ни при каких расчетах;

в) часто не принимается во внимание динамическое состояние почвенной системы и массоперенос, передвижение веществ в профиле и смена одних соединений другими;

г) в почве, где состояние равновесия, как правило, не достигается, большое значение приобретают метастабильные соединения, существующие в зонах перенасыщенных растворов. Состав таких соединений особенно сложен. Однако при решении вопроса о перераспределении химических веществ в гетерогенной системе во всех случаях присутствия в ней метастабильных соединений, задача должна решаться относительно именно этих соединений, а не стабильных и устойчивых (но в других условиях) химических веществ;

д) переменным и сложным составом отличаются органические вещества почв, подстилок, донных отложений, учесть влияние на них всех факторов невозможно, используемые константы состояния этих соединений могут быть названы лишь ориентировочно;

е) недостаточен учет каталитических процессов в почвах и влияния ферментов на превращения химических веществ. Есть сведения, что на превращения фосфатов, например, влияют не только медленные реакции, которые рассматриваются с термодинамических позиций, но и быстрые, связанные с температурой, влагой и периодичностью каталитических реакций.

2.2. Буферные свойства системы соединений химических элементов почвенного горизонта

. Устойчивость — внутреннее свойство любой системы. В широком смысле слова устойчивость — это способность системы сохранять структуру и функционирование в условиях меняющегося внешнего воздействия. Структуру почвы как системы соединений химических элементов характеризуют перечень, количество и соотношение соединений, в составе которых находятся химические элементы в почве. Функционирование почвы как системы соединений химических элементов обеспечивают химические процессы, протекающие с участием ее структурных

компонентов. Показателем функционирования почвы служат колебания, флуктуации, изменения показателей ее структуры во времени. В процессе длительной эволюции (в результате разрушения и удаления неустойчивых в данных условиях соединений и сохранения более стабильных из них) система соединений химических элементов в почве приобретает буферные свойства. Образованная при этом структура системы поддерживается сбалансированным круговоротом веществ.

Устойчивость почвы как системы соединений химических элементов обеспечена присутствием в ней двух групп веществ — физических носителей устойчивости почв. Одну из них представляют инертные, а другую — подвижные, лабильные компоненты. Первые характеризуют стабильность, вторые — гибкость как две важнейшие характеристики устойчивости системы. Влияние стабильных прочносвязанных компонентов на устойчивость состоит в их неподатливости к внешнему воздействию из-за того, что скорости их изменения малы. Влияние подвижных компонентов, напротив, обусловлено большими скоростями их изменения. Под влиянием внешнего воздействия эти соединения относительно быстро меняют исходное состояние, после прекращения воздействия возвращаются к нему, создавая при этом серию инвариантных состояний. Способность системы быстро возвращаться в исходное состояние после прекращения внешнего воздействия называется буферностью. Таким образом, буферность рассматривается как один из механизмов устойчивости почвенной системы.

Отклик системы на внешнее воздействие зависит от вида этого воздействия. Невозможно оценить устойчивость почв вообще, имеет смысл анализировать, оценивать, прогнозировать устойчивость почв к конкретному фактору. Если речь идет о химическом воздействии, то предметом рассмотрения может быть устойчивость почв к каждому виду воздействия: выпадению кислых осадков, загрязнению тяжелыми металлами, пестицидами, нефтепродуктами, к внесению или потере питательных элементов (N, P, K).

В иерархически организованной почвенной системе соединений химических элементов каждый уровень системы имеет специфическую структуру и организацию (и, соответственно, свои собственные механизмы их поддержания). Основой устойчивости как почвы в целом, так и каждого из ее уровней является сбалансированность потоков вещества в их пределах.

В силу принципиальных различий в организации почвы на разных уровнях ее организации целесообразно рассматривать механизмы устойчивости каждого из этих уровней по отдельности и вклад их в формирование устойчивости почвы в целом. Только таким образом можно устранить неизбежные противоречия, которые возникают в том случае,

когда нет ясности, об устойчивости какого уровня системы идет речь, когда структура системы не соответствует представлениям о механизмах ее устойчивости.

Дело в том, что каждый уровень системы проявляет устойчивость к внешнему воздействию только потому, что сопряженный с ним уровень неустойчив к этому виду воздействия. Например, широко распространено отнесение к устойчивым к загрязнению тяжелыми металлами тех почв, которые обладают высокой поглотительной способностью к металлам, т. е. являются более тяжелыми по механическому составу, более гумусированными, имеют более высокие уровни рН. Налицо явное противоречие. Ведь именно такие почвы загрязняются в первую очередь, общее содержание металлов в них повышается в большей степени при прочих равных условиях. Но в этих почвах (и, соответственно в растениях, выращенных на этих почвах, и в водах, насыщающих эти почвы и фильтрующихся через них) уровень содержания металлов в почвенном растворе устанавливается ниже, чем в легких и менее гумусированных почвах. Противоречие устраняется полностью, если при анализе механизмов устойчивости почв конкретно определено, о каком уровне почвенной системы идет речь, например, о почвенном горизонте в целом или о его составной части — почвенном растворе.

Под буферностью системы соединений микроэлементов почвенного горизонта по отношению к любому химическому элементу понимается способность поддерживать уровень концентрации элемента в почвенном растворе данного горизонта на постоянном уровне при изменении поступления элемента извне. Основательно изучены механизмы кислотно-основной буферности, которая понимается как способность почв поддерживать уровень рН в растворе при добавлении кислоты или щелочи. В истинно растворимой фракции почвенного раствора кислотно-основная буферность обусловлена существованием буферных систем, представленных слабыми кислотами, основаниями и их солями. В гетерогенной системе некарбонатных почв кислотно-основная буферность обеспечивается, в основном, ионным обменом с участием протонов и катионов почвенного поглощающего комплекса. Буферные свойства элементарной системы соединений микроэлементов в почве обеспечиваются ее подвижными формами [259].

Термодинамическая основа буферной способности почвенного раствора — природа того равновесия, которое устанавливается между соединениями элемента в почвенном растворе и подвижными соединениями в составе твердых фаз почвы, между интенсивным и экстенсивным показателями подвижности химического элемента в почве. Она создается за счет близости скоростей перехода ионов этого элемента из подвижных соединений твердых фаз почвы в раствор и из раствора

в состав твердых фаз. Предполагается замкнутость этого цикла, и любое дополнительное воздействие элемента рассматривается при этом как внешнее.

При рассмотрении буферной способности почв можно исходить из термодинамических представлений Гиббса о реакциях на поверхности раздела двух фаз, молекулярно-кинетической теории Ленгмюра или БЭТ, из представлений о химических реакциях, подчиняющихся закону действующих масс, ионного обмена и осадкообразования. Мерой буферной способности может служить потенциал — работа, которую нужно совершить, чтобы активность (концентрация) изучаемого элемента в растворе изменилась на единицу.

Экспериментальные методы определения буферной способности почвы на веществоно-фазовом уровне сводятся к лабораторному моделированию исследуемого вида воздействия на почву. Образец почвы приводят во взаимодействие с растворами, содержащими химический элемент, буферная способность почвы по отношению к которому оценивается; в равновесной системе контролируется перераспределение элемента между раствором и твердыми фазами. Поглощая элемент из раствора в процессе адсорбции и ионного обмена или отдавая его при десорбции, почва проявляет способность поддерживать концентрацию элемента на постоянном уровне. Мерой буферности может служить разница между исходной и равновесной концентрацией элемента в растворе, зависимость количества поглощенного почвой элемента от его концентрации в растворе. Часто буферность почвы измеряют отношением, которое показывает, как изменяется (уменьшается или увеличивается) запас подвижных соединений элемента в твердых фазах при изменении его концентрации в растворе на единицу.

На этом принципе был основан первый показатель буферных свойств почв в отношении фосфора, предложенный в 1928 г. С. М. Драчевым. Он определял содержание фосфора в однократной и многократных последовательных вытяжках раствора 1 н. Na_2CO_3 и оценивал буферность почв по отношению к фосфору как их отношение. Как отношение этих же показателей емкости и интенсивности (Q/I), найденных по изотермам сорбции графически, предложил определять буферность почв в отношении фосфора и калия Р. Н. Т. Beckett (1964). Эти способы положены в основу определения показателей буферных свойств почв по отношению к микроэлементам.

Привлекая уравнение Ленгмюра для установления связи между показателями I и Q , нетрудно заметить, что равновесная концентрация элемента в уравнении Ленгмюра ($C_{\text{равн.}}$) представляет собой аналог показателя интенсивности (I), а сорбированное количество элемента S_{∞} соответствует уровню показателя емкости (Q). Потенциальная

буферная способность почв по отношению к химическому элементу (ПБС), являясь мерой изменения величины Q при изменении I на единицу, представляет собой отношение Q/I ($\Delta Q = Q_2 - Q_1$, $\Delta I = I_2 - I_1$). После ряда подстановок в уравнение Ленгмюра получаем:

$$\text{ПБС} = \frac{(S_{\infty} - Q_1)(S_{\infty} - Q_2)b}{S_{\infty}}$$

или

$$\text{ПБС} = \frac{S_{\infty}b}{(1 + I_1b)(1 + I_2b)}$$

Из сказанного следует, что буферная способность почв по отношению к элементу тем больше, чем больше максимальное количество S_{∞} , которое может быть удержано данной почвой (сорбционная емкость), и чем прочнее связь элемента с твердой фазой почвы (b).

Выше было отмечено, что в любой системе в зависимости от принципов деления и используемых методов можно выделить разные подуровни. На этом основании элементарная система соединений химических элементов почвы тоже может быть расчленена на подсистемы. Так может быть выделена подсистема соединений элемента в составе истинного раствора. Она представлена совокупностью свободных и связанных форм элемента, объединенных процессами гидролиза и комплексообразования. Анализ такой системы имеет как теоретическое, так и практическое значение, например, в связи с тем, что свободные ионы многих металлов более токсичны, чем связанные, или в связи с тем, что свободные и связанные формы по-разному усваиваются растениями и имеют разную миграционную способность в ландшафте.

Рассмотрим на примере системы соединений Fe(III) механизмы формирования буферности по отношению к Fe(III) как в истинно растворимой фракции почвенного раствора, так и в его гетерогенной системе.

С этой целью были исследованы соединения Fe(III) почвенных растворов и лизиметрических вод, отобранных в дерновых и дерново-подзолистых почвах Яхромской поймы (Московская область) [187].

На основании ранее выполненных исследований сделано допущение о том, что почвенный раствор и лизиметрические воды находятся в равновесии с осадком гидроксида железа, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{PR} = 10^{-37,5}$. График (рис. 4) отражает зависимость концентрации Fe(III) в растворе от pH. Он показывает, что в интервале $\text{pH} = 6-8$ концентрация Fe(III) в растворе остается относительно постоянной, так как в нем преобладают частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, а их количество в растворе от pH не зависит. Содержание же других комплексов, зависящих от pH — $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и прочих — относительно мало. Добавление к суспензии

кислоты или щелочи в этом интервале рН не ведет к изменению концентрации Fe(III) в растворе, так как в нем сохраняется преобладание наиболее устойчивых в этих условиях гидросокомплексов $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. Добавление к суспензии солей железа тоже не сопровождается увеличением его концентрации в растворе, так как при этом происходит увеличение степени насыщенности раствора, образование в растворе ассоциатов, их коагуляция и выпадение осадка гидроксидов и гидроксофульватов железа [222, 281].

Если в водной суспензии в качестве твердой фазы, содержащей железо, присутствует соль $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, то оказывается, что минимальная концентрация Fe(III) в растворе устанавливается при рН = 5. Область устойчивости концентрации Fe(III) смещается и сужается. Подкисление до рН = 3 ведет к увеличению концентрации Fe(III) почти в 100 раз. При подщелачивании раствора до рН = 7 концентрация железа в нем увеличивается в такой же мере в результате образования гидросокомплексов железа [240].

Устойчивость железа в растворе, анионный состав которого представлен сульфатами, карбонатами, фосфатами, связана с тем, что эти анионы могут выполнять одну и ту же функцию, а именно, образовывать растворимые комплексы с ионами Fe^{3+} . Очередность образования их зависит от устойчивости комплексов, в свою очередь зависящей от рН. Например, при рН = 3–4,5 увеличение концентрации фосфора от 1 до 300 увеличивает содержание железа в растворе в 100 раз. С возрастанием рН влияние фосфатов и других анионов уменьшается, что связано с влиянием ОН-ионов и образованием гидросокомплексов железа. При рН = 7 фосфаты не оказывают влияния на уровень концентрации Fe(III) в растворе [240].

В почвенных растворах оторфованных и высокогумусированных горизонтов решающее влияние на уровень концентрации Fe(III) оказывает комплексообразование с водорастворимыми органическими веществами. Повышение комплексообразования с увеличением рН не беспредельно, оно продолжается до тех пор, пока не начнет сказываться конкурирующее действие процессов гидролиза. При низких уровнях рН комплексообразование может быть ограничено в связи с тем, что диссоциация слабокислотных групп подавлена и идет протонизация аминогрупп [163].

Как было показано выше, при добавлении фульвокислот (ФК) концентрация в растворе Fe(III) повышается. Такой раствор тоже обладает способностью поддерживать уровень содержания Fe(III). В присутствии 100 мг/л ФК (рис. 4) в области рН = 4–6 концентрация Fe(III) в растворе практически не меняется [188].

Регулирующий механизм, с которым связана устойчивость растворов, содержащих Fe(III) и ФК, обусловлен тем, что преобладающими формами железа в растворе, содержащем ФК, являются частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$, содержание которых меняется взаимосвязанно. В области низких концентраций ФК и при отсутствии ФК устойчивость растворов обеспечивают частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, а при высоком содержании ФК — частицы $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$.

Система эта еще более усложняется в присутствии в растворе катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} в значительных количествах (табл. 15). Соотношение частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и уровень концентрации железа в растворе зависит в этом случае не только от pH и содержания ФК, но и от количества Ca^{2+} , Mg^{2+} . Эти катионы выступают в качестве конкурентов Fe(III) за связь с ФК. Образующиеся комплексные соединения их с ФК снижают количество частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{ФК}^-$ в растворе, но при этом увеличивается доля комплексов $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. Такое явление наблюдается в растворах дерново-подзолистых почв Яхромской поймы с $\text{pH} = 7,6$ и максимальным количеством ионов Ca^{2+} (410 мг/л) и Mg^{2+} (78 мг/л). Содержание Fe(III) в них снижается, так как ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связывают ФК в комплексы, что приводит к снижению содержания фульватных комплексов железа (табл. 15).

Рассмотренные примеры показывают, каким образом буферные свойства почвенного раствора обеспечиваются различными соединениями химических элементов раствора, которые в различных условиях выполняют сходные функции.

Буферность гетерогенной почвенной системы связана с разнообразием твердых фаз, их свойств и механизмов взаимодействия с раствором. Это подтверждают закономерности поглощения почвами различных химических веществ, нашедшие отражение на изотермах адсорбции и ионного обмена. Изотермы поглощения микроэлементов почвами дают информацию о буферных свойствах гетерогенной почвенной системы. Как графическое изображение уравнений Ленгмюра, Фрейнлиха и уравнений ионного обмена, изотермы поглощения ионов химических элементов имеют несколько общих черт. Они показывают, что добавление к почвенной суспензии ионов любого элемента сопровождается снижением его концентрации в растворе за счет поглощения твердыми фазами почвы; что абсолютное поглощение возрастает с возрастанием концентрации элемента в растворе, но не беспредельно. Увеличение концентрации элемента в растворе, превышающей максимальный уровень его поглощения, не влияет на поглощение элемента почвой.

Как правило, изотермы не представляют собой прямых линий, а расчленяются на два или более прямолинейных отрезка, угол наклона

которых по отношению к оси абсцисс уменьшается с увеличением концентрации раствора [114, 119, 215, 216].

Можно провести анализ изотерм поглощения ряда химических элементов разными почвами с целью выявления механизма буферных свойств этих почв.

Сорбцию арсенат-ионов изучали в статических условиях, приводя в равновесие с растворами 0,01 М CaCl₂, содержащими 0–800 мг/л As, образцы дерново-подзолистой почвы, чернозема и краснозема в естественном состоянии и после удаления из них органических веществ и несиликатных соединений железа. Поглощение элемента удовлетворительно описывает уравнение Ленгмюра, которое после ряда преобразований можно привести к уравнению прямой вида:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{S_{\infty}},$$

где S — количество As, адсорбированного единицей массы почвы, C — равновесная концентрация As в растворе, S_{∞} — максимальное сорбируемое количество As 1 г почвы, K — показатель прочности связи элемента.

По изотермам вычислены параметры S_{∞} и K , по показателю K — изменение свободной энергии в системе (табл. 25). Изотерма сорбции арсенат-ионов черноземом представляет собой ломаную линию.

Таблица 25. Параметры изотерм сорбции (по Ленгмюру) почвами зонального ряда арсенат-ионов (I и II участки изотермы)

Почва	S_{∞} , мг/г	K , л/моль	ΔG , ккал/моль
Дерново-подзолистая	4,7	$0,07 \cdot 10^{-3}$	–46
Чернозем	I 5,0	I $5,0 \cdot 10^{-3}$	I –52
	II 4,8	II $0,05 \cdot 10^{-3}$	II –15
Краснозем	10	$0,1 \cdot 10^{-3}$	–30

Изменение свободной энергии в системе с низкими концентрациями As в растворе соответствует –52 ккал/моль, при высоких концентрациях снижается до –15 ккал/моль.

Это позволяет предполагать, что при малых концентрациях в растворе элемент удерживается почвами за счет химической связи, при больших — в процессе физической сорбции. Удаление органического вещества ведет к увеличению максимальной сорбции As, а удаление несиликатных форм Fe — к ее уменьшению.

Для краснозема и дерново-подзолистой почвы прямолинейная зависимость между величинами поглощения и концентрации в растворе сохраняется во всем диапазоне используемых концентраций. Судя

по величинам изменения свободной энергии, элемент закрепляется в этих условиях в ходе хемосорбции. Во всех случаях силами предполагаемой физической адсорбции элемента удерживается больше, чем за счет химической связи. Величины S_{∞} для As, найденные экспериментальными и расчетными способами, являются наибольшими в красноземах, так как эти почвы тяжелее по механическому составу, наиболее кислые, богаты свободными оксидами железа, в том числе аморфными.

Аналогично выглядят изотермы поглощения бора и цинка некарбонатными почвами (буроземом, подбуром, подзолом, черноземом). Они также свидетельствуют о влиянии поглощения элементов твердыми фазами почвы на уровень концентрации их в равновесных растворах (рис. 9).

Влияние процессов поглощения твердыми фазами других почв на концентрацию микроэлементов в растворе описано неоднократно [114, 119, 214, 216]. Установлено, что увеличение нагрузки ограничивает концентрацию ртути в растворе. В области низких концентраций элемент преимущественно поглощается органическими веществами почв, а при повышенных концентрациях — минеральными компонентами почв [114, 119].

Примером кооперативного однонаправленного действия различных процессов на межфазных поверхностях является зависимость уровня равновесной концентрации ртути в растворе от pH. Поглощение ртути минимально в сильнокислой среде. При $\text{pH} = 3$ и более поглощение возрастает и в широком интервале $\text{pH} = 6\text{--}10$ остается практически постоянным [194]. Частично это явление объясняется физической адсорбцией незаряженных комплексов $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, которые в этих условиях преобладают в растворе. В этом же направлении действует и увеличение ЕКО, и повышение растворимости комплексов ртути с гумусовыми кислотами, что обеспечивает устойчивость концентрации элемента в растворе.

Примером условий, влияющих на стабилизацию концентрации элемента в растворе, служит зависимость форм нахождения ртути в растворе от одновременного присутствия гумусовых кислот и хлоридов. Ртуть способна образовывать комплексы высокой прочности и с гумусовыми кислотами, и с хлоридами. При низкой концентрации элемента ртуть связывается функциональными группами гумусовых кислот. С увеличением концентрации ртути растёт доля хлоридных комплексов.

Исследовано влияние различных факторов на уровень концентрации фтора в почвенном растворе краснозема, чернозема, дерново-подзолистой почвы, серозема [174]. О последовательной смене механизмов поглощения свидетельствуют результаты одновременных наблюдений за поглощением почвами фторид-иона и за изменением заряда

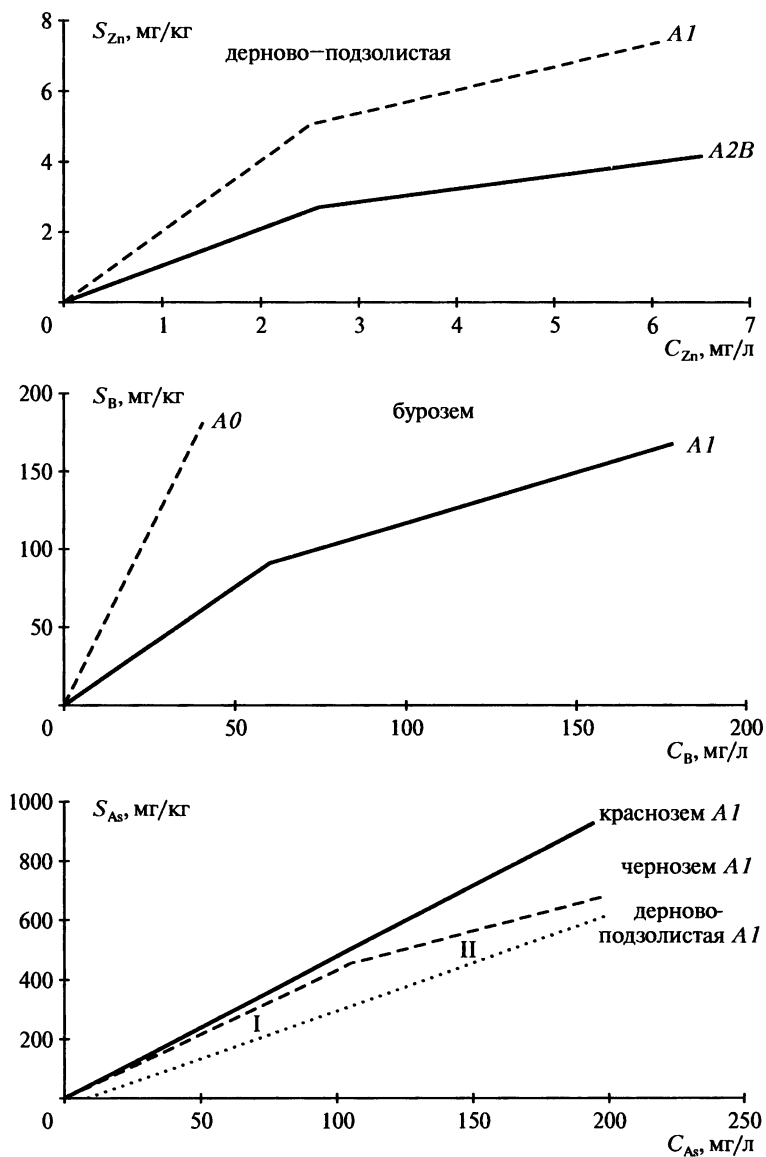


Рис. 9. Изотермы поглощения ионов арсената, бората, цинка некарбонатными почвами: S — количество поглощенных элементов, C — равновесная концентрация элемента в растворе

поверхности почвенных коллоидов. В области низких концентраций, где сорбция фторида подчиняется уравнению Ленгмюра, поглощение элемента не сопровождается увеличением отрицательного заряда коллоидов. При этом возможен эквивалентный обмен фторидов с молекулами воды, а также обмен фторид-ионов на анионы почвенного поглощающего комплекса, например, на OH^- . В этих условиях наиболее активно сорбирует фториды каолинит. Повышение концентрации элемента в растворе сопровождается внедрением его в потенциалопределяющий слой почвенного поглощающего комплекса и повышением отрицательного заряда, величина которого меняется в соответствии с количеством поглощенных фторид-ионов [174, 175].

Основными механизмами ограничения концентрации в растворе фторидов и арсенат-ионов являются ионообменное поглощение и безобменная хемосорбция. Об анионообменном обмене свидетельствует повышение рН равновесных растворов при поглощении фторидов и арсенат-ионов дерново-подзолистыми почвами [174, 182].

Хемосорбция представляет собой образование комплексных соединений с Al, Fe и другими элементами, образование труднорастворимых фторидов, фторофосфатов кальция или фармаколита-мышьяксодержащего минерала, изоморфное замещение ионов в решетках глинистых минералов [104, 174, 295].

Поглощение арсенатов красноземом обусловлено главным образом взаимодействием с гидроксидом алюминия. Гидроксид алюминия, особенно свежесаженный, адсорбирует арсенатов почти на порядок больше, чем другие минералы. В фиксации элемента карбонатными почвами ведущую роль играет осаждение труднорастворимых солей [104, 174, 295].

Характер зависимости, складывающейся в растворе между почвами, почвенными минералами и арсенат-ионами, отражают показатели сорбции-десорбции арсенат-ионов [182]. Насыщенные арсенатом образцы были получены при обработке солями мышьяка в динамических условиях почв (дерново-подзолистой, чернозема, краснозема) и минералов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, каолинита, бентонита, гидромусковита) при $\text{pH} = 8,2$ и $\text{pH} = 4,5$. Десорбцию арсенатов из насыщенных образцов проводили многократными [15] последовательными обработками 1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Вне зависимости от рН насыщающего раствора минералы по количеству поглощенного мышьяка образовали убывающий ряд: $\text{Al}(\text{OH})_3$, бентонит, гидромусковит, каолинит, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Почвы составили следующий ряд: краснозем, чернозем, дерново-подзолистая почва (табл. 26). Коэффициент корреляции между количеством поглощенного мышьяка

Таблица 26. Поглощение арсенат-ионов почвами и минералами

Почва, минерал	Поглощено As, мг/г		Удельная поверхность, м ² /г	Удельное поглощение, мг/м ²	
	pH 8,2	pH 4,5		pH 8,2	pH 4,5
Гидроксид алюминия	89,7	64,1	105,7	0,9	0,6
Гидроксид железа	5,2	4,2	4,4	1,2	1,0
Каолинит	6,2	6,1	10,0	0,6	0,6
Гидромусковит	10,6	9,3	44,7	0,2	0,2
Бентонит	11,0	9,9	47,2	0,2	0,2
Дерново-подзолистая	4,2	2,2	2,7	1,5	0,8
Чернозем	5,3	5,0	2,7	1,8	1,8
Краснозем	11,5	10,9	17,0	0,7	0,6

и удельной поверхностью принимает значения не ниже 0,90 и значим с высоким уровнем вероятности.

Количество поглощенных арсенат-ионов почвами и минералами при насыщении их щелочными растворами почти вдвое выше, чем растворами с pH 4,5 (табл. 26). В щелочной среде преобладают ионы HAsO_4^{2-} , которые поглощаются более активно, чем однозарядные ионы H_2AsO_4^- . При pH 8,2 возрастает удельная поверхность образцов в связи с дезагрегацией и пептизацией их, что ведет к появлению новых сорбционных мест в системе.

Степень сродства арсенатов и изучаемых сорбентов характеризуется удельным поглощением, т. е. количеством элемента, поглощенного единицей поверхности сорбента. Наибольшее сродство проявляют гидроксид железа, гидроксид алюминия и каолинит. Это связано с участием в процессе поглощения OH-групп на поверхности сорбентов, которые определяют гидроксильную буферность частиц минералов, обусловленную строением решеток.

Как уже было отмечено, 1 % раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ извлекает из почв и минералов физически сорбированные и способные к обмену арсенат-ионы. Из минералов и почв, которые были насыщены щелочными растворами, извлекается большая доля арсенатов, чем из насыщенных кислыми растворами. Образцы, насыщенные при pH 8,2, поглощают больше арсенатов, но удерживают их менее прочно.

Раствор 1 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ объемом 300 мл извлекает арсенаты из насыщенных почв почти полностью, тогда как выход из минералов составляет только 30–40 %. Очевидно, органические и органо-минеральные соединения почвы препятствуют прочной сорбции мышьяка. Эта закономерность сохраняется в образцах вне зависимости от pH насыщающих растворов (табл. 26).

Динамика десорбции мышьяка свидетельствует об изменениях, которые происходят с поглощенными соединениями элемента. Если последовательные экстракции прервать на сутки, а затем продолжить, то выход элемента в раствор увеличивается. Если таких перерывов несколько, то на кривой десорбции образующиеся пики сглаживаются. За время перерыва в десорбции и сохранения пробы в увлажненном состоянии происходит трансформация соединений мышьяка в более рыхлосвязанные формы.

Изменение структуры системы соединений мышьяка происходит и при хранении образцов в сухом состоянии. Десорбция арсенатов проводилась из насыщенных образцов после двухмесячного их хранения в сухом состоянии. Старение образца привело к более прочному закреплению элемента. Например, общее количество мышьяка, извлеченного раствором сульфата аммония из свежеприготовленных образцов гидроксида алюминия (рН насыщающего раствора 8,2) составило 41 мг/г, или 46 % от поглощенного, а после старения только 23 мг/г, что соответствует 37 %. Аналогичные закономерности наблюдаются во всех почвах, вне зависимости от условий насыщения их арсенатом: старение образцов сопровождается увеличением прочности связи элемента. Выход мышьяка при десорбции из дерново-подзолистой почвы составил после старения 69–70 % против 96–99 % до старения, из чернозема 64–89 % против 96–99 %, из краснозема 43–67 % против 57–93 % (табл. 27). Зависимость прочности связи арсенат-ионов от рН насыщающих растворов такова же, как и в свежих образцах, т. е. выход при десорбции из образцов, насыщенных в щелочных условиях выше, чем в кислых.

Заслуживают внимания результаты рентгеновского исследования образцов минералов, насыщенных арсенат-ионами. На рентгендифрактограммах бентонита, насыщенного при рН 8,2, отмечены рефлексy, которые могут принадлежать минералу фармаколитy $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Можно предполагать, что этот минерал — продукт взаимодействия арсенат-ионов с вытесненными из межпакетных промежутков ионами кальция, которыми был насыщен бентонит.

Экспериментальные данные показывают, что по степени влияния на поглощательные свойства почвенные минералы образуют ряд: структура минералов, рН, степень дисперсности. Почвенные свойства составляют следующий ряд: рН, ЕКО, содержание органических веществ, несиликатных соединений железа, ила [279, 294, 316]. Зависимость поглощения почвами металлов от ЕКО отражает влияние органического вещества и минералогического состава почв на этот процесс. Еще С. Маттсон (1931) отмечал, что почва тем больше поглощает катионов, чем выше в ней содержание гумуса и минералов с широким отношением $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$. Нередко дефицит подвижных форм

Таблица 27. Показатели сорбции и десорбции мышьяка (I — насыщение почв и минералов при pH 8,2; II — при pH 4,5)

	Al(OH) ₃		Fe(OH) ₃		каолинит		гидро- мусковит	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Поглощено As, мг/кг	89,7	64,2	5,3	4,2	6,3	6,1	10,7	9,3
Десорбировано As первыми 100 мл раствора 1% (NH ₄) ₂ SO ₄ , % от поглощенного	35,3	18,1	63,7	26,7	34,9	28,4	56,4	31,4
Десорбировано всего, % от поглощенного As	46,0	29,8	75,4	38,9	42,1	37,3	57,3	32,1
	бентонит		дерново- подзолистая		чернозем		краснозем	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Поглощено As, мг/кг	11,0	9,9	4,2	2,3	5,3	5,0	11,6	10,6
Десорбировано As первыми 100 мл раствора 1% (NH ₄) ₂ SO ₄ , % от поглощенного	83,3	73,4	85,7	67,8	88,0	81,2	79,2	42,7
Десорбировано всего, % от поглощенного As	92,4	84,9	99,7	96,1	99,8	95,4	93,4	56,9

микроэлементов отмечается в почвах с сильно выветрелой минеральной частью, с низким содержанием полевых шпатов, при отсутствии в них железомagneзиальных минералов.

По способности поглощать ртуть глинистые минералы образуют ряд, аналогичный названному выше. Гуминовая кислота в этом отношении опережает минералы: она способна поглотить ртути более 300 мг-экв/100 г. Инфракрасные спектры гуминовых кислот, насыщенных ртутью, показывают, что поглощение происходит за счет обмена катионов H⁺ карбоксильных групп на ионы Hg²⁺ и HgOH⁺ и образования комплексных соединений ртути. Глинистые минералы менее прочно удерживают сорбированную ртуть, чем гуминовая кислота и гидроксид железа: нейтральная солевая вытяжка извлекает из последних не более четверти свежесорбированной ртути, а 1 н. HCl — 60 %, в то время как из минералов 1 н. HCl переводит в раствор всю сорбированную ртуть [119]. В поглощение ртути почвами наряду с ионным обменом и комплексообразованием вносит вклад процесс физической адсорбции. За счет этого механизма максимальные количества ртути

поглощаются при pH 5–6, когда элемент в растворе находится преимущественно в форме незаряженных частиц $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ [114].

Буферные свойства почвенного раствора к воздействию ионов металлов связаны, в частности, с полифункциональностью почвенно-поглощающего комплекса. Сложный состав этого комплекса, его высокая дисперсность и запас свободной энергии обеспечивают на межфазных поверхностях реакции с разными механизмами взаимоотношений с раствором.

Показатели ионного обмена $\text{Zn}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ свидетельствуют о высокой селективности поглощения Zn^{2+} и почвами и минералами при содержании элемента в растворе 0,1–1,0 моль/л. Коэффициенты селективности по Гапону для группы минералов (бентонит, аскангель, гидромусковит, каолинит) составляет 6,0–9,4, а для почв (дерново-подзолистая, чернозем, краснозем) — 2,1–9,1 [279]. Отрицательные величины изменения стандартной свободной энергии, найденные по коэффициенту селективности, указывают на самопроизвольное протекание реакции обмена и образование в почве более устойчивых соединений с ионами Zn^{2+} , чем с ионами Ca^{2+} .

Что касается Mn^{2+} , то коэффициенты селективности обмена $\text{Mn}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ для минералов и почв, равные 0,50–0,72, и положительные величины изменения свободной энергии в системе свидетельствуют о трудности вхождения иона Mn^{2+} в ППК. Это находит отражение в ряду элементов по относительной энергии поглощения их минералами, в котором иону Mn^{2+} отводится последнее место: H^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} [279].

Коэффициент селективности обмена ионов в ППК зависит не только от вида обменивающихся ионов. Имеются экспериментальные доказательства зависимости коэффициента селективности ионов от состава ППК, от соотношения в нем обменивающихся ионов. Почвенный поглощающий комплекс действует как полифункциональный ионообменник, обладающий центрами с разными энергетическими характеристиками [149, 214, 215]. В поглощении катионов принимают участие все активные центры. Предполагается, что сначала в относительно большей степени заполняются центры с более высокой энергией связи с поглощаемым ионом, затем с меньшей. С изменением концентрации равновесного раствора меняется степень заполнения ППК внедряющимся ионом, при этом меняются коэффициенты активности его в твердой фазе и соответственно связанные с ними коэффициенты селективности. Активности всех катионов в ППК соотносятся таким образом, что масса обменного комплекса в процессе ионного обмена остается неизменной. Д. Л. Пинский (1983), описывая обмен ионов $\text{Cd}^{2+}-\text{Ca}^{2+}$ в ППК серой

лесной почвы, наглядно показал, как по ходу ионообменного процесса коэффициент селективности в отношении Cd^{2+} меняется более, чем на порядок. Наивысшая предпочтительность почвы к поглощению Cd^{2+} проявляется при его минимальной доле в ППК, где поглощение иона металла предположительно обусловлено органическим веществом.

Если в растворе присутствует достаточное количество ионов осадителя, то образование их труднорастворимых осадков ограничивает рост концентрации металлов в растворе. При этом большое значение имеет кинетика процесса. Наиболее динамичны метастабильные соединения. С течением времени растет роль более устойчивых соединений, образование которых протекает с меньшей скоростью.

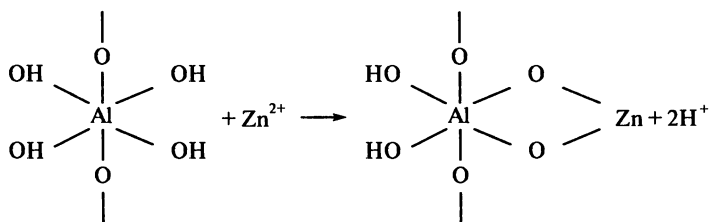
Эксперимент, выполненный Е. А. Лобановой (1983), показывает, что после внесения в дерново-подзолистую почву раствора, содержащего соль свинца (из расчета 100–5 000 мг $\text{Pb}/\text{кг}$), через 1 месяца хранения почвы в лабораторных условиях концентрация ионов свинца в водной вытяжке из почв снизилась до уровня растворимости гидроксида, а затем и до уровня растворимости фосфата свинца.

Реакции с участием микроэлементов, одновременно протекающие в почве, могут иметь разные механизмы и соответственно разные скорости. Устанавливаемое в результате динамическое равновесие в гетерогенной системе определяется соотношением скоростей протекающих реакции. Такая зависимость была выявлена В. С. Горбатовым (1988, 1989) в опытах по загрязнению дерново-подзолистой почвы, чернозема и серозема оксидами Zn , Pb , Cd . Наблюдения за изменением концентрации элементов в суспензии показали, что концентрация металлов в них есть результат сочетания двух процессов — растворения оксидов и адсорбции почвами ионов металлов, образующихся при растворении оксидов. В течение первых часов взаимодействия с дерново-подзолистой почвой скорость растворения оксидов в суспензии выше, чем скорость адсорбции. За счет этого концентрация металлов в растворе в этот отрезок времени возрастает. После полного растворения оксидов (через 4 часа для оксидов цинка и через 8 часов для оксидов свинца) концентрация металлов в растворе начинает падать за счет поглощения их твердыми фазами. В суспензии устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие, которое определяет уровень концентрации металлов в почвенном растворе дерново-подзолистой почвы. В сероземе и черноземе быстрого растворения оксидов не происходит. Соответственно отсутствует резкое повышение концентрации металлов в растворе в первые часы после загрязнения. Формирующийся уровень концентрации характеризует относительно стабильное состояние, связанное с протекающими с малой скоростью процессами перехода металлов из оксидов в адсорбированное состояние [81, 82, 83].

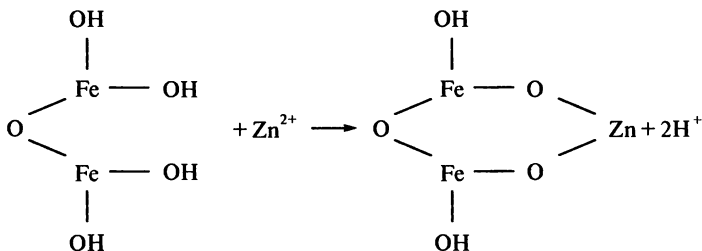
Все процессы межфазных взаимодействий проявляют зависимость от уровня pH. Так как почвы, как правило, обладают определенной кислотно-основной буферностью, то этот фактор может оказаться ведущим при формировании буферности почвенного раствора по отношению к микроэлементам. С этим, в частности, связана наблюдаемая устойчивость чернозема и гумусированной дерново-подзолистой почвы к загрязнению цинком в широком диапазоне pH. По этой причине при pH раствора 3,5–6,0 сорбция Zn^{2+} почвами практически не меняется. После того, как буферная емкость почвы полностью исчерпана, pH равновесного раствора повышается, а вслед за этим возрастает и адсорбция Zn^{2+} [6, 228].

Нередко уровень концентрации металлов в растворе формируется под влиянием протонов, вытесненных ионами металлов из поглощенного состояния в раствор.

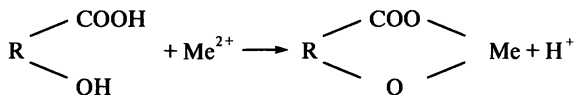
Сорбция металлов почвами, не насыщенными основаниями, сопровождается вытеснением в раствор протонов и понижением pH. В реакции предположительно участвуют глинистые минералы, гидроксиды железа и органические вещества. С вытеснением протонов происходит поглощение ионов цинка за счет обмена на боковых гранях и на сколах кристаллов глинистых минералов:



Оксиды и гидроксиды, имеющие в кислых почвах положительный заряд, могут прочно удерживать металлы в обмен на протоны [327]:



Комплексообразование с органическими кислотами тоже ведет к освобождению протонов [333]:



В. С. Горбатов, Н. Г. Зырин (1988) провели непосредственные измерения pH при адсорбции черноземом ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и определили, что каждый грамм почвы поглотил 1,89 моль Zn; 9,55 моль Pb; 1,01 моль Cd, при этом выделилось 3,5; 12,0; 2,0 моль H^+ -ионов, а pH раствора снизился от 6,5 до 5,80; 5,32; 5,94 соответственно. Авторы полагают, что на специфическое поглощение Pb в большей мере влияют органические вещества, в меньшей — оксиды и гидроксиды железа, роль последних сильнее при удерживании Cd, но те и другие способны в равной степени фиксировать Zn.

Буферность почвенного раствора к металлам и неметаллам рассматривается как результат последовательно протекающих почвенно-химических процессов на границе раздела фаз. Снижение pH раствора при поглощении металлов вызывает снижение отрицательного заряда органических соединений за счет ослабления ионизации групп COOH, за счет падения протонизации глинистых минералов. При перезарядке коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, органических коллоидов амфолитоидной природы повышается их положительный заряд. В результате снижается ЕКО, уменьшаются показатели максимальной сорбции металлов и прочности связи их с почвой, снижается коэффициент селективности твердой фазы в отношении металла. В насыщенных основаниями почвах поглощение металлов вызывает усиление конкуренции катионов раствора за обменные позиции в ППК, что ведет к снижению поглощения металла.

Один из возможных механизмов буферности почвенного раствора в отношении металлов приведен на схеме (рис. 10).

Итак, экспериментальный материал свидетельствует о том, что в рамках определенных условий почвенная система соединений микроэлементов обладает способностью поддерживать их концентрацию в почвенном растворе. Эта способность обеспечена взаимодействием элементов раствора с подвижными соединениями в составе твердых фаз почвы. Буферные свойства почвы обусловлены постоянно действующими потоками вещества, которые формируются обратимыми процессами ионного обмена, сорбции–десорбции, осаждения–растворения. Между соединениями элементов в растворе и в составе подвижных соединений твердых фаз существует динамическое равновесие. Обнаруживается

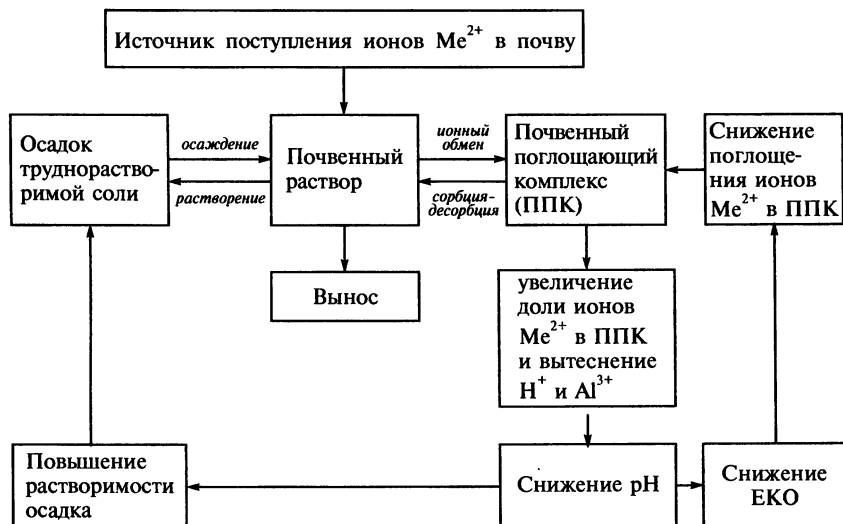


Рис. 10. Схема буферности почвенного раствора по отношению к ионам металлов

многофакторная зависимость буферной способности почв от внешних и внутренних условий в системе.

Глава 3

Влияние внутрипрофильной миграции веществ на систему соединений микроэлементов почвенного профиля

«Нельзя разделить природные явления на независимые друг от друга части без вреда для получаемого вывода. Надо брать природу как целое. Синтетическое изучение объектов природы — ее естественных тел и ее самой как целого — неизбежно вскрывает черты строения, упускаемые при аналитическом подходе к ним, и дает новое».

В. И. Вернадский. Очерки геохимии, 1927
(7-е изд., М.: Наука, 1983)

3.1. Структура и функционирование системы соединений микроэлементов почвенного профиля

Система соединений микроэлементов почвенного профиля представляет собой химические вещества отдельных почвенных горизонтов, взаимосвязанные процессами вертикального перемещения вещества. Абиотические потоки образованы химическими веществами, которые освобождаются при разрушении исходной породы, поднимаются по капиллярам до корнеобитаемого почвенного слоя, аккумулируются при испарении, частично растворяются осадками и выносятся в растворенном и нерастворенном состоянии с нисходящими водами вниз по профилю. Биотические потоки формируются веществами, усвоенными растениями из нижних почвенных горизонтов и перемещенными к дневной поверхности, которые после разложения органических остатков включаются в цикл абиотической миграции [223, 282]. В почвенном профиле имеет место не механическое их объединение, а постоянное взаимодействие. Эти потоки не только обеспечивают миграцию химических веществ, но и участвуют в создании в каждом горизонте определенного сочетания соединений химических элементов. Формирование в почвенном профиле горизонтов аккумуляции и транзита веществ происходит при перераспределении между прочносвязанными,

подвижными и растворенными соединениями химических элементов, поступившими с миграционными потоками.

Для анализа подобной системы практически единственно возможным оказывается использование модели «черного ящика»; балансовые расчеты, как правило, невозможны из-за недостатка данных. На выходе этой модели для характеристики внутрипочвенных потоков вещества наиболее часто предполагается использование двух коэффициентов: коэффициента биологического поглощения, который показывает степень извлечения химических элементов из почв растениями и накопление их в растительной биомассе, и элювиально-аккумулятивного коэффициента, отражающего генетическую связь почвенных горизонтов с почвообразующей породой и перераспределение химических элементов в почвенном профиле.

Элювиально-аккумулятивные коэффициенты могут быть вычислены для каждой из групп соединений микроэлементов. Анализ их изменения в почвенном профиле раскрывает причины изменения общего содержания элементов в почвенном профиле и поэтому более информативен. Для исследования влияния почвообразования на соединения микроэлементов целесообразно использовать сведения о почвах, различающихся по перечню и (или) интенсивности элементарных почвообразовательных процессов, которые развиваются в сходных геоморфологических условиях и в которых влияние латеральных потоков вещества сведено к минимуму. Этим условиям относительно соответствуют исследуемые красноземы Западной Грузии.

В красноземах организация соединений микроэлементов обусловлена соотношением двух противоположно направленных процессов: ферраллитизации и современного выноса железа. Процесс образования красноцветной коры выветривания ведет к выносу из исходной породы щелочных, щелочноземельных элементов, кремния и относительно увеличению в остаточных продуктах массовых долей Fe и Al. Почвообразование обеспечивает разрушение первичных и вторичных минералов коры выветривания, их кислотный гидролиз, вынос из верхней толщи ионов железа и других металлов. Сравнение красноземов, развитых на зебровидной глине и на коре выветривания основных эффузивов, показывает, что в них по разному формируется структура соединений Cu, Zn, Mn (табл. 28, 29, 30, рис. 1, 2, 3).

Из профиля красноземов на зебровидной глине интенсивно выносятся Cu и особенно Mn. В верхних горизонтах почвенного профиля по сравнению с породой содержание Cu снижается в 2–3 раза. Потери элемента происходят за счет разрушения первичных минералов и выноса до 80–90 % освободившейся Cu. До 50 % Cu освобождается и выщелачивается из решеток глинистых минералов и почти до 70 % соединений Cu, связанных с несиликатными формами железа.

Таблица 28. Элювиально-аккумулятивные коэффициенты (отношение общего содержания или определенной группы соединений элемента в почвенном горизонте к содержанию в почвообразующей породе) соединений Zn в почвах

Почва	Горизонт	Zn _{общ.}	Zn в составе		
			оксидов железа	глинистых минералов	первичных минералов
Краснозем на коре выветривания основных эффузивов	<i>A1</i>	0,9	1,1	0,6	0,9
	<i>B1</i>	0,9	1,1	1,2	0,6
	<i>B2</i>	1,9	0,9	1,0	0,5
	<i>C</i>	1,0	1,0	1,0	1,0
Краснозем на зербровидной глине	<i>A1</i>	1,1	0,9	1,8	0,6
	<i>AB</i>	1,1	0,9	1,3	0,5
	<i>B1</i>	0,9	0,9	1,3	0,4
	<i>B2</i>	1,2	1,1	1,8	1,1
<i>C</i>	1,0	1,0	1,0	1,0	
Желтозем на элюво-делювии сланцев	<i>A</i>	0,8	0,6	0,9	0,8
	<i>B1</i>	0,7	0,3	1,1	0,6
	<i>B2</i>	0,9	0,6	1,2	0,5
	<i>C</i>	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 29. Элювиально-аккумулятивные коэффициенты соединений Cu в почвах (рассчитаны, как в табл. 28)

Почва	Горизонт	Cu _{общ.}	Cu в составе		
			оксидов железа	глинистых минералов	первичных минералов
Краснозем на коре выветривания основных эффузивов	<i>A1</i>	0,9	1,2	0,6	0,9
	<i>B1</i>	0,8	0,9	0,7	0,5
	<i>B2</i>	0,7	1,0	0,7	0,4
	<i>C</i>	1,0	1,0	1,0	1,0
Краснозем на зербровидной глине	<i>A</i>	0,4	0,4	0,5	0,3
	<i>AB</i>	0,5	0,3	0,6	0,3
	<i>B1</i>	0,7	0,5	0,8	0,5
	<i>C</i>	1,0	1,0	1,0	1,0
Желтозем на элюво-делювии сланцев	<i>A1</i>	0,6	0,4	0,6	1,0
	<i>B1</i>	0,6	0,3	1,0	1,0
	<i>B2</i>	0,9	0,9	1,2	0,5
	<i>C</i>	1,0	1,0	1,0	1,0

Иначе складывается обстановка в красноземах на коре выветривания основных пород. Содержание Cu в профиле этих почв меняется незначительно. Частичный вынос элемента из верхних горизонтов

Таблица 30. Элювиально-аккумулятивные коэффициенты соединений Mn в почвах (рассчитаны так же, как в табл. 28)

Почва	Горизонт	Mn _{общ.}	Mn в составе			
			оксидов марганца	оксидов железа	глинистых минералов	первичных минералов
Краснозем на коре выветривания основных эффузивов	<i>A1</i>	0,9	5,4	0,5	0,5	1,5
	<i>B1</i>	1,1	2,8	0,7	1,5	1,4
	<i>B2</i>	0,9	0,9	0,9	0,7	1,1
	<i>C</i>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Краснозем на зебровидной глине	<i>A</i>	0,2	0,10	0,9	4,0	0,07
	<i>AB</i>	0,1	0,03	0,6	2,1	0,06
	<i>B1</i>	0,1	0,01	0,4	2,2	0,03
	<i>B2</i>	0,1	0,06	0,2	1,6	0,07
	<i>C</i>	1,0	1,00	1,0	1,0	1,00
Желтозем на элюво-делювии сланцев	<i>A1</i>	10,1	н.о.	0,3	2,4	2,6
	<i>B1</i>	6,6	н.о.	0,5	1,9	1,6
	<i>B2</i>	1,0	н.о.	0,9	0,9	1,0
	<i>C</i>	1,0	н.о.	1,0	1,0	1,0

восполняется его биогенной аккумуляцией. Менее активно идет разрушение первичных минералов, освобождение и вынос Si из решеток глинистых минералов. Оксиды железа более устойчивы, менее подвижны и относительно прочно удерживают ионы Si.

Другой характер имеет перераспределение соединений Zn. Потеря элемента в почвенном профиле ни той, ни другой группы красноземов практически не наблюдается. В красноземах, сформированных на зебровидной глине, разрушение первичных минералов происходит, но освобождающийся при этом элемент перераспределяется между глинистыми минералами и несиликатными соединениями железа. За счет последних из верхних горизонтов Zn частично (40–70 %) выносятся, но эти потери в некоторой степени восполняются его биогенной аккумуляцией. Красноземы на коре выветривания основных эффузивов отличаются тем, что существенного освобождения Zn за счет разрушения первичных минералов в них не происходит и значимого выноса соединений элемента, связанных с оксидами железа, не наблюдается.

Миграция Si и Zn в красноземах осуществляется в ионной форме, в составе легкорастворимых солей минеральных (угольной, серной) и органических (лимонной, уксусной, шавелевой, гумусовых) кислот. В условиях влажного климата и развитии мощной растительности важная роль принадлежит миграции металлов в форме органо-минеральных комплексных соединений. Возможна миграция в виде взвеси.

Характерной чертой красноземов является высокая подвижность в них Mn. Определяющее влияние на поведение элемента оказывают кислая реакция и окислительно-восстановительный режим почв. Особенно ощутимы потери Mn из профиля красноземов на зебровидной глине. В результате выветривания и почвообразования в профиле освобождается и выносится до 90 % и более Mn первичных минералов.

Характерна дифференциация почвенного профиля по содержанию элемента. Тяжелый гранулометрический состав, плотное сложение, плохая водопроницаемость, временный застой воды и недостаток кислорода создают сезонные восстановительные условия, особенно в нижней части профиля. Свободные оксиды Mn восстанавливаются и частично покидают почвенный профиль. Содержание всех форм оксидов Mn резко падает вниз по профилю, достигая минимума в зебровидной глине. Из средней части профиля соединения марганца вымываются совместно с соединениями железа. Нередко имеет место несоответствие распределения марганца и железа в почвенном профиле, когда соединения марганца подвижны, а железо выпадает в осадок. В результате частичного растворения оксидов марганца и выноса элемента из почвенного профиля массовая доля элемента в составе глинистых минералов в этих горизонтах относительно возрастает. Из верхних горизонтов красноземов потеря марганца с оксидами железа менее существенна благодаря более устойчивому окислительному состоянию.

Миграция Mn происходит в составе истинных растворов (чаще всего в форме бикарбонатов, меньше в форме органо-минеральных комплексов, в форме взвесей, в виде комплексных коллоидов с полуторными окислами [166, 169, 247]. По Н. А. Лисицыной, М. А. Глаголевой (1963) элемент в красноцветной коре выветривания преимущественно мигрирует в виде аморфно-коллоидной гидроокиси, которая образуется в окислительных условиях.

В красноземах на коре выветривания эффузивов благодаря лучшим условиям аэрации марганец распределяется в профиле относительно равномерно. Суммарное количество оксидов сохраняется (300–400 мг/кг), но соотношение их форм меняется, что свидетельствует о том, что в почвах происходит существенная перестройка структуры системы соединений элемента. Из верхних горизонтов частично вынесены соединения Mn, связанные с оксидами железа и с глинистыми минералами. При этом в 1,4–1,5 раза возрастает массовая доля Mn в составе первичных минералов. Окислительные условия хорошо оструктуренной и аэрируемой верхней части профиля красноземов (горизонты *A* и *B*) способствуют закреплению освободившихся ионов Mn^{2+} . Свободные ионы Mn^{2+} в растворе неустойчивы, при достатке кислорода в процессе гидролиза и окисления они пере-

ходят в коллоидные формы гидроксида $Mn(OH)_2$, а затем $Mn(OH)_4$, которые кристаллизуются с образованием минералов типа псиломиланов и накапливаются в верхних горизонтах почв. Соединения марганца связаны между собой динамическими равновесными процессами: ионы $Mn^{2+} \rightleftharpoons$ коллоидные гидратированные соединения $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{4+} \rightleftharpoons$ инертные оксиды MnO_2 . Полное окисление имеет место в 60–90 %, в остальных случаях образуются промежуточные неустойчивые оксиды Mn_2O_3 , Mn_3O_4 [300, 301]. Возможно и биохимическое окисление элемента микроорганизмами [87, 169]. MnO_2 — это самая устойчивая форма марганца в зоне гипергенеза, в ней в основном фиксируется элемент в осадочных породах, в почвах нормального увлажнения [45, 166, 184, 329].

Иллювиальные горизонты в профиле красноземов по общему содержанию микроэлементов не диагностируются, но они выявляются по содержанию Cu , Zn , Mn в составе соединений, удерживаемых несиликатными формами железа и глинистыми минералами. В этом проявляются барьерные функции иллювиальных горизонтов красноземных почв в отношении металлов.

Иной характер распределения соединений Cu , Zn , Mn в подзолах, подбурах, буроземах Приморья. Почвы горной страны Сихотэ-Алинь сформировались на каменистом эвиво-делювии вулканитов, гранитоидов. На долю мелкозема приходится от 50–80 % в верхних горизонтах до 20–30 % в нижних. В составе мелкозема велика доля песчаных фракций, а в системе соединений микроэлементов — доля их в составе неразрушенных первичных минералов. Наибольшее относительное содержание этой группы соединений в темноцветных лесных почвах — 50–72 %.

Освободившиеся при выветривании первичных минералов ионы Cu , Zn , Mn удерживаются преимущественно несиликатными соединениями железа и органическими веществами. Верхние горизонты почв Приморья характеризуются высоким содержанием органических веществ, находящихся на разных стадиях трансформации. Органические вещества подзолов, подбуров, буроземов способны удержать до 10–22 % Zn , до 29–42 % Cu , причем в почвенном профиле подзолов и подбуров прослеживается два максимума этих соединений: в гумусовом и иллювиально-гумусовом горизонтах. Другая характерная особенность почв Приморья — высокая доля подвижных соединений микроэлементов. В ацетатно-аммонийную вытяжку переходит от 5–12 % до 17–28 % их общего содержания в почве. Так же, как количество органических веществ, количество подвижных соединений микроэлементов имеют в почвенном профиле два максимума. Запас подвижных форм Cu , Zn , Mn в подзолах, подбурах, буроземах Приморья создается

ионообменными формами элементов, удерживаемых органической составляющей почвенного поглощающего комплекса.

Процессы оподзоливания, внутрипочвенного оглинивания, мюллерового гумусообразования определяют распределение в почвах Приморья соединений мышьяка. В сильной степени проявляется влияние подзолистого процесса на систему соединений элемента. Кислый гидролиз приводит к частичному разрушению первичных элементсодержащих минералов в подзолистых горизонтах. Освободившийся мышьяк переходит в состав арсенатов железа и алюминия, обменно и безобменно удерживается оксидами и гидроксидами железа и алюминия, образование которых связано и с внутрипочвенным выветриванием и с иллювиальными процессами. За счет этих же соединений происходят потери мышьяка из почвенного профиля. Вынос элемента из верхней части профиля частично компенсируется биогенным накоплением. В средней и нижней части профиля 30–50 % от общего содержания элемента прочно связано первичными минералами. Особенно велика доля этих соединений в почвах, развитых на филлитах, кремнистых туфах и туфобрекчиях.

3.2. Устойчивость системы соединений микроэлементов почвенного профиля

Известные факторы почвообразования формируют в почвенном профиле систему соединений микроэлементов. Определенные соотношения факторов внешней и внутренней природы, влияющих на эту систему, устанавливаются в процессе развития почвы. На различных этапах эволюции почв происходит смена доминирующих процессов.

На ранних стадиях выветривания и формирования микроэlementного состояния кор выветривания и почв состав исходных горных пород является ведущим фактором. В дальнейшем почвообразование может привести к нивелированию влияния породы. Споспобствует нивелированию единое направление выветривания минералов исходных пород и аналогичный механизм их трансформации в почве. В субтропиках Западной Грузии разрушение минералов исходных пород ведет к накоплению свободных оксидов железа и фиксации ими катионов многих металлов. Одновременно кислый гидролиз первичных и вторичных минералов, промывной режим, высокое содержание в почвенных растворах органических кислот ведут к освобождению ионов металлов из оксидов железа, которое сопровождается частичным выносом их из почвенного профиля и (или) закреплением на гумусовом и на иллювиальном барьерах.

Таблица 31. Содержание (I — мг/кг) и кларки концентрации и рассеяния (II — отношение содержания элемента в природном объекте к среднему содержанию его в литосфере) в горных и почвообразующих породах Сихотэ-Алинского заповедника

Породы	B		As		Pb		Cd		Hg		Cu		Zn		Mn	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Граниты	12	1,2	3,3	0,7	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Продукты выветривания гранитов	21	2,1	н.о.	н.о.	5,9	0,4	0,1	1,3	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
	н.о.	н.о.	5,5	1,5	25,6	1,6	0,4	5,1	0,08	1,6	25,9	0,6	106	1,2	1120	1,1
Граниты темноцветные	17	1,7	3,2	0,6	11,6	0,7	0,12	1,5	0,06	1,2	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
	29	2,9	8,0	1,6	11,3	0,7	0,1	1,3	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Продукты выветривания липаритов	4	3,4	15,3	3,1	68,8	4,3	0,29	3,6	0,4	8,0	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
	12	1,2	9,6	1,9	14,5	0,9	0,13	1,6	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Кремнистые туфы туфобрекчии	11	1,1	3,6	0,7	23,8	1,5	0,09	1,1	0,07	1,4	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
	41	4,1	5,3	1,1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Продукты выветривания алевролитов	46	4,6	5,6	1,1	9,9	0,6	0,45	5,6	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
	н.о.	н.о.	26,4	5,3	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	17,5	0,4	86	1,0	310	0,3
Филлиты и продукты их выветривания	190	19	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34,8	0,7	119	1,4	600	0,6
	29	2,9	15,2	3,1	21,6	1,5	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	12,5	0,3	127	1,5	600	0,6

В условиях Приморья гидролиз минералов слабее, и дифференциация профиля по содержанию микроэлементов, связанных со свободными соединениями железа, менее выражена. Характерной является фиксация микроэлементов органическими веществами, общий уровень накопления которых в Приморье велик, а скорость освобождения при минерализации ограничена. В результате почвообразования влияние пород Дальневосточной халькофильно-сидеральной специализации на микроэлементный состав подзолов, подбуров, буроземов Сихотэ-Алиня ослаблена. Проявлением этого является сужение интервала варьирования содержания микроэлементов в верхних горизонтах почв по сравнению с горными и почвообразующими породами (табл. 31, 32). Например, содержание As в горных породах колеблется от 3 до 30 мг/кг, а в почвах от 5 до 16 мг/кг, интервал варьирования содержания Pb в почвах соответственно сужается от 6–66 мг/кг до 10–49 мг/кг. Микроэлементы пород, сосредоточенные в минералах, пройдя стадию выветривания и почвообразования, рассеиваются в почвенной массе. Логнормальный характер распределения микроэлементов в породах нередко сменяется нормальным распределением в почвах.

Таблица 32. Содержание бора, мышьяка, ртути, свинца, кадмия, цинка, марганца (мг/кг) в верхних горизонтах почв Сихотэ-Алинского заповедника ($\bar{x} \pm S$)

Элемент	Бурые горно-лесные, бурые оподзоленные, бурые грубогумусовые	Подбурь, подзолистые	Пойменные
As	6,6 ± 2,3	4,6 ± 1,4	6,8 ± 2,4
B	23 ± 4	37 ± 5	29 ± 9
Hg	0,20 ± 0,07	0,15 ± 0,05	0,25 ± 0,08
Pb	18,1 ± 5,5	11,5 ± 2,8	35,3 ± 9,1
Cd	0,42 ± 0,13	0,29 ± 0,05	0,75 ± 0,22
Cu	21 ± 13	17 ± 4	23 ± 8
Zn	143 ± 47	80 ± 12	156 ± 31
Mn	1 441 ± 775	346 ± 185	1 504 ± 960

Ярким примером влияния почвообразования, сглаживающего влияние литогеохимической неоднородности пород, является микроэлементный состав каштановых почв Тесхемской и Терехольской долин котловины Убсу-Нур в Туве (табл. 33). В песчаных продуктах разрушения гранитоидов, которые служат почвообразующими породами в этих регионах, содержание Cu, Co, Mn, Ni в 3–5 раз ниже кларка, а содержание B, V, Cr, напротив, выше кларка или близко к нему. В зоне выветривания происходит щелочной гидролиз первичных минералов. Аниогенные элементы B, V, Cr обладают в этих условиях

Таблица 33. Содержание микроэлементов (мг/кг) в горизонтах А (над чертой) и С (под чертой) почв Убсунурской котловины.

Элемент	Каштановая на песке	Светло-каштановая на песке	Каштановая на продуктах выветривания гранитоидов	Дерновая на аллювии	Среднее по А. П. Виноградову (1962)
В	12 / 12	18 / 4	17 / 6	17 / 17	10 / 12
V	86 / 95	82 / 95	92 / 180	65 / 66	100 / 90
Cr	81 / 130	72 / 120	96 / 170	54 / 37	200 / 83
Cu	12 / 11	12 / 12	20 / 12	6 / 9	20 / 47
Co	7 / 5	4 / 4	11 / 10	5 / 4	8 / 8
Ni	27 / 21	20 / 22	32 / 13	20 / 15	40 / 80

наибольшей подвижностью, они активно усваиваются растениями, способны к водной миграции в почвенном профиле. Миграция катионов металлов, напротив, в щелочных условиях ограничена, они осаждаются и накапливаются в почвенном профиле. В результате в каштановых почвах региона происходит снижение содержания В, V, Cr и повышение содержания Cu, Co, Mn, Ni по сравнению с почвообразующими породами [180]. Аналогичные закономерности распределения микроэлементов в некоторых почвах степных и пустынных ландшафтов описаны Н. С. Касимовым (1983).

Итак, общее направление почвообразовательных процессов обеспечивает общность механизмов трансформации минералов исходных пород и создает в формирующихся почвах определенную структуру системы соединений химических элементов, которая сама в дальнейшем становится основой химической устойчивости к воздействию внешних факторов каждого почвенного горизонта и почвенного профиля в целом.

Глава 4

Влияние трансформации и перераспределения веществ в ландшафте на формирование системы почвенных соединений микроэлементов

«Почва — это один из самых информативных блоков ландшафтно-геохимической системы, ее центральное ядро, в котором встречаются и взаимодействуют потоки вещества и энергии, связывающие все компоненты ландшафта в единое целое».

М. А. Глазовская. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР, 1988

4.1. Структура и функционирование системы соединений микроэлементов почвы как компонента биогеоценоза, ландшафта

Образование структуры системы соединений микроэлементов почвы как компонента ландшафта происходит под влиянием потоков веществ, формирующихся на разных уровнях организации природной системы и связанных с перераспределением веществ в гетерогенной системе соединений химических элементов каждого почвенного горизонта, с вертикальной внутривертикальной миграцией, с биологическим круговоротом и латеральным переносом веществ. На уровне системы соединений химических элементов почвенного профиля латеральные потоки вещества рассматриваются как внешние, а в системе химических веществ биогеоценоза, ландшафта они действуют как системообразующие. Балансовые расчеты для анализа такой системы в целом затруднены. Они выполняются, как правило, для отдельных блоков системы [148]. Примерами наиболее полного анализа структуры и функционирования ландшафтно-геохимической системы являются исследования, выполненные Н. И. Базилевич и А. А. Титляновой (1974)

в Сибири, П. В. Елпатьевским и В. С. Аржановой (1990) в Приморье, В. В. Никоновым и Н. В. Лукиной (1994, 1996) на Кольском полуострове.

В наибольшей мере исследован биологический круговорот веществ. Влияние биологического круговорота веществ на химический состав почв определен в классическом учении В. В. Докучаева о зональности почв, в трудах В. И. Вернадского, вскрывшего связь между живыми организмами и средой их обитания. Учение о биологическом круговороте веществ и его влиянии на почву разработано Б. В. Полюновым, Н. П. Ремезовым, Н. И. Базилевич, А. Е. Родиным, В. А. Ковдой, А. А. Титляновой, Ф. Дюшофуром и др. Выявлено влияние широтной и вертикальной зональностей биологического круговорота, связанных с закономерностями распределения тепла, влаги и света на планете, которые ведут к смене растительности со специфическим биологическим круговоротом веществ. С биологическим круговоротом связаны многие элементарные почвенные процессы, прежде всего формирующие гумусное состояние почв. Характер трансформации органических веществ обуславливает такие элементарные почвообразовательные процессы, как подстилкообразование, торфообразование, гумусообразование, дерновый процесс, от которых существенно зависит и состояние микроэлементов почвы [22, 63, 246].

Определены зональные типы биологического круговорота химических элементов, которые характеризуют биомасса, продукция и опад. Установлены географические закономерности распределения зольных элементов фитомассы [21, 236]. Выявлены особенности биогеохимической активности химических элементов на основе данных о биологическом поглощении и выносе их со стоком [108].

Способность живого органического вещества потреблять и накапливать микроэлементы характеризует показатель биологического поглощения элементов, предложенный Б. Б. Полюновым (1956). Степень концентрирования химических элементов в растениях — это функция растений, их систематического положения, происхождения, возраста, а также условий произрастания растений, в том числе общего содержания и форм нахождения элементов в почве.

Растения проявляют два вида биогеохимической специализации: систематическую (или филогенетическую) и онтогенетическую. Филогенетическая связана с закреплением в растениях видовых свойств, приобретенных при эволюции биосферы в течение геологического времени, которые определяют способность каждого вида растений к формированию того или иного химического состава в определенных геохимических условиях [2, 30, 140].

Исследуя причины избирательного поглощения растениями химических элементов, А. Д. Айвазян (1974) разделил растения на гумидо-

катные и ариданитные. Центры происхождения первых (береза, осина, ель, мхи и др.) находились в гумидных областях и накапливали катионогенные элементы, которые обладают наибольшей подвижностью в этих условиях. Вторая группа растений (полынь, ковыль, кермек и др.) происходит из аридных регионов и концентрирует подвижные в этих областях анионогенные элементы. В соответствии с этим выделены 4 ассоциации микроэлементов: 1 — типичные катионогенные элементы (Zn, Mn), которые накапливаются в гумидокатных растениях; 2 — катионогенные элементы (Cu, Ag, Pb, Co, Sr, Ni), которые накапливаются в гумидокатных и в ариданитных растениях, причем поглощению металлов ариданитными видами растений способствует подвижность их в этих условиях, возникающая благодаря образованию растворимых карбонатных и бикарбонатных комплексов; 3 — анионогенные элементы (Mo, B), которые активно накапливаются в ариданитных и менее активно в гумидокатных растениях; 4 — типичные анионогенные элементы (Cr, V, Ti, частично Zr), накапливающиеся только в ариданитных растениях, особенно в растениях на солонцах, где они образуют подвижные комплексы.

Онтогенетическая специализация растений, описанная А. Л. Ковалевским (1984), проявляется в том, что различия в поглощении химических элементов имеют не только разные виды растений, а их различные органы. Многолетние органы (кора, корни), поглощают и накапливают химические элементы в основном безбарьерно, т. е. в прямой зависимости от содержания веществ в почве, вегетативные и репродуктивные органы способны регулировать накопление элементов в биомассе с помощью физиологических барьеров.

А. И. Перельман (1975) разделил химические элементы по величине коэффициентов биологического поглощения растениями и выделил группы биологического поглощения разного уровня и биологического захвата элементов. А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас (1989) полагают, что у разных растений существует общая тенденция в поглощении особо необходимых растениям микроэлементов, и называют в числе сильно накапливающихся элементов В, Вг, Сd, Pb, Cs, а слабо потребляемых — Ва, Ti, Zr, Sc, Bi, Ga. Грибы, имеющие специфический механизм питания, могут накапливать Hg, Cd, Zn, Cu, Se.

Элементный состав растений — лишь одна из характеристик биологического круговорота веществ. Важны биомасса, продукция, опад. По Л. Н. Александровой (1980), скорость и характер разложения и гумификации органических веществ зависят от качества и характера поступления растительных остатков, их химического состава, водного режима и аэрации почв, рН и ОВП, интенсивности микробиологической деятельности и видового состава микроорганизмов. По Д. С. Орлову (1990),

глубина трансформации органических остатков зависит от интенсивности их трансформации и биологически активного времени в вегетационный период.

Годовое поступление в почву микроэлементов зависит от типа растительности, например, поступление Fe и Mn в пихтарнике с мюлевым горизонтом составляет 1,2 и 10 кг/га; а в сосняке с органогенным горизонтом типа мор — 0,6 и 1,5 кг/га соответственно. Особенно велико поступление химических элементов с опадом широколиственных лесов и со злаковым травостоем [233, 236].

Скорости минерализации опада в разных зонах отличны, например, в тропическом лесу, где количество опада в 2–4 раза выше, чем в других зонах, накопление микроэлементов в гумусе ничтожное, так как скорость минерализации органических остатков в этой зоне в 5–10 раз выше, чем в других зонах [21, 236]. Скорость минерализации зависит не только от влаги и температуры, но и от видовой принадлежности растений и их химического состава: минерализация листьев идет быстрее, чем стволов, присутствие дубильных веществ замедляет, а сахаров и целлюлозы ускоряет разложение опада [20, 21].

Соотношение количеств химических веществ, усвоенных растениями и возвращенных с опадом, меняется в разных фитоценозах. Например, в широколиственном лесу с опадом возвращается до 80–90 % химических веществ, усвоенных растениями, поступление остатков почвенного покрова превышает древесный опад, возврат химических элементов с корнями соизмерим с наземным опадом [20, 94, 233, 253].

Скорость биологического круговорота микроэлементов различается на разных его этапах. Существуют сезонные, годовые, многолетние циклы биологического круговорота. Медленные процессы связаны с разложением органических остатков, образованием, минерализацией гумуса и усвоением освободившихся элементов. Быстрые процессы обусловлены поступлением элементов с осадками на поверхность листьев и их усвоением поверхностью листьев или корнями [75, 110]. В составе осадков, выпадающих на поверхность почвы, под кроной смешанных лесов концентрация металлов в 1,5–5 раз выше, чем на открытых полянах [75, 278]. В быстрый круговорот включается достаточно большое количество микроэлементов.

Распределение микроэлементов в различных ярусах растительного покрова и в органах растений (подземных, наземных, многолетних, вегетативных) характеризует размеры возврата их в почву с опадом, с корневыми остатками, влияет на распределение элементов в почве и в подстилке, на соотношение выноса элементов растениями и их возврата в почву.

Например, в экосистемах Сихотэ-Алиня концентрация Mn в широколиственных породах выше, чем в хвойных. Концентрируют Mn багульник, подбел, рододендрон, береза, дуб, липа, лещина. Цинк накапливается в фотосинтезирующих органах и коре стволов деревьев (до 100–160 мг/кг). Минимальные количества элемента в древесине, корнях, ветвях (7–14 мг/кг). Наибольшим содержанием As характеризуются фотосинтезирующие органы и стволы деревьев [179, 186].

В мандариновых деревьях Западной Грузии наибольшие концентрации Cu, Mn, Zn имеют мелкие корни, бора — листья и однолетние побеги, т. е. растущие органы, питающие все растение [117].

Микроорганизмы играют важную роль и в аккумуляции и в миграции химических элементов. Масса микроорганизмов в почвах измеряется величинами от десятых долей до единиц т/га, накопление в них элементов составляет в среднем для Ni — 350, Cu — 310, Zn — 250, Co — 150, Mo — 148, Pb — 8 т/га, что соответствует сотым и десятым долям от общего запаса элементов в слое почвы 0–20 см. Сменяющиеся в течение года поколения микроорганизмов включают в общий биологический круговорот в среднем такие количества металлов (кг/га): Ni — 147, Zn — 104, Cu — 78, Co — 28 [162]. Почвенные животные также участвуют в круговороте микроэлементов, сведения о них часто используют для индикации загрязнения биогеоценозов токсичными веществами.

Процессы поглощения веществ из атмосферы листьями и корнями из почвы, газообмен между надземной частью растений и атмосферой, между корнями и воздухом, прижизненное выделение корнями химических веществ, отчуждение растениями, животными, разложение растительных остатков, потребление и ресинтез веществ микроорганизмами и их метаболитами, микробное минералообразование, гумусообразование и разложение гумуса микроорганизмами усложняют формирование системы почвенных соединений микроэлементов [17, 21, 236].

Биогенное повышение общего содержания микроэлементов в верхних горизонтах почв прослеживается далеко не всегда. Но во всех без исключения случаях в гумусированных горизонтах почв наблюдается повышенное содержание микроэлементов, удерживаемых органическими веществами. Однако биогенный фактор может влиять не только на эту группу соединений. Например, ярко проявляется его действие на распределение оксидов марганца в профилях автоморфных почв разных типов. В таких почвах практически всегда наблюдается относительная обогащение верхних горизонтов свободными оксидами марганца. Перемещенные растениями к дневной поверхности, органические соединения марганца после их быстрого освобождения из растительных остатков в условиях достатка кислорода переходят в форму оксидов и тем самым обеспечивают аккумуляцию элемента. А. И. Перельман (1975)

отнес Mn к группе элементов слабого биологического поглощения ($Kk = 1-5$) растительностью суши, однако, подстилка и гумусированные горизонты широкого ряда почв в несколько раз богаче элементом, чем минеральные горизонты. Б. В. Ильин (1973) наблюдал, в частности, статистически значимое обогащение марганцем почв юго-запада Сибири. Он показал, что на 50 % изменения содержания Mn в почвах региона связаны с биогенными факторами и содержанием гумуса [203, 687]. И. Г. Побединцева (1975) установила, что в серых лесных, черноземных, каштановых почвах Оренбургской области среди большого перечня исследуемых микроэлементов (Cu, Ni, Co, Pb, Sn, V, Cr, Be, Ba, Ti, Mn) только Mn проявляет явную способность к накоплению в гумусовых горизонтах почв. Аналогичная закономерность обнаружена в гумусовых горизонтах подзолисто-глеевых почв темнохвойных лесов Западной Сибири, где Mn накапливается биогенно, а биогенная аккумуляция Zn и Pb не наблюдается [123]. Имеет значение почвенно-химическая обстановка, которая обуславливает подвижность элемента и доступность его растениям. В таежной зоне элемент подвижен и легко доступен растениям. Древесные растения поглощают Mn больше, чем травянистые, на этом основании Л. Я. Леванидов (1957) назвал сосну и березу манганофилами.

Потребление химических элементов растениями определяется запасом их подвижных соединений в почвах. С этим, в частности, связаны различия в емкости биологического круговорота элементов в разных природных зонах [108]. Есть все основания рассчитывать коэффициент биогеохимической подвижности как отношение содержания элемента в растениях к содержанию в почве их подвижных соединений (как это предлагают И. П. Гаврилова, Н. С. Касимов (1989)). Этот коэффициент характеризует степень потребления растениями элементов, т. е. актуальную доступность их растениям — в отличие от потенциальной доступности, показателем которой является коэффициент биологического поглощения.

Почва как зеркало ландшафта в своем микроэлементном составе несет отражение структурно-функциональных ландшафтных связей. Последние детально изучены Б. Б. Полюновым (1956), М. А. Глазковской (1972), А. И. Перельманом (1975), которые разработали учение о геохимическом сопряжении элементарных ландшафтов. Каскадные ландшафтно-геохимические системы представляют собой парагенетические комплексы, целостность которых определяется потоками вещества и энергии от верхних гипсометрических уровней к нижним [69, 262]. Ландшафтно-геохимические системы характеризуются фоновой геохимической структурой, количественными показателями которой служат, в частности, коэффициенты радиальной и латеральной

миграции химических элементов, первый из которых показывает миграцию веществ в вертикальном почвенном профиле, а второй — миграцию в ландшафте [74]. Потоки веществ, поступающих в почву за счет радиальной и латеральной миграции, участвуют в формировании системы соединений микроэлементов почвы.

Коэффициенты местной латеральной миграции микроэлементов характеризуют перераспределение вещества в геохимически сопряженных почвах. Анализ изменений в структуре системы соединений микроэлементов в геохимически сопряженных почвах позволяет полнее, чем анализ изменений общего содержания элементов, выявить влияние латеральных потоков вещества на механизмы миграции и аккумуляции элементов в почвах.

С этой целью исследовался геохимически сопряженный ряд почв Сихотэ-Алинского заповедника, автономные ландшафты которого заняты подбурами, транзитные — подзолистыми, аккумулятивными — бурыми лесными среднесуглинистыми почвами долины ручья. Лито-геохимическая дифференциация почв была сведена к минимуму, так как рассматриваемые почвы сформировались на продуктах выветривания одного типа пород-филлитов (табл. 34).

Коэффициенты местной миграции показали, что в горизонтах *A* и *B* почв подчиненных ландшафтов имеет место в разной степени

Таблица 34. Коэффициенты местной миграции соединений Zn, Cu, Mn (отношение общего содержания или группы соединений элемента в почве подчиненных ландшафтов к содержанию этих же соединений в почве автономного ландшафта) в геохимически сопряженных ландшафтах Приморья (Э — элювиальный ландшафт, Т — транзитный, А — аккумулятивный)

Горизонты почв	Me общее содержание			Me в составе органических веществ			Me в составе оксидов железа		
	Э	Т	А	Э	Т	А	Э	Т	А
Медь									
<i>A</i>	1,0	1,1	0,9	1,0	0,3	0,2	1,0	0,4	0,4
<i>B</i>	1,0	0,8	0,6	1,0	1,3	0,4	1,0	2,7	0,9
Цинк									
<i>A</i>	1,0	0,6	2,0	1,0	0,2	2,0	1,0	1,2	1,8
<i>B</i>	1,0	1,0	3,5	1,0	0,4	0,5	1,0	0,9	0,5
Марганец									
<i>A</i>	1,0	0,8	1,1	н.о.			1,0	0,7	1,8
<i>B</i>	1,0	1,8	4,2	н.о.			1,0	2,7	4,5

выраженное увеличение содержания металлов — предположительно за счет их латерального переноса. Ограничение миграции цинка обусловлено закреплением органическими веществами горизонта *A* почв аккумулятивных ландшафтов и накоплением элемента в составе свободных оксидов железа в горизонтах *A* и *B* транзитных и аккумулятивных ландшафтов. Общее содержание марганца за счет латерального потока повысилось только в иллювиальных горизонтах почв транзитного и аккумулятивного ландшафтов. Частично ограничивает миграцию элемента фиксация оксидами железа. Латеральные потоки вещества обедняют профили исследуемых почв медью. Элемент в значительной мере выносится за пределы рассматриваемой системы. Тем не менее, изменения в системе почвенных соединений меди происходят. Некоторая часть выносимой меди задерживается в иллювиальных горизонтах почв в составе органических соединений и свободных оксидов железа. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы латерального переноса вещества в почвах Приморья могут менять общее содержание металлов, но при этом перераспределение их соединений происходит в соответствии с природной структурой системы соединений этих элементов в каждом почвенном горизонте. Характерным является биогеохимическое и сорбционное закрепление металлов в органогенных, иллювиальных и гумусово-иллювиальных горизонтах, производимое органическими веществами и свободными оксидами железа.

Общие закономерности прослеживаются в организации системы соединений Cu, Zn, Mn в геохимически сопряженном ряду почв Кировской области, объединяющем дерново-подзолистые и пойменные почвы. За счет соединений, связанных с несиликатными формами железа, дерново-подзолистые почвы элювиальных ландшафтов обедняются медью и цинком. Накопление элементов в почвах трансаккумулятивных и супераккумулятивных ландшафтов обеспечивают соединения, связанные с оксидами железа, частично вклад вносят металлы в составе алюмосиликатов, перенесенных с твердым стоком.

4.2. Устойчивость системы соединений микроэлементов почвы как компонента биогеоценоза, ландшафта

Перераспределение микроэлементов с латеральными и биогенными потоками, наряду с прочими факторами, формирует в почве систему соединений микроэлементов. Важная роль растений состоит в том, что в системе почва—растения они выполняют барьерные функции, задерживая химические элементы в биомассе в целом и в составе отдельных органов растений.

Некоторые закономерности биологического круговорота микроэлементов прослеживаются при анализе сопряженных экосистем разновозрастных кедровников Сихотэ-Алинского заповедника, различающихся по условиям тепло- и влагообеспеченности [186]. Эти экосистемы представляют собой: долинный кедровник с широколиственными породами и кустарниками, развитый на буроземно-дерновой почве (система неморальная, мегатрофная, с умеренной теплообеспеченностью); кедровник с липой, дубом и лещиной на буроземе иллювиально-гумусовом (система неморальная, мезотрофно-мегатрофная, с оптимальной теплообеспеченностью и периодической напряженной влагообеспеченностью); кедровник с елью, пихтой, березой желтой, рододендромом на подбуре кислом оподзоленном (система бореальная, мезотрофная, умеренно холодная, с умеренной увлажненностью); кедровник с лиственницей, кедровым стланником, багульником на подзоле сухоторфянистом альфегумусовом (система олиготрофная, с низкой теплообеспеченностью).

В кедрово-широколиственных экосистемах масса живого органического вещества преобладает над мертвым органическим веществом. В живом органическом веществе количество зольных элементов в 3–4 раза выше. Характерны низкие уровни подстилично-опадного коэффициента. Фитодетрит интенсивно разлагается, его масса и содержание химических элементов минимальны. В гумусированных горизонтах буроземов этих экосистем отмечено наибольшее содержание микроэлементов (табл. 32, 35, 36).

В холодной олиготрофной системе кедровника багульникового биологическая продуктивность ниже, здесь заторможена деструкция

Таблица 35. Содержание микроэлементов в растительных остатках (мг/кг сухого вещества) различных типов лесных экосистем Приморья

Почва	Растительные остатки	Fe	Mn	Cu	Zn
Подзол	Опад кедра	154	1 423	3	38
	Опад пихты	400	1 600	4	49
	Подстилка	1 400	1 860	5	40
Подбур	Опад пихты	530	1 810	2	42
	Опад березы	800	2 000	5	100
	Подстилка	4 000	3 400	6	80
Бурозем	Опад кедра	150	640	4	40
	Опад дуба	103	790	5	20
	Подстилка	818	1 360	5	40
Буроземно-дерновая	Опад кедра	98	369	3	55
	Опад пихты	435	1 588	5	54
	Подстилка	1 700	2 550	8	85

Таблица 36. Содержание микроэлементов в органах растений (мг/кг сухого вещества) широколиственно-кедровых лесов на буроземах и буроземных почвах Приморья

Растение	Структурная часть растения	Fe	Mn	Cu	Zn
Кедр корейский	Хвоя	98	283	3	37
	Ветви	88	102	5	21
	Древесина	240	18	3	12
	Кора	580	64	5	18
	Корни	748	9	6	24
Дуб монгольский	Листья	100	370	4	20
	Ветви	79	610	4	19
	Древесина	86	40	6	9
	Кора	364	341	7	15
Липа амурская	Листья	220	480	8	26

растительных остатков из-за укороченного периода биологической активности, идет накопление высоких запасов растительных остатков и депонированных в них микроэлементов. Большой вклад в структуру запасов фитодетрита вносят подстилки, обеспечивающие высокое (60–90 %) накопление химических элементов. Особенно богаты подстилки в кедровниках с примесью березы и пихты.

Наряду с подстилками, барьерные функции выполняют наземные части фитоценоза. Основными накопителями зольных элементов выступают многолетние органы, биомасса которых составляет 60–70 % от общей массы живого органического вещества. Несмотря на то, что концентрации микроэлементов убывают от вегетативных органов к многолетним — стволу, крупным ветвям и корням, — именно на долю последних приходится основной запас микроэлементов.

Существует большая разница в микроэлементном составе хвойных (кедр корейский) и лиственных (дуб монгольский) деревьев. Дуб вовлекает в биологический круговорот больше Mn, но меньше Zn.

Прослеживается влияние на микроэлементный состав возрастных и структурных особенностей фитоценоза. По разному проявляется поведение разных элементов: накопление Mn вегетативными органами в 20–40 раз выше, чем Zn.

В исследованных кедровниках барьерные функции нередко выполняют растения нижних ярусов — кустарники, мхи, лишайники. Например, багульник активно накапливает Mn, Cu, Zn. По сравнению с живыми растениями подстилка в 1,5–5 раз богаче марганцем, особенно в кедровнике с березой желтой и пихтой. Максимальная (вдвое выше, чем в почве) концентрация элемента достигается в золе подстилки.

Биогеохимические барьеры оказывают стабилизирующее влияние двоякого рода на микроэлементное состояние почв. Биогенное обогащение верхних горизонтов почв микроэлементами ослабляет литогеохимическую дифференциацию микроэлементного состава почв. С другой стороны, в результате действия ряда биогеохимических барьеров биологический круговорот микроэлементов в экосистемах оказывается незавершенным, что ослабляет биогенное влияние на микроэлементную дифференциацию почв.

Как латеральные биогеохимические барьеры действуют почвы трансаккумулятивных и аккумулятивных ландшафтов. Содержание микроэлементов в них, как правило, выше, чем в других почвах сопряженного ряда, с чем связано ограничение миграции элементов в пределах ландшафтно-геохимической арены [98, 275]. Как для горизонтов аккумуляции, так и горизонтов миграции микроэлементов свойственна определенная структура системы их соединений. Создается она на всех этапах эволюции почв в результате сочетания процессов, одни из которых ведут к дифференциации общего содержания и отдельных соединений микроэлементов, а другие — к его нивелированию.

Соотношение влияния факторов внешней природы (биогеоценотических, ландшафтно-геохимических и др.) и внутренних факторов на систему соединений химических элементов почвенного горизонта или профиля различается в зависимости от организации всего природного комплекса. Возможно проявление внутренней устойчивости системы соединений микроэлементов почвенного профиля к воздействию внешних латеральных потоков вещества.

Одним из свидетельств этого могут быть результаты сопоставления уровней варьирования показателей общего содержания и подвижных соединений микроэлементов в верхних горизонтах почв, отобранных с площадок различных размеров, которые различаются по степени влияния природных факторов на микроэлементный состав почв. Такие наблюдения были проведены с подзолистыми почвами Тверской области (Центральный лесной заповедник) и подзолистыми почвами Приморья (Сихотэ-Алинский заповедник) (табл. 37, 38). На исследуемых территориях были заложены площадки размером 300–400 м². С каждой площадки из верхних горизонтов отбирали по 25 индивидуальных образцов, в которых было определено общее содержание микроэлементов и содержание их подвижных соединений. Эти же показатели были определены в 25 образцах представительных почв, распространенных на территории каждого заповедника. Оказалось, что увеличение площади опробывания практически не меняет дисперсию содержания микроэлементов в верхних горизонтах почв. Это значит, что процессы, происходящие на уровне элементарного ландшафта, действуют

Таблица 37. Вариационно-статистические показатели общего содержания Рь и Сd в почвах Сихотэ-Алинского заповедника (\bar{X} — среднее арифметическое, V — коэффициент вариации)

Почва	Рь		Сd	
	\bar{X} , мг/кг	V , %	\bar{X} , мг/кг	V , %
Пробные площадки				
Бурозем	21	14	0,5	35
Дерновая	21	16	0,8	22
Вся территория заповедника				
Бурозем	20	18	0,4	26
Пойменная, дерновая	35	26	0,9	49

Таблица 38. Вариационно-статистические показатели содержания подвижных соединений Zп в почвах Центрального лесного заповедника

	Среднее, мг/кг	Коэффициент вариации, %
В целом по заповеднику	2,1	36
Для подзолистых почв (автономные ландшафты)	2,9	40
Для дерновых почв (подчиненные ландшафты)	4,2	75

на уровень концентрации микроэлементов в верхних горизонтах почв как стабилизирующие. Расширение площадей опробывания, которое влечет за собой увеличение потоков вещества и включение процессов более высокого ранга, влияющих на содержание микроэлементов в почвах, не приводит к повышению варьирования содержания микроэлементов в почвах (табл. 37, 38). Аналогичные закономерности в различных почвах отмечали И. Т. Важенин (1963), Е. А. Дмитриев (1971, 1978). Эти примеры свидетельствуют, что локально действующие факторы по своему влиянию на результирующий признак могут быть соизмеримыми с факторами дифференциации, действующими в более сложно организованных комплексах на больших территориях. Источниками варьирования содержания микроэлементов в почвах единого элемента ландшафта служат мезо- и микрорельеф, пестрота почвообразующих пород, неоднородность механического состава, водно-воздушного режима, растительности. В рамках одного и того же типа биогеоценоза определенная неоднородность свойств является обязательным условием формирования, функционирования, устойчивости биогеоценоза, почвенного покрова и каждого типа почв.

Ландшафтно-геохимические механизмы устойчивости микроэлементного состояния почв зависят от сочетания факторов внешней и внутренней природы.

И. П. Гавриловой и Н. С. Касимовым (1989) предложен метод выявления источников лито-геохимической и латерально-миграционной дифференциации катен, Этот метод предполагает анализ соотношений совместного влияния рельефа и состава почвообразующих пород на микроэлементный состав почв. Тип латерально-миграционной сопряженности почв геохимического ряда устанавливается на основании показателей вертикальной и латеральной миграции веществ. Аналогичный подход позволяет также определить механизм устойчивости микроэлементного состава верхних горизонтов почв к внешним факторам. Согласно классификации авторов, в тех случаях, когда перемещение химических элементов в ландшафте не меняет общего характера литогеохимической дифференциации территории, формируется сопряженный тип латеральной дифференциации элементов. При нивелирующем действии процессов перемещения веществ в ландшафте на разнообразии микроэлементного состава пород создается конвергентный тип распределения химических элементов в почвах. При сопоставимости воздействия литогеохимических и ландшафтно-геохимических потоков химических элементов в почвах формируется более сложный, чем исходный, дивергентный тип дифференциации этих элементов. Наибольшей устойчивостью характеризуется микроэлементный состав почв при сопряженном типе воздействия внешних факторов, когда латеральная миграция и литогеохимическая дифференциация действуют однонаправленно [56].

Сопоставление литогеохимической и латеральной дифференциации почв ряда катен Сихотэ-Алинского заповедника показывает, что влияние пород и латерального переноса веществ по разному проявляется в отношении разных элементов. Установлен сопряженный тип дифференциации почв по содержанию As и Pb в верхних горизонтах почв юга и юго-запада заповедника. В этих районах породы, темноцветные граниты, липаритовые и кварцевые порфиры обогащены As (13–31 мг/кг), и Pb (13–31 мг/кг), а почвы наследуют повышенный уровень концентрации этих элементов. На картосхемах этих регионов выделены участки с максимальным содержанием элементов в верхних горизонтах почв (As — 6,8–8,4 мг/кг, Pb — 13,6–40,6 мг/кг).

В остальных геохимических профилях ведущее влияние почвообразующих пород на содержания As и Pb в почвах не установлено. В ряде случаев рельеф выступает в качестве основного фактора, обеспечивающего обогащенность почв аккумулятивных ландшафтов микроэлементами за счет их латерального переноса, в то время как исходные породы,

на которых формировались эти почвы, не были обогащены микроэлементами. Это наблюдалось в неразвитых почвах, где постоянно идет процесс омоложения профиля под влиянием переноса веществ и формирование связанных с ним зон выноса и накопления микроэлементов.

В подавляющем большинстве случаев в ландшафтах Сихотэ-Алиня латеральная миграция ведет к нивелированию содержания As и Pb в почвах, к снижению их литогеохимической дифференциации. С этим, в частности, связан тот факт, что на картосхемах статистически значимые различия содержания элементов в верхних горизонтах почв обнаруживаются лишь в 2–3 группах.

Иная ситуация складывается в отношении бора. Почти для всех рассмотренных профилей Сихотэ-Алинского заповедника характерен сопряженный тип литогеохимической и латерально-миграционной дифференциации. И порода и рельеф совместно и однонаправленно влияют на содержание элемента в почвах. Неоднородность пород, латеральный перенос, перераспределение веществ в биогеоценозе ослабляют биогенное влияние на химический состав почв. Об этом свидетельствуют показатели микроэлементного состава системы почва—растения в кедровиках Сихотэ-Алиня.

Наблюдения показывают, что потоки вещества, обусловленные разрушением исходной породы, вертикальной и латеральной миграцией вещества, почвообразовательными процессами, создают в каждой почве определенную структуру системы соединений химических элементов, функционирование которой обеспечивает устойчивость этой системы к внешнему воздействию.

Глава 5

Почвенная элементарная система соединений химических элементов — основа устойчивости почв к внешнему химическому воздействию

«Выявление механизма отрицательной обратной связи очень важно — таким путем постигается причина устойчивости биокосных систем и биосферы в целом, а это необходимо в решении вопросов охраны природы, защиты окружающей среды».

А. И. Перельман. Изучая геохимию, 1987

Система соединений химических элементов, в том числе микроэлементов, проявляет себя в почвах как самоорганизующаяся система, способная под влиянием внешнего воздействия создавать инвариантные структуры, в которых сохраняются главные для системы параметры, связи, отношения. У. Эшби (1959) отмечал, что через все значения слова «устойчивость» проходит главная идея инвариантов.

Структура, функционирование, устойчивость — категории взаимосвязанные. Структура и функционирование элементарной системы химических элементов почвы обеспечивают ее устойчивость, которая проявляется как стабильность прочносвязанных форм и способность к буферным реакциям подвижных. Те и другие соединения находятся в динамическом взаимодействии. Взаимосвязь обеспечивается реакциями, которые создают перераспределяющиеся потоки вещества и энергии. Постоянство потоков обеспечивают гетерогенность составляющих почвенной элементарной системы соединений химических элементов, многообразие реакций, в которых они принимают участие, нелинейность отклика системы на внешнее воздействие, наличие отрицательных обратных связей. В качестве объединяющих действуют процессы гидролиза, растворения—осаждения, сорбции—десорбции, диффузии, комплексообразования, усвоения и освобождения элементов биотой. Процессы такого рода С. А. Захаров (1931) называл химическими, физическими, биологическими, А. А. Роде (1971) — микропроцессами,

В. О. Таргульян с соавторами (1989) — элементарными механизмами. Эти процессы свойственны не только почвам, но и другим природным средам. Для почв специфично лишь определенное сочетание этих процессов, которые происходят под влиянием факторов почвообразования. Взаимосвязанно, путем последовательной смены этапов мобилизации, транслокации и аккумуляции в почве происходит трансформация исходных веществ, образование промежуточных и конечных продуктов их разрушения, перераспределение в гетерогенной почвенной массе. При динамическом равновесии и открытости системы образуются метастабильные химические соединения, при длительном постоянстве внешних условий — термодинамически более устойчивые в данных условиях вещества.

Эти процессы в пределах почвенного горизонта объединяют в единое целое необходимый и достаточный перечень химических веществ, которые представляют минимальную почвенную вещественно-фазовую неоднородность, составляющую почву, в связи с чем система и названа элементарной. В системе соединений химических элементов почвы можно выделить матрицу и периферийные структуры. Под матрицей понимаются прочносвязанные соединения, которые составляют ядро системы и отражают единство почв одного генетического ряда. Подвижные соединения свидетельствуют о влиянии на почвы изменяющихся внешних условий, которые обеспечивают пространственное и временное варьирование и разнообразие свойств почв каждой классификационной единицы.

С прочносвязанными и подвижными химическими соединениями связаны виды взаимодействия с внешней средой «почвы-памяти» и «почвы-момента» [256, 257]. Устойчивость почв как способность к сохранению структуры и функционирования системы соединений химических элементов проявляется как способность их к самоорганизации.

Чем проще организована система соединений химических элементов в почве, тем сильнее в ней действуют механизмы положительной обратной связи. Таково направление начальных стадий выветривания пород и почвообразования — процессов гидролиза и гидратации первичных минералов, выщелачивания ионов из решеток глинистых минералов, их окисления, разрушения и преобразования, а также разложения растительных и животных остатков с образованием конечных и промежуточных продуктов разложения. Процесс идет в направлении накопления его продуктов. Примером является накопление микроэлементов в составе первичных минералов песчаных подзолистых почв Кольского полуострова и в тяжелых рудных минералах бурых горнолесных почв Кавказа и Дальнего Востока. Формирование красноцветных кор выветривания и почв ведет к глубокому разрушению минералов

андезито-базальтов и накоплению конечных продуктов их выветривания — свободных соединений железа, связывающими микроэлементы.

По мере развития, усложнения и углубления процесса почвообразования структура системы соединений химических элементов усложняется. При этом усиливается роль обратных связей. Происходящие процессы носят сопряженный характер: окисление—восстановление, растворение—осаждение, сорбция—десорбция, выщелачивание—поглощение, минерализация—гумификация и множество других. Идут реакции эндотермического и экзотермического типа, совместно действуют и положительные и отрицательные обратные связи. Процессы трансформации вещества происходят при постоянном перераспределении его в почвенном профиле, в биогенезе, в ландшафте в режиме свойственной процессам динамики. Формируется сложная структура гетерогенных соединений химических элементов. Она представлена первичными и вторичными минеральными, органическими и органоминеральными соединениями, в составе которых связями различной природы с различной силой закреплены химические элементы. Объединенные воедино твердые, жидкие, газообразные вещества органической и неорганической природы при изменении внешних условий взаимосвязанно меняют свою структуру. Усиливается взаимная координация и интеграция компонентов системы химических веществ в почвах, что ведет к ее оптимизации и самосохранению.

Гибкость системы создают ее дублирующие элементы, способные выполнять одни и те же функции в различных условиях и обеспечивать ее самообновление. Эти процессы характеризуют систему почвенных соединений как самоорганизующуюся систему.

Несмотря на наличие общих закономерностей трансформации химических веществ в почвах, каждый компонент имеет специфические особенности. Например, процесс матричной дестройки гумуса и его фрагментарного обновления представляет собой включение промежуточных продуктов трансформации органических остатков в периферийные фрагменты гумусовых молекул. В результате относительно «молодые» гумусовые молекулы, мигрирующие из верхней части профиля, обмениваются на гумусовые молекулы, связанные с твердой фазой почвы, и вытесняют их в раствор [281, 282].

Поддержание установившегося характера распределения соединений Р и Fe в профиле дерново-подзолистой почвы происходит как процесс биологического выноса элементов-биофилов из зоны распространения корневой системы, скомпенсированный медленной фронтальной миграцией элементов, поступивших из продуктов разложения опада [281]. Аналогичные превращения происходят с соединениями микроэлементов. В почве непрерывно идет процесс формирования

неравновесных структур. Под действием внешней среды динамическое равновесие сменяется его нарушением, в результате чего создается новая структура системы, где сохраняются основные элементы прежней. Возникают своего рода незатухающие колебания, повторяемость и обратимость процессов. Такого рода динамическое равновесие носит организованный и направленный характер. Функционирование системы обеспечивает ее так называемый полезный результат, который — как у всех систем, включающих в себя живое вещество, — состоит в самосохранении.

По мере усложнения структур системы меняются механизмы ее устойчивости. Процессы, которые определяют устойчивость низших звеньев системы, продолжают действовать в структурах более высокого уровня, но доминирующая роль отдельных из них при этом может меняться. Если на вещественно-фазовом уровне ведущими процессами в системе почвенных веществ являются взаимодействия химических элементов в гомогенных и гетерогенных почвенных средах, то в биогеоценозе ведущим фактором устойчивости, как правило, является сбалансированность биогеохимических циклов химических веществ. По В. Н. Сукачеву (1964), «Биогеоценоз — совокупность на известном протяжении земной поверхности однородных природных явлений (атмосферы, горной породы, растительности, животного мира, микроорганизмов, почвы и гидрологических условий), имеющая свою особую специфику взаимодействия этих слагающих ее компонентов и определенный тип обмена веществом и энергией между собой и другими явлениями природы и представляющая собой внутреннее противоречивое диалектическое единство, находящееся в постоянном движении, развитии. Целостность биогеоценоза проявляется в том, что внутри его невозможно провести ни одной существенной биоценологической, геоморфологической, гидрологической, климатической, почвенно-геохимической границы. Основное содержание биогеоценоза — круговорот химических веществ в нем». Все элементы биогеоценоза способны вступать и образовывать множество связей, что обеспечивает взаимозаменяемость его частей и резко повышает устойчивость. В биогеоценозе происходит столь тесное взаимодействие живого и неживого, что разделить их невозможно [266, 267].

Структурам более высокого уровня свойственна меньшая жесткость связей между элементами, большая подвижность и изменчивость соотношения компонентов. Биогеоценозические системы не имеют четких пространственных границ, что обуславливает своеобразное явление непрерывной изменчивости, они не имеют жестко запрограммированного развития, они потенциально «бессмертны» [195]. Периодически или

непрерывно воспроизводясь, они могут существовать в малоизмененном виде неопределенно длительное время.

Бесспорна связь между устойчивостью почвы к внешнему воздействию и сложностью структуры системы почвенных соединений элементов. Есть множество примеров резкого падения устойчивости техногенно нарушенных почв, где произошло обеднение вещественного состава почв, где разрушены структура почв, органические вещества и органоминеральные комплексы. В результате утрачены определенные механизмы связей между элементами системы, между ее подсистемами, ослаблены компенсаторные процессы в каждом звене системы соединений химических элементов почвы, что ведет к утрате устойчивости этого звена и устойчивости почвы в целом.

Известны результаты многочисленных модельных опытов, когда после разрушения в почве органических веществ или свободных соединений железа почва резко снижала устойчивость к различным химическим воздействиям. Выявлены различия в устойчивости различных природных ландшафтов. Низка буферность почв тундры, развитых на песчаных отложениях со скудным запасом слаборазложившихся органических веществ, а также почв пустынь и полупустынь, для которых характерна более примитивная структура системы соединений химических элементов, чем, например, в черноземах или красноземах [70, 72, 73].

Способность почвы не только поддерживать структуру, но и обновлять ее под влиянием внешних условий требует выполнения постоянной работы по восстановлению нарушаемого равновесия. Это возможно за счет накопления свободной энергии в системе. В таких системах действует принцип устойчивой неравновесности материи. Неравновесность природных систем тем больше, чем больше в них вклад живых организмов и чем больше в них кислорода и органических веществ [195, 213].

И. Пригожин (1960) сформировал основные положения термодинамики необратимых процессов. Выделены два типа структур: равновесные, в которых поддерживается обратимость процессов, и диссипативные, которые образуются и сохраняются благодаря постоянному обмену энергии и веществом с внешней средой в неравновесных условиях. Основным условием устойчивости диссипативных структур является затухающие спонтанные флуктуации, которые всегда существуют в макросистемах.

Теория флуктуаций постулирует, что принцип демпфирования (компенсирования) Ле Шателье—Брауна, справедливый для равновесных систем, применим и для неравновесных явлений. Последний гласит: «В любой системе, находящейся в химическом равновесии, при изменении одного из факторов, управляющих этим равновесием,

возникают компенсирующие процессы, стремящиеся ослабить влияние этого изменения».

В открытых системах вдали от равновесия постоянные потоки вещества и энергии стабилизируют гигантские флуктуации. Под влиянием диссипации появляется пространственная или временная упорядоченность систем. Химическая неустойчивость приводит к спонтанной самоорганизации систем. Диссипация (как источник упорядоченности системы вдали от равновесия) оказывается возможной благодаря постоянному обмену веществом и энергией с внешней средой. Таких стационарных состояний может быть много. В приложении к книге «Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций» П. Гленсдорф и И. Пригожин (2008) пишут о том, что классическая термодинамика — как наука о системах, стремящихся к равновесию, т. е. как теория разрушения структур — должна быть дополнена теорией создания структур в неравновесных условиях. Кроме производства энтропии в этом подходе рассматривается и производство избыточной энтропии, которое должно характеризовать появление новых структур и их устойчивость. Последняя определяется совокупностью кинетических и термодинамических условий.

Дж. Карери (1985) в рамках единого подхода, основанного на представлениях о порядке и беспорядке в живых и неживых системах, дал описание открытых и замкнутых систем. В открытых системах, подверженных воздействию внешних потоков вещества и энергии, происходит определенное упорядочение, которое создается самой системой. Каждой из бесконечного множества микросистем, которые составляют макросистему, свойственен свой энергетический уровень, свое состояние локального термодинамического равновесия. Наличие большого числа энергетических уровней в открытой макросистеме обуславливает ее беспорядок, а корреляции между микросостояниями, которые создаются благодаря внешним и внутренним силам, создают пространственно-временное их упорядочение. Порядок и беспорядок в системе взаимно дополняют друг друга: чем больше корреляционных связей между наведенными внешними потоками вещества и энергии и состоянием системы, тем больше в ней порядка и меньше беспорядка. Таким образом, под действием внешнего потока в системе поддерживается повышенный уровень свободной энергии. Путь к установлению порядка в системе в противовес случайному характеру других событий только один — установление корреляций между отдельными частями, в результате чего последние сливаются в единое целое, которое можно назвать: «стационарный функциональный порядок — корреляция между существенными событиями». В диссипативных структурах прирост внутренней энтропии за счет необратимых процессов компенсируется

потоком отрицательной энтропии извне. В результате вдали от равновесий создаются упорядоченные состояния. Гипотеза о существовании локального равновесия требует лишь, чтобы энтропия была определена для каждой точки, а не для всего макроскопического тела в целом. Автор анализирует явления диссипации, которые обнаружены в ряде сложных химических реакций. В отличие от равновесных случаев, когда концентрации веществ определяются законом действующих масс, в открытых системах концентрация веществ определяется внешним воздействием, причем неравновесные концентрации меняются со временем по периодическому закону, совершая колебания вокруг некоторого постоянного значения, т. е. химические события образуют определенные волны во времени. Пространственно-временная периодичность сохраняется до тех пор, пока в системе имеется необходимое для обеспечения диссипации количество богатых свободной энергией химических продуктов.

В природных условиях диссипативные процессы ведут к образованию почвенных соединений микроэлементов, взаимосвязанных между собой и «встроенных» определенным образом в единую хорошо организованную природную систему. Объединяют их и организуют процессы трансформации и перемещения вещества различных иерархических уровней. Чем выше уровень процессов, тем более сильное влияние они могут оказывать на систему. Организация системы соединений элементов обусловлена соотношением факторов внешней и внутренней природы. Например, низкое содержание подвижных соединений Cu, Zn, Mn в красноземах является следствием как прочной фиксации свободными окислами и глинистыми минералами, так и миграции элементов, чему способствуют большое количество осадков, кислая реакция, подвижность органических веществ.

Аналогично тому, как Х. Иени (1968) и Л. О. Карпачевский (1968, 1972) почвенному индивидууму присвоили название «тессера» (от греческого «мозаика») как периодически повторяемому в пространстве сочетанию свойств почв, так и элементарную систему соединений химических элементов можно назвать почвенно-химической тессерой. Как каждая почва проходит все стадии развития почвенного покрова, ее филогенез и онтогенез, так и любая элементарная почвенно-химическая единица повторяет в своем развитии в общих чертах эволюцию почвы определенной территории. Элементарная система соединений химических элементов в почвах может быть названа «генетическим кодом биогеоценоза» (термин Л. О. Карпачевского, 1981). Она может играть роль регулятора биогеоценоза, который способствует восстановлению его после различных нарушений и обеспечивает ту информацию, которая управляет биогеоценозом через каналы прямой и обратной связи.

Глава 6

Анализ соединений микроэлементов в почвах в целях мониторинга

«Человек ввел в структуру планеты новую форму действия живого вещества на обмен атомов с косной материей. Он распространяет свое влияние на все химические элементы. Он изменяет геохимическую историю всех металлов, он образует новые соединения, воспроизводит их в количествах того же порядка, который создан для минералов, продуктов природных реакций. Человек всюду увеличивает количество атомов, выходящих из старинных циклов: равновесие в миграции элементов, которое устанавливалось в течение геологических времен, нарушается разумом и деятельностью человека».

В. И. Вернадский. Очерки геохимии, 1927 (7-е издание, М.: Наука, 1983)

6.1. Основы системного подхода к почвенно-химическому экологическому мониторингу

Мониторинг — регулярный контроль за состоянием природных сред в целях его оценки и прогноза изменения в будущем. Почва как объект контроля занимает в системе мониторинга особое место. Почва — центральное звено экосистемы. В своем составе и свойствах она отражает результат взаимодействия всех природных сред. В свою очередь, почва оказывает обратное влияние на сопряженные с нею среды [99].

Почвенный мониторинг направлен на раннюю диагностику недостаточной обеспеченности элементами питания пахотных почв, деградации почвенного покрова под влиянием различных видов эрозии и особенно на выявление загрязнения почв химическими веществами, которые поступают в почву в результате производственной деятельности человека и при избыточном содержании представляют опасность для экосистемы.

Перечень загрязняющих веществ определен в отечественных и международных документах. В Программе исследований СКОПЕ наиболее

Таблица 39. Классы загрязняющих веществ по степени их опасности, ГОСТ 17.4.1.02-83

Класс	Химическое вещество
I (высоко опасные)	мышьяк, кадмий, ртуть, селен, свинец, фтор, бенз(а)пирен, цинк
II (умеренно опасные)	бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром
III (мало опасные)	барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, ацетофенон

опасными элементами названы свинец, кадмий, ртуть, в рекомендациях ЮНЕП — кадмий, фтор, мышьяк; в Программах США по окружающей среде в природных объектах рекомендуется контролировать содержание сурьмы, мышьяка, бария, бериллия, кадмия, хрома, меди, железа, цинка, свинца, ртути, никеля, серебра. Согласно действующему в России ГОСТу «Классификация химических веществ для контроля загрязнения» выделено 3 класса загрязняющих веществ по степени их опасности (табл. 39).

В настоящее время мониторинг окружающей среды имеет вполне определенную антропоцентристскую направленность. Это значит, что состояние природных сред оценивается прежде всего с точки зрения влияния их на здоровье человека. Такой подход лежит в основе теории и методов нормирования качества окружающей среды. Предельно допустимые концентрации химических веществ понимаются как концентрации химических веществ в природных средах, которые не оказывают отрицательного влияния на живые организмы [25]. В соответствии с этим проводимый в настоящее время мониторинг является по существу санитарно-гигиеническим [80]. На начальном этапе контроля за состоянием окружающей среды этот вид мониторинга оправдан. Но эффективной охрана экосистемы может быть только при экологическом мониторинге. Экологический мониторинг направлен на обеспечение сохранности экосистемы в целом. Основной концепции экологического мониторинга является системные представления о природе, включающей человека как часть природы.

Необходимость экологического мониторинга вызвана колоссальными размерами антропогенной нагрузки на природу. Глобальные техногенные потоки вещества превышают их естественные уровни на порядки [72, 145, 308]. Последствия рассеяния загрязняющих веществ в природных средах, в том числе в почвах, опасны, конкретные формы его проявления трудно предсказуемы. Тревожным сигналом должно быть не достижение тех уровней содержания химических веществ в почвах, которые могут вызвать специфические и неспецифические нарушения в состоянии живых организмов, а любые значимые изменения в эко-

системе в целом, в ее сбалансированном потоке химических веществ под влиянием антропогенной нагрузки.

В основе экологического мониторинга — отношение к природе как к комплексу взаимосвязанных природных компонентов, т. е. как к системе. Экологический подход базируется на представлениях о взаимодействии и взаимозависимости почв, атмосферы, гидросферы, растительности. Он не допускает решения экологических проблем в отношении одной из сред за счет другой. Для экосистемы в целом (в конечном счете и для человека) одинаково опасно как захоронение загрязняющих веществ в почве для защиты от загрязнения природных вод, так и сброс поллютантов в реки для сохранения почв. Системный анализ как методологическая основа экологического мониторинга приводит к выводу о невозможности изменить любое звено в системе без нарушения всех ее звеньев. Это подтверждает отрицательный опыт природоохранных мероприятий, проводимых без учета взаимосвязи компонентов экосистемы.

До недавнего времени предполагалось, что устойчивость почв безпредельна, что почва может защищать сопредельные среды при любых уровнях загрязнения. Однако это не так. Под влиянием растущего загрязнения почва деградирует, а это значит, что ее естественная структура распадается, и почва частично или полностью утрачивает устойчивость к внешнему воздействию. В почвах меняется не только общее содержание химических веществ, но и соотношение их соединений, в том числе соединений загрязняющих веществ.

Задачи почвенно-химического мониторинга определяются в соответствии с задачами экологического мониторинга в целом. Последний направлен на контроль за структурой и функционированием экосистемы с целью сохранения ее целостности. При почвенно-химическом мониторинге подлежит контролю система почвенных соединений химических веществ, прежде всего относящихся к классу загрязняющих. Размеры, объем и форма поступления поллютантов определяются технологическими факторами. Распределение загрязняющих веществ в почвах обусловлено почвенно-химическими и ландшафтно-геохимическими условиями. Благодаря природной системной организации химических веществ почвы и ее устойчивости поступившие в почву антропогенные вещества распределяются между почвенными компонентами в соответствии с этой организацией.

Почвенный экологический мониторинг проводится на локальном (импактном), региональном и глобальном (фоновом) уровнях. Выделенные уровни мониторинга находятся в соответствии с размерами поступления загрязняющих веществ и механизмами их распространения (табл. 40).

Таблица 40. Характеристика почвенно-химического мониторинга при локальном и глобальном загрязнении почв неорганическими поллютантами

Вид мониторинга	Назначение	Поступление загрязняющих веществ в почву	Контролируемые почвы	Контролируемые горизонты почв		Основания для выбора почв для опробования	Контролируемые показатели состояния почв		Основания для выводов о загрязнении
				перво-степенного значения	второ-степенного значения		специфические	неспецифические	
Локальный, региональный	Оценка загрязнения почв вблизи источников загрязнения	Прямое поступление от источника загрязнения	В зоне прямого действия источника загрязнения	Верхние горизонты	Горизонты геохимических барьеров	1. Удаленность от источника загрязнения; 2. Направление ветров; 3. Геоморфологические положения	1. Общее содержание загрязняющих веществ; 2. Содержание в вытяжках: а) 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ б) 1 н. KCl	РН, гумус, катионно-обменные, ионно-обменные свойства, показатели микробиологической деятельности	Результаты сопоставления загрязненных почв с фоновыми
Глобальный (фоновый)	Оценка глобального уровня загрязнения почв	Глобальный перенос	Вне зоны прямого действия источников загрязнения	Верхние горизонты	То же	Буферность по отношению к загрязняющим веществам	Содержание в почвенном растворе или в слабосолевых вытяжках из почв (1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$)	То же	Изменение фоновых почв во времени

В наибольшей степени деградируют почвы, находящиеся в непосредственной близости (десятки км) от одного или нескольких предприятий промышленности, энергетики, транспорта, объектов коммунально-бытового назначения. Эти почвы загрязняются под влиянием прямого поступления производственных отходов (в твердой, жидкой, аэрозольной форме). Локальное загрязнение вызывают отдельные источники загрязнения, региональное загрязнение связано с несколькими источниками, сферы действия которых перекрываются. Выявление загрязненных почв, закономерностей загрязнения и масштабов распространения его в пространстве, контроль и прогноз состояния почв составляет задачу локального и регионального мониторинга.

Почвы, удаленные от источников загрязнения на сотни километров, принимают загрязняющие вещества за счет дальнего переноса. Анализ закономерностей изменения во времени состояния загрязняющих веществ в почвах фоновых территорий — задача фоновго мониторинга. Уровень глобального загрязнения значительно ниже, опасность его состоит в неограниченном общепланетарном распространении поллютантов.

6.2. Контролируемые показатели почвенно-химического мониторинга

Задачи мониторинга как системы регулярных наблюдений определены действующим ГОСТом:

- 1) наблюдения за фактическими уровнями загрязненности;
- 2) определение прогностических уровней загрязненности;
- 3) оценка последствий фактического и прогностического уровней загрязненности.

Теоретическая и методологическая основа почвенно-химического мониторинга на локальном, региональном и глобальном уровнях одна и та же. Наиболее важным в программе мониторинга является вопрос о перечне показателей химического состояния почв, подлежащих контролю.

Требования к показателям почвенно-химического мониторинга состоят в следующем: информативность в отражении состояния почв как компонентов экосистемы, чувствительность к смене экологической обстановки, доступность методов аналитического определения, правильность и воспроизводимость результатов их аналитического определения, обеспечивающие сопоставимость данных.

Среди контролируемых показателей состояния почв выделяют две группы: биохимические и педохимические [70], прямые и косвенные

[243], специфические и неспецифические [176]. Принцип выделения этих показателей один и тот же. К первой группе (биохимические, прямые, специфические) относятся показатели общего содержания и соединений загрязняющих веществ, с прямым токсическим действием которых связано отрицательное влияние загрязняющих веществ на живые организмы. Вторую группу составляют показатели химических свойств почв, изменение которых вызвано поступлением загрязняющих веществ: кислотно-основных, ионо-обменных, сорбционных, показателей гумусного состояния. Эти показатели информативны при выявлении химической деградации почв.

Наряду с общим содержанием неорганических поллютантов (тяжелые металлы и неметаллы) в почве часто определяют содержание их соединений, переходящих в вытяжку раствора 1 н. HNO_3 . Экстрагент растворяет основную часть газопылевых осадков, состоящих преимущественно из оксидов металлов, и способен извлекать из техногенных почв более 90 % от общего содержания металлов [211].

Подлежат обязательному контролю показатели подвижности загрязняющих веществ, т. к. именно они характеризуют способность загрязняющих веществ переходить в сопредельные среды: в растения, в почвенные и грунтовые воды. Запас подвижных соединений неорганических загрязняющих веществ определяют, как правило, в составе вытяжек разбавленных кислот, щелочей, солей, экстрагирующее действие которых может быть усилено присутствием комплексообразователей. Широким распространением пользуется, например, вытяжка ацетатно-аммонийного буферного раствора. Чувствителен к загрязнению состав почвенного раствора. Результаты диагностики состояния загрязненных почв с помощью этих показателей свидетельствуют о их информативности. Многочисленные данные показывают, что при загрязнении различных ландшафтов общее содержание металлов и содержание их подвижных соединений в почвах повышается на порядок. Существенно увеличивается доля подвижных соединений металлов от их общего содержания в почве. В зоне загрязнения, например, содержание подвижных соединений Pb увеличилось от 4–5 % и 5–11 % до 17–76 % и 16–66 % по сравнению с фоновыми [109, 191].

К числу показателей ранней диагностики загрязненных почв можно отнести содержание микроэлементов в илистых фракциях из почв. Аккумуляция микроэлементов в илистых фракциях почв — явление закономерное, т. к. к тонкодисперсным фракциям приурочены глинистые минералы и органические вещества с высокой поглощательной способностью [84]. Ранее неоднократно показано [41, 85, 92, 102, 112, 116, 156, 325], что содержание микроэлементов в иле более четко отражает влияние почвообразования, чем их общее содержание

в почве. На этом основании делались даже попытки рассчитывать общее содержание Zn в покровных суглинках (y) по содержанию в них ила (x): $y = 23,3 + 0,99x$ (291). В настоящее время получены экспериментальные доказательства, что содержание загрязняющих веществ в тонкодисперсных фракциях может отражать влияние на почвы и техногенных факторов. Загрязнение почв сопровождается более высокими уровнями повышения содержания металлов в иле, чем в почве в целом. Модельные опыты показывают, что при насыщении почв микроэлементами содержание их в илистой фракции повышается прежде, чем будет достигнуто значимое увеличение их общего содержания в почве. Такое же явление отмечается и в почвах, в разной степени удаленных от источника загрязнения (табл. 41). Для диагностики состояния почв при локальном мониторинге особенно важен тот случай, когда уровень содержания металлов в илистой фракции позволяет установить факт загрязнения почв, в то время как общее содержание элемента в почве еще не показывает загрязнения.

Таблица 41. Содержание Zn и Cu и их соединений в А горизонтах почв Приморья, разноудаленных от комбината цветной металлургии

Расстояние от комбината, км	Металлы и их соединения		
	Me _{общ.} , мг/кг почвы	Me _{подв.} , % от Me _{общ.}	Me во фракции < 0,01мм, мг/кг фракции
Цинк			
2	418	64	1960
20	184	24	380
36	90	11	176
61	82	8	94
Медь			
2	247	96	624
20	96	44	211
36	26	10	52
61	20	6	26

Имеются сведения об информативности педохимических (косвенных, неспецифических) показателей состояния загрязненных почв [194]. При загрязнении металлами в них нарушаются кислотно-основные условия. Например, богатые металлами и серой кислые осадки в техногенной зоне восточного Сихотэ-Алиня ведут к повышению кислотности почв: лизиметрические растворы почв окрестностей свинцово-цинкового комбината имеют рН 4,1–4,4, в то время как для почв естественных

ландшафтов свойственны уровни рН 5,8–6,8 [15]. Аналогичные изменения наблюдаются в зоне техногенного воздействия выбросов медно-никелевого комбината «Североникель» и «Печенганикель» [192].

Изменение кислотно-основных условий и ферментативной активности сопровождается ухудшением гумусного состояния и ионообменных свойств. Например, установлено, что в черноземах, загрязненных выбросами медно-серного комбината, уменьшилось содержание обменных форм кальция и магния, изменилась степень насыщенности основаниями. В почвах, загрязненных фторидом натрия, создается избыточная щелочность, возрастает подвижность органических веществ (табл. 42) [57].

Таблица 42. Изменение рН и окисляемости водной вытяжки из почв при загрязнении их фторидом натрия [175]

Внесено F, мг/кг	Дерново-подзолистая		Чернозем		Серозем	
	рН	С _{орг.} , %	рН	С _{орг.} , %	рН	С _{орг.} , %
0	7,0	2,7	8,2	2,1	8,1	4,4
500	7,4	2,8	8,5	3,1	8,7	5,4
1 500	7,6	5,5	9,0	3,1	10,0	8,6
5 000	8,2	10,3	9,9	15,0	10,2	16,0

Деление показателей загрязнения почв на две группы, как и любая классификация, условно. Почвенные показатели обеих групп взаимосвязаны. Связь их обусловлена как способностью загрязняющих веществ влиять и на биотическое и на абиотическое состояние почв, так и тем, что названные химические свойства определяют способность почв сопротивляться загрязнению. Это обстоятельство имеет методологическое значение, так как открывает возможность выбора информативных показателей, интегрально отражающих различные изменения в почве.

6.3. Контроль за состоянием микроэлементов природных и антропогенных экосистем

6.3.1. Анализ соединений микроэлементов в почвах в целях фонового мониторинга

Целью фонового (глобального) мониторинга является определение размеров поступления в почвы фоновых территорий загрязняющих веществ за счет их дальнего переноса. Состояние почв фоновых территорий представляет ту нулевую точку отсчета, антропогенное изменение показателей которой во времени и в пространстве позволяет

оценить степень локального, регионального и глобального загрязнения почв (табл. 40).

Организация почвенного фонового мониторинга представляет собой задачу более трудную, чем мониторинг водных и воздушных сред или локальный почвенный мониторинг. Особенности почвенного фонового мониторинга связаны с рядом обстоятельств. Химические элементы, отнесенные к загрязняющим при повышенных концентрациях, являются естественными составляющими горных пород и почв. В фоновые почвы они поступают постоянно из природных источников, а также за счет глобального антропогенного переноса, причем уровень их поступления низок по сравнению с естественным запасом этих веществ в верхних горизонтах почв, а пространственное и временное варьирование велико. Все это осложняет установление антропогенного влияния на исходный уровень содержания химических веществ в почвах.

Глобальный фоновый мониторинг, чаще всего биосферного типа, проводится в заповедниках. Некоторые методические и практические вопросы фонового мониторинга в отношении As, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn решались на примере почв Сихотэ-Алинского заповедника. Почвенный покров заповедника формируется в среднегорьях Сихотэ-Алиня под лесами из ели, кедра, лиственницы, а также в низкогорьях и приморских равнинах, занятых хвойно-широколиственными и широколиственными (береза, дуб, клен) лесами. Почвы буроземного, подзолистого и дернового типа почвообразования сформировались на элювии и делювии вулканитов, магматических и осадочных пород.

Для территории заповедника произведена группировка почв по содержанию микроэлементов. Содержание микроэлементов в гумусово-аккумулятивных горизонтах почв заповедника колеблется в широких пределах и составляет: для мышьяка 3,0–16,2 мг/кг, ртути — 0,1–0,3 мг/кг, свинца — 9,7–48,5 мг/кг и кадмия — 0,1–1,9 мг/кг. По содержанию ртути почвы исследуемой территории значимо не различаются. По содержанию микроэлементов почвы разделены на группы; по содержанию мышьяка выделено две группы почв: а) подбуры, подзолистые бурые горно-лесные оподзоленные и бурые горно-лесные грубогумусовые почвы со средним содержанием элемента 4,6+1,4 мг/кг; б) те же почвы, но сформированные на обогащенных мышьяком породах, а также пойменные почвы — 6,8 + 2,4 мг/кг. По содержанию кадмия выделено три группы почв: а) подзолистые почвы и подбуры со средним содержанием элемента 0,29 + 0,05 мг/кг; б) бурые горно-лесные, в том числе оподзоленные и иллювиально-гумусовые почвы — 0,42 + 0,13 мг/кг; в) пойменные почвы — 0,85 + 0,22 мг/кг. Три группы почвы выделены по содержанию свинца: а) подзолистые и подбуры — 11,5 + 2,8 мг/кг; б) бурые лесные почвы и бурые лесные

иллювиально-гумусовые — $18,1 + 5,5$ мг/кг; в) пойменные почвы — $35,3 + 9,1$ мг/кг [179].

Составлены картосхемы содержания свинца, кадмия и мышьяка в верхних горизонтах почв заповедника. На картосхеме содержания в почвах мышьяка показано не только общее содержание, но и запас подвижных соединений элемента. По содержанию подвижных соединений мышьяка почвы заповедника также делятся на две группы: а) пойменные и бурые горно-лесные почвы долин — $0,11 + 0,04$ мг/кг; б) почвы автономных ландшафтов всех выделенных типов — $0,02 + 0,01$ мг/кг.

Среднее содержание микроэлементов в верхних горизонтах почв заповедника варьирует в широких пределах. Одной из причин является рассеянное рудопроявление, имеющее место в горной системе Сихотэ-Алиня. Почвы, подверженные и не подверженные влиянию рудопроявления, могут быть разделены статистическим способом путем построения и анализа графической функции распределения содержания исследуемого элемента. График, описывающий такие ситуации, как правило, имеет вид бимодальной кривой. Рисунок 11 демонстрирует функцию распределения мышьяка в верхних горизонтах почв Сихотэ-Алинского заповедника. Левый максимум соответствует содержанию элемента в почвах той части территории, которая не испытывает влияния рассеянных руд, правый — почвам, развитым на обогащенных элементом породах. Этот же прием может быть использован для разделения почв, подверженных и не подверженных техногенному загрязнению.

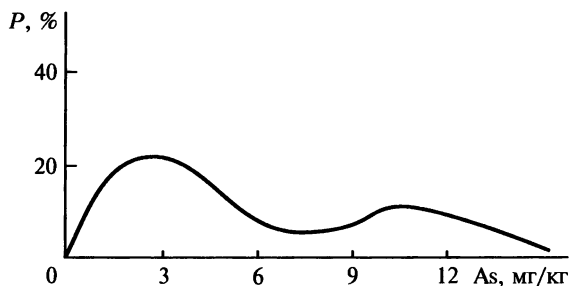


Рис. 11. Распределение мышьяка в верхних горизонтах почв Сихотэ-Алинского заповедника

В условиях современного повсеместного загрязнения экосистемы неоднозначно решается методическая проблема определения фонового содержания микроэлементов в почвах. Уровень содержания загрязняющих веществ в верхних горизонтах почв, как угодно далеко находящихся от источников загрязнения, неизбежно является суммой двух

составляющих: природного содержания и глобального антропогенного поступления. Задача же экологического мониторинга — выявить антропогенное влияние на экосистему. Для определения фонового содержания загрязняющих веществ в почвах применяется ряд косвенных методов, которые основаны на ретроспективной экстраполяции современных данных, использовании литературных сведений о прошлом изучаемой территории, экспериментальных данных о содержании химических веществ в захороненных средах и музейных образцах, результатов изотопного анализа. Описанный выше статистический прием дополняет перечень методов, которые могут быть использованы для определения фонового содержания микроэлементов в почвах.

Статистический анализ распределения микроэлементов позволяет определить также максимальный уровень их содержания в почвах, который может быть достигнут только за счет влияния природных факторов. Если исходить из сведений о естественном варьировании содержания микроэлементов в почвах, то за максимальный может быть принят тот уровень, который на 3 стандартных отклонения превышает среднее содержание элемента в почвах региона. Этот показатель может иметь практическое значение для выявления загрязненных почв. Выход за его пределы свидетельствует о значимом (с вероятностью 0,99) превышении влияния природных факторов на почву (при отсутствии местного рудопроявления) и может быть обусловлен техногенным воздействием.

Максимальный уровень естественного содержания химического элемента может быть использован в качестве экологической нормы содержания металлов или других неорганических загрязняющих веществ в почвах региона. Для почв Сихотэ-Алинского заповедника максимальные уровни содержания микроэлементов в почвах составляют: 4 550 мг/кг Mn, 40 мг/кг Cu, 320 мг/кг Zn, 1 мг/кг Hg, 40 мг/кг As.

Превышение общего содержания металлов в фоновых почвах под влиянием глобального загрязнения в ближайшие сотни лет не ожидается, регулярный контроль их в почвах может проводиться через 5–10 лет. Что касается подвижных соединений, то размер глобальных выпадений металлов и неметаллов на фоновые почвы сопоставим с запасом их подвижных соединений в верхних 2–5 см почв природных ландшафтов (табл. 43) [183]. Это подтверждает правомерность включения содержания подвижных соединений металлов в число контролируемых показателей почвенного фонового мониторинга.

Сведения о состоянии микроэлементов в почвах могут быть использованы при выборе контролируемых в целях мониторинга почв и почвенных горизонтов, а также перечня почвенных показателей, подлежащих регулярному контролю. Тестовые участки выделяются в зонах аккумуляции контролируемых элементов на наиболее чувствительных

Таблица 43. Сопоставление запаса подвижных соединений микроэлементов в слое 0–2 см почв Сихотэ-Алинского заповедника и ежегодного поступления их из атмосферы

Элемент	Содержание элементов, мг/кг почвы	Запас в слое 0–2 см, мг/м ²	Средний ежегодный поток, мг/м ²
Zn	5–30	80–480	3,4
Cd	0,05–0,10	0,8–1,6	0,3
Pb	3–6	48–96	7,6
As	0,02–0,11	0,3–1,8	0,7
Hg	0,02–0,06	0,3–1,0	0,1

к загрязнению почвах, т. е. на почвах аккумулятивных ландшафтов с низкой буферной способностью по отношению к этим элементам. Почвы аккумулятивных ландшафтов представлены в Сихотэ-Алинском заповеднике пойменными и бурыми лесными почвами. Результаты определения потенциальной буферной способности по отношению к мышьяку показали, что наименьшие уровни этого показателя свойственны этим же почвам (табл. 44). Потенциальная буферная способность по отношению к загрязнению мышьяком дерновой аллювиальной почвы, бурой лесной грубогумусовой почвы пойм колеблется от 2 до 13 условных единиц, в то время как в почвах автономных ландшафтов измеряется величинами 59–202 условных единиц. На этом основании площадки для последующего регулярного контроля за изменением содержания мышьяка в верхних горизонтах размещены на бурых лесных почвах в долине реки Серебрянка. Тестовые участки для контроля за загрязнением Pb, Cd, Hg могут не совпадать с выделенными для контроля за состоянием As.

Таблица 44. Показатели потенциальной буферной способности по отношению к мышьяку ($\text{ПБС}^{\text{As}} = Q/I$) гумусовых горизонтов почв Сихотэ-Алинского заповедника

Почва	Тип ландшафта	ПБС ^{As}
Дерновая аллювиальная	аккумулятивный	2
Подбур	элювиальный	9
Бурая горно-лесная грубогумусовая	элювиальный	4
Бурая горно-лесная	аккумулятивный	13
Бурая горно-лесная	элювиальный	59
Бурая горно-лесная оподзоленная	аккумулятивный	180
Дерновая аллювиальная	аккумулятивный	202

Для регулярного контроля за состоянием почв рекомендован отбор проб для анализа из верхних гумусированных почвенных горизонтов.

6.3.2. Изменения состояния тяжелых металлов в техногенных почвах

В результате выполненных в последние годы исследований установлены высокие уровни загрязнения почв микроэлементами в связи с хозяйственной деятельностью. Основными источниками загрязнения почв являются предприятия металлургической, химической, цементной, атомной промышленности, транспорт, предприятия энергетики, а также потери нефти и газа при их добыче. Техногенное рассеяние в атмосфере As, Cd, Mn, Pb, Zn, Hg, Mo, Ni, Sb сопоставимо с уровнями поступления из природных источников и превышает их [23, 44, 88, 107, 238, 107].

Общее содержание микроэлементов в почвах зон локального загрязнения повышается на несколько порядков [27, 59, 120, 245, 248, 307, 308]. При всем разнообразии методов определения фракционного состава микроэлементов в загрязненных почвах, результаты свидетельствуют об увеличении в них доли более подвижных форм [15, 106, 109, 120, 121, 191, 289].

В почвах зоны локального техногенного загрязнения в окрестностях Среднеуральского медеплавильного завода общее содержание Cu в почве возросло в 19 раз по сравнению с незагрязненной почвой [234]. При этом содержание обменных форм элемента повысилось в 472 раза, водорастворимых — в 100 раз, в то время как в составе прочно фиксированных органическими веществами и несиликатными соединениями железа оно увеличилось только в 11–13 раз. Доля подвижных форм от общего содержания Cu поднялась до 26–48 % в горизонтах *A* и *B* дерново-подзолистой почвы и до 64 % в горизонте *A2* по сравнению с 7–8 % в незагрязненных почвах (табл. 45).

Таблица 45. Степень увеличения в дерново-подзолистой почве общего содержания меди и ее соединений (Cu загрязных почв / Cu фоновых почв) при загрязнении [234]

Горизонт	Общее содержание	Подвижные соединения меди		Медь в составе		
		водорастворимые	обменные	органич. вещества	оксидов Fe	минералов
<i>A1</i>	19	100	472	14	49	8
<i>A2</i>	11	71	156	12	12	2
<i>B</i>	3	6	6	—	2	1

В буроземах Сихотэ-Алиня, подверженных в течение 25 лет загрязнению аэрозольными выпадениями Дальнегорского завода цветной металлургии, общее содержание Pb увеличилось более, чем в 100 раз, Zn —

в 10 раз [109]. В почвах повысилось содержание соединений металлов, экстрагируемых растворами 1 н. HCl, ацетата натрия, комплексообразователей. В минеральных практически незагрязненных горизонтах почв суммарное содержание экстрагируемых форм Zn составляло 11 %, Pb — 19 %. Загрязнение привело к увеличению доли экстрагируемых форм Zn из верхних горизонтов почв до 71–74 %, а Pb — до 94–99 % от общего запаса в почве, что свидетельствует о разрушении исходной системы соединений металлов. Происходят изменения и в соотношении подвижных соединений микроэлементов: степень превышения содержания меди в составе прочно удерживаемых соединений ниже, чем подвижных, а среди последних — в составе водорастворимых соединений ниже, чем в составе обменных форм [109].

В почвенных растворах загрязненных почв, по данным В. С. Аржановой и П. В. Елпатьевского (1990) при абсолютном увеличении истинно растворенных, коллоидных и взвешенных форм меди, цинка, свинца возрастает доля последних, что ведет к закреплению техногенных металлов и возможному ограничению их миграции в ландшафте.

Водорастворимые соединения меди и никеля в загрязненных почвах переходят в ионообменные и прочносвязанные формы, при этом повышается актуальная и гидролитическая кислотность, снижается емкость обмена. Форма внесения в почвы свинца, цинка и кадмия (оксиды, нитраты) влияет на их трансформацию только на начальных этапах, в дальнейшем состояние металлов определяется свойствами почвы и особенностями элемента [106].

Организация системы соединений микроэлементов в загрязненных почвах — совместный результат влияния производственной деятельности человека и буферных свойств природной системы соединений химических элементов в почвах.

6.3.3. Соединения микроэлементов в почвах агроценозов

Почвенные соединения микроэлементов влияют на рост и развитие растений, их биомассу, урожай и качество продукции. В связи с этим целесообразно контролировать почвы сельскохозяйственных угодий для выявления дефицита микроэлементов и его устранения. Дефицит микроэлементов в почвах устанавливают на основе химического анализа или почв, или растений, или почв и растений. Информативен анализ листьев растений, состав которых чутко реагирует на изменение содержания подвижных соединений элементов питания в почвах [22, 124, 272]. Метод листовой диагностики применяется для оценки обеспеченности сельскохозяйственных культур как макро, так и микроэлементами. Результаты исследования состояния микроэлементов в агроценозах получены на почвах мандариновых плантаций

Западной Грузии [117, 118]. Предметом рассмотрения были следующие вопросы: а) взаимосвязь между подвижными соединениями микроэлементов в почвах и содержанием их в листьях цитрусовых; б) оценка обеспеченности цитрусовых микроэлементами на основе микроэлементного состава почв и растений; в) закономерности изменения соединений микроэлементов в почвах под влиянием микроудобрений. Использовались данные о содержании микроэлементов в вытяжках: В — H_2O (при кипячении); Zn — 1 н. KCl; Cu — 1 н. HCl; Mn — 0,1 н. H_2SO_4 , 3 н. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + 2 \text{ г/л } \text{Na}_2\text{SO}_3$, а также о содержании Zn, Cu, Mn в составе вытяжки 1 н. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

Между содержанием подвижных соединений исследованных микроэлементов в почве (x) и количеством их в мандариновых листьях (y) наблюдается линейная зависимость. Она выражается, в частности, в уравнениях регрессии, связывающих показатели состояния бора и цинка в изучаемых агроценозах. Распределение бора в плантациях на красноземах (1) и буроземах (2) описывают уравнения:

$$y_1 = 20,4 + 35,7x \quad (1)$$

$$y_2 = 27,1 + 79,4x, \quad (2)$$

распределение цинка — уравнения:

$$y_1 = 14,1 + 6,7x \quad (1)$$

$$y_2 = 19,9 + 0,56x. \quad (2)$$

Оценка обеспеченности культур в регионе проводилась в соответствии с градациями обеспеченности цитрусовых, разработанными Х. Д. Чепменом (1964) на основе обобщения данных о составе почв, составе растений и их урожае.

Красноземы и буроземы исследуемых территорий в недостаточной мере обеспечивают цитрусовые марганцем. Об этом свидетельствуют как содержание элемента в мандариновых листьях, так и содержание подвижных соединений марганца в составе всех экстрагентов, используемых для определения подвижных соединений элемента. Причина обусловлена прочным закреплением марганца в верхних горизонтах почв в форме оксидов.

Медью изучаемые почвы обеспечены в достаточной степени. Установлено, что чем ниже подвижность меди в почве, тем более тесная связь устанавливается между подвижными соединениями элемента в почве и количеством меди в листьях. По-видимому, при меньшей обеспеченности медью растения проявляют большую способность реагировать на изменение содержания подвижных форм элемента в почве. При увеличении подвижности меди в почве связь между этими показателями ослабевает.

Таблица 46. Содержание цинка в почвах (0–20 см) и в мандариновых листьях

Вариант опыта	Цинк в почве, мг/кг			Цинк в листьях, мг/кг сухого вещества
	общее содержание	в вытяжке 1 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	в вытяжке 1 н. KCl	
Краснозем				
Контроль	87	0,5	1,3	18,0
+0,1 % р-р ZnSO_4	132	2,7	2,0	38,3
+3 кг/га ZnSO_4	153	4,8	3,6	41,2
Бурая лесная				
Контроль	75	1,9	2,8	21,4
+3 кг/га ZnSO_4	84	3,5	6,5	23,7

Следствием прочной фиксации цинка почвенными компонентами, прежде всего, несилкатными соединениями железа, является недостаток элемента для цитрусовых на красноземах (табл. 46). Буроземы, в составе которых меньше свободных оксидов и цинка, средне обеспечены элементом. При внесении цинковых микроудобрений элемент прочно фиксируется свободными оксидами железа, а содержание подвижных соединений элемента изменяется незначительно: от 0,7–1,6 мг/кг до 1,8–4,8 мг/кг. В результате внесения 3 кг/га сульфата цинка за счет увеличения прочносвязанных форм элемента в почве его общее содержание в верхних горизонтах повысилось до 132–153 мг/кг по сравнению с 90–95 мг/кг в неудобряемых почвах. Чем ниже подвижность цинка в почве, тем более явно растение реагирует на удобрения и тем более тесная связь устанавливается между содержанием подвижных форм в почве и количеством элемента в листьях.

Все исследуемые почвы имеют низкое содержание подвижного бора (табл. 47). При высоком общем содержании элемента растения испытывают острый дефицит бора. Прочно удерживаемые оксидами железа соединения бора недоступны растениям. Внесение борной кислоты в качестве борного удобрения (3 кг/га) ведет к увеличению содержания подвижных соединений элемента в почве и соответственно в листьях растений. Количество подвижного бора в удобренных почвах повысилось в несколько раз: от 0,3–0,8 мг/кг до 1,4–5,3 мг/кг. В данных условиях борат-ионы удобрений удерживаются почвами предположительно за счет адсорбции, ионного обмена, но прочной фиксации элемента не наблюдается. Общее содержание элемента в удобренных почвах по сравнению с неудобренными изменилось незначительно, от 47–50 до 48–58 мг/кг. Увеличение общего содержания элемента в почвах фактически произошло за счет его подвижных соединений.

Таблица 47. Содержание бора в верхних горизонтах (0–20 см) почв и в мандариновых листьях

Вариант опыта	Бор в почве, мг/кг		Бор в листьях, мг/кг сухого вещества
	общее содержание	в водной вытяжке	
Краснозем			
Контроль	47	0,26	22,3
+0,1 н. раствор H_3BO_3	40	1,35	58,3
+3 кг/га H_3BO_3	58	7,25	75,0
Бурая лесная			
Контроль	68	0,60	193,9
+3 кг/га H_3BO_3	70	1,63	154,5

6.3.4. Анализ соединений ртути в системе почва – вода

В системе затопленные почвы – вода в результате преобразования исходных почвенных соединений микроэлементов формируется специфическая система их соединений. Исследование закономерностей образования такой системы имеет экологическое значение. В частности, оно необходимо при прогнозе растворимости соединений ртути и образования токсичных форм элемента в водохранилищах. Проблема актуальна для горных районов, где часто сочетаются два таких фактора, как рассеяние полиметаллических, в том числе ртутных, руд и экономическая целесообразность строительства ГЭС на горных реках. В 80-е годы планировалось строительство Катунской ГЭС в Горном Алтае, которое потребовало проведения государственной экспертизы для оценки экологического риска в связи с ртутным рудопроявлением в регионе и с предполагаемым влиянием рудных минералов почв ложа водохранилища на качество воды.

При анализе систем затопленные почвы – вода необходимо уделять внимание не только абиотическим факторам, но и биотическим. Высокая биологическая активность ожидается в водах на ранних стадиях после затопления почв и на мелководьях до и после затопления. Этому способствует обилие разлагающихся органических остатков и благоприятный температурный режим. Наряду с абиотическими процессами поглощения растворенных веществ твердыми фазами почвы, в системе происходит биотрансформация соединений микроэлементов. Особенно опасные экологические последствия могут быть обусловлены токсичными органо-минеральными соединениями Hg, As, Se, Sb. Мониторинг водных систем невозможен без анализа биотической трансформации соединений этих элементов.

Для анализа механизмов трансформации соединений ртути в водах затопления был поставлен лабораторный модельный эксперимент. Образцы чернозема Горного Алтая из района предполагаемого строительства Катунской ГЭС были затоплены водами, близкими по составу к водам реки Катунь. Модель предусматривала разное сочетание предположительно влияющих факторов. Была применена схема планирования многофакторного эксперимента, которая позволила учесть влияние одновременного изменения 18 факторов. Этими факторами были: температура и мощность водного слоя, макро- и микроэлементный состав вод затопления, наличие минералов — возможных сорбентов ртути, а также химических веществ, участвующих в формировании окислительно-восстановительных условий и действующих в качестве катализаторов протекающих процессов; органических веществ, влияющих на растворимость металлов; глюкозы как питательного субстрата для микроорганизмов.

Обстановку в водах контролировали по показателям: рН, ОВП, электропроводность, окисляемость, макро- и микроэлементный состав, содержание ртути и ее соединений.

Для начального периода после затопления характерна нестабильность рН и ОВП, уровень которых зависит от введения в систему окислителей, восстановителей и особенно глюкозы как легкодоступного питания для микроорганизмов (табл. 48). Наблюдается снижение рН и ОВП, что связано с использованием кислорода микроорганизмами, с выделением ими органических кислот и восстановленных продуктов, с повышением парциального давления CO_2 . Уже через неделю биохимические процессы становятся ведущими в формировании кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий. Но эти условия не влияют на общий уровень содержания ртути в водах. В начале опыта затопление почв ведет к выщелачиванию ртути из почвы, а при добавлении ее дополнительных количеств в воду — к поглощению почвой. Но уже через неделю, вне зависимости от того, были

Таблица 48. Содержание ртути и метилртути (мкг/л) в водах в модельном опыте по затоплению чернозема

Время затопления (сутки)	Добавлено Hg, мкг/л	Добавлено глюкозы, г/л	Hg общ, мкг/л	Метилртуть, мкг/л
120	—	—	0,35–0,4	0,01
120	30	—	0,35–0,4	0,01
5	—	—	0,35–0,6	0,3–0,4
5	30	—	1,50–2,0	0,22–0,30
5	—	8	н.о.	1,0–1,2
5	30	8	3,0–4,8	2,9–3,2

или нет добавлены в систему соли ртути (5–30 мкг/л), концентрация элемента в растворе составляла 0,30–0,66 мкг/л при разном сочетании варьирующих условий. Твердые фазы почвы поглощают ртуть и тем самым стабилизируют ее содержание в водах. Через 3 месяца концентрация элемента в водах составляла 0,26–0,35 мкг/л, что ниже ПДК для питьевых вод, равной 0,5 мкг/л [170].

Однако сопоставления с ПДК общего содержания ртути в водах недостаточно для того, чтобы сделать вывод о токсико-экологическом состоянии вод. Нужны сведения о метилртути — самом токсичном водорастворимом соединении ртути. Уровень содержания метилртути в водах — прямая функция микроорганизмов. Одновременное внесение солей ртути и глюкозы ведет к увеличению количества метилртути в водах на порядок по сравнению с контрольным вариантом (табл. 48) Через неделю количество метилртути в водах при отсутствии глюкозы составляло 0,34–0,40 в вариантах с добавлением ртути и без ее внесения, а в присутствии глюкозы колебалось от 1,00 до 1,18 мкг/л (в варианте без добавления ртути) и 2,90–3,20 мкг/л (при внесении 3,0 мкг/л ртути). Через 3 месяца количество метилртути в водах не превышало 0,02 мкг/л. Рост количества метилртути в водах ограничен процессами деметилирования и снижения микробиологической активности в условиях утилизации питательного субстрата. Судя по литературным данным, в естественных условиях этот период может наступить через 2–3 года после затопления.

Результаты поставленного эксперимента свидетельствуют о важности биотических факторов в формировании уровня водорастворимых соединений металлов и о необходимости их контроля при мониторинге систем затопленные почвы — воды затопления.

Литература

1. *Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С.* Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991.
2. *Айвазян А. Д.* Геохимические особенности флоры ландшафтов юго-западного Алтая. М.: Изд-во МГУ, 1974.
3. *Алекин О. А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970.
4. *Александрова Л. П.* О природе и свойствах продуктов взаимодействия гуминовых кислот и гуматов с полутороокисями // Почвоведение. 1954. № 1.
5. *Александрова Л. П.* Органическое вещество почв и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980.
6. *Алексеев А. А.* Подвижность цинка и кадмия в почвах. Автореферат дисс. ... канд. биол. наук, М.: Изд-во МГУ, 1979.
7. *Алешукин Л. В.* Трансформация и формы аккумуляции металлов в тундровых почвах Европейского Севера // Труды Биогеохимической лаборатории. М., 1990. Т. 21.
8. *Анохин П. К.* Философские аспекты теории функциональной системы. М., 1978.
9. *Антипов-Каратаев И. Н.* К вопросу о миграции железа в виде органических его соединений // Труды конференции по генезису руд Fe, Mn, Al. М.-Л., 1937.
10. *Антипов-Каратаев И. Н.* О подвижности меди в почвах // Почвоведение. 1947. № 11.
11. *Антипов-Каратаев И. Н., Цюрупа В. Г.* О формах и условиях миграции веществ в почвенном профиле // Почвоведение. 1961. № 8.
12. *Антонович В. П., Зелюкова Ю. В., Безлуцкая И. В., Новоселова М. М.* Атомно-абсорбционное определение различных форм ртути // ЖАХ. 1991. Т. 46. Вып. 1.
13. *Аржанова В. С.* Миграция микроэлементов в почвах по данным лизиметрических исследований // Почвоведение. 1997. № 4.
14. *Аржанова В. С., Вертель Е. Ф., Елпатьевский П. В.* Микроэлементы и растворимое органическое вещество лизиметрических вод // Почвоведение. 1981. № 11.

15. *Аржанова В. С., Елпатьевский П. В.* Геохимия ландшафтов и техногенез. М.: Наука, 1990.
16. *Аринушкина Е. В.* Определение доступных для растений микроэлементов в ацетатно-аммонийных вытяжках // Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. Ростов-на-Дону, 1962.
17. *Аристовская Т. В.* Роль микроорганизмов в мобилизации и закреплении железа в почвах // Почвоведение. 1975. № 4.
18. *Арманд А. Д.* Информационные модели природных комплексов. М.: Наука, 1975.
19. *Афанасьев В. Г.* О целостных системах // Вопросы философии. 1980. № 5.
20. *Базилевич Н. И., Родин Л. Е.* Биологическая продуктивность и круговорот зольных элементов и азота основных типов растительности Северного полушария // Проблемы географии. М.: Наука, 1964. Т. 14.
21. *Базилевич Н. И., Титляпова А. А.* Биологический круговорот // Проблемы и методика биогеоценотических исследований. М.: Наука, 1974.
22. *Барбер С. А.* Биологическая доступность питательных веществ в почвах. М.: ИЛ, 1988.
23. *Барсуков В. Л.* Некоторые вопросы геохимии бора // Геохимия. 1961. № 7.
24. *Бертоланфи Л. Фон.* Общая теория систем: критический обзор // Исследования по общей теории систем. М.: Прогресс, 1969.
25. *Беспамятников Г. П., Кротов А. Ю.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л., 1985.
26. *Бетехтин А. Г.* Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1959.
27. *Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В.* Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1976.
28. *Блауберг И. В., Юдин Э. Г.* Становление и сущность системного подхода. М.: Наука, 1973.
29. *Богданов А. А.* Всеобщая организационная наука (тектология). Пг.-М., 1922.
30. *Бойченко Е. А., Саенко Г. Н., Удальцова Т. М.* Изменение соотношений металлов в эволюции растений биосферы // Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972.
31. *Брусиловский С. А.* О миграционных формах элементов в природных водах // Гидрохимические материалы. М.: Наука, 1963. Т. 35.

32. Булатов В. И. Подходы к изучению естественных и антропогенных движений вещества в геосистемах // Вопросы географии. Системные исследования природы. 1977. Т. 104.
33. Быстрицкая Т. Л., Волкова В. В., Снакин В. В. Почвенные растворы черноземов и серых лесных почв. М.: Наука, 1981.
34. Важенин И. Г. Применение метода вариационной статистики в почвенно-агрохимических исследованиях // Почвоведение. 1963. № 2.
35. Валяшко М. Г. Бор, его соединения и сплавы. М.: Наука, 1953.
36. Варшал Г. М. О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах. Методы анализа природных и сточных вод // Проблемы аналитической химии. М.: Наука, 1977. Т. 5.
37. Варшал Г. М., Инцирвели Л. Н., Сироткина И. С., Колосов И. В., Кощеева И. Я. Об ассоциации фульвокислот в водных растворах // Геохимия. 1975. № 10.
38. Варшал Г. М., Кощеева И. Я., Сироткина И. С., Велюханова Т. К., Инцирвели Л. Н., Замонина Н. С. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4.
39. Варшал Г. М., Буачидзе Н. С. Исследование сосуществующих форм ртути в поверхностных водах // ЖАХ. 1983. Т. 38. Вып. 12.
40. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кощеева И. Я. и др. Изучение химических элементов в поверхностных водах // Аналитическая химия. 1983. Т. 38. Вып. 9.
41. Веригина К. В. О содержании Zn, Cu, Co в илистых фракциях дерново-подзолистых почв на покровных суглинках // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Киев.: Госсельхозиздат, 1963.
42. Веригина К. В., Добрицкая Ю. И., Журавлева Е. Г., Орлова Л. П., Ширинская М. Г. Влияние процессов почвообразования на распределение микроэлементов в основных типах почв европейской части СССР // Доклады к VII Международному конгрессу почвоведов. М.: Наука, 1964.
43. Вернадский В. И. Об анализе почв с геохимической точки зрения // Почвоведение. 1936. № 1.
44. Вернадский В. И. Очерки геохимии. 7-е изд. М.: Наука, 1983.
45. Вернадский В. И. О геохимическом равновесии биосферы. // Библиотека трудов В. И. Вернадского. Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994.

46. *Виноградов А. П.* Мышьяк в почвах СССР // Почвоведение. 1948. № 1.
47. *Виноградов А. П.* Основные закономерности распределения микроэлементов между растениями и средой // Микроэлементы в жизни растений и животных. Изд-во АН СССР, 1952.
48. *Виноградов А. П.* О генезисе биогеохимических провинций // Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР. 1960. Т. 11.
49. *Виноградов А. П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7.
50. *Водопьянов П. А.* Устойчивость и динамика биосферы. Минск: Наука и техника, 1981.
51. *Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошниченко А. Е., Прохоров В. Г.* Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990.
52. *Волобуев В. Г.* Опыт рассмотрения почвенно-генетических вопросов с применением системного подхода // Журнал общей биологии. 1978. Т. 39. № 5.
53. *Воробьева Л. А., Рудакова Г. С.* О возможности прогноза состояния некоторых химических элементов в природных водных растворах по значениям растворимости // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1981. № 4.
54. *Воробьева Л. А., Новых Л. Л.* Железо в почвенно-грунтовых водах и возможность заохривания дренажной сети // Почвоведение. 1986. № 3.
55. *Воронин А. Д.* Методологические принципы и методическое значение концепции иерархии уровней структурной организации почвы // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1979. № 1.
56. *Гаврилова И. П., Касимов Н. С.* Практикум по геохимии ландшафта. М.: Изд-во МГУ, 1989.
57. *Гапонюк Э. И.* Степень и экологические последствия фторидного загрязнения. Обнинск, 1983
58. *Гардер Г.* Геохимия бора. М.: Недра, 1965.
59. *Гармаш Г. А.* Распределение тяжелых металлов в почвах в зоне воздействия металлургических предприятий // Почвоведение. 1985. № 2.
60. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.
61. *Гедройц К. К.* Учение о поглотительной способности почв // Избранные сочинения. М., 1955. Т. 1.

62. Геохимическая карта территории СССР 1:10 000 000. Объяснительная записка. Л., 1985.
63. Герасимов И. П. Элементарные почвенные процессы как основа для генетической диагностики почв // Почвоведение. 1973. № 5.
64. Гиг ван Дж. П. Прикладная общая теория систем: В 2-х т. М.: Мир, 1981.
65. Гильманов Т. Г., Базилевич Н. И. Концептуальная балансовая модель круговорота органического вещества в экосистемах как теоретическая основа мониторинга. Теоретические основы и опыт экологического мониторинга. М.: Наука, 1983.
66. Гинзбург И. И., Муканов К. Я. Распределение свинца, цинка и меди в различных классах и фракциях делювия // Геохимия. 1956. № 4.
67. Глазовская М. А. Содержание металлов в почвах различного типа. Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. М.: Росгеолтехиздат, 1957.
68. Глазовская М. А. Геохимические основы типологии и методика исследования природных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1964.
69. Глазовская М. А. Ландшафтно-геохимические системы и их устойчивость к техногенезу. Биогеохимические циклы в биосфере. М.: Наука, 1976.
70. Глазовская М. А. Теория геохимии ландшафта в приложении к изучению техногенных потоков рассеяния и анализу природных систем к самоочищению // Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. М.: Наука, 1981.
71. Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1986.
72. Глазовская М. А. Принципы классификации почв по опасности их загрязнения тяжелыми металлами // Биологические науки. 1989. № 9.
73. Глазовская М. А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. М.: Изд-во МГУ, 1997.
74. Глазовская М. А., Касимов Н. С. Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды // Вестник МГУ. Сер. География. № 1. 1987.
75. Глазовский Н. Ф. Современные проблемы сопряженного изучения процессов миграции вещества // Вестник МГУ. Сер. География. 1980. № 2.
76. Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах. К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

77. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. 3-е изд. М.: Издательство ЛКИ/URSS, 2008.
78. *Голева Г. А.* Гидрохимия рудных элементов. М.: Недра, 1977.
79. *Гольдшмидт В. М.* Принципы распределения химических элементов в минералах и породах // Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, 1937.
80. *Гончарук Е. М., Сидоренко Г. И.* Гигиеническое нормирование химических веществ в почве. М., 1986.
81. *Горбатов В. С.* Устойчивость и трансформация оксидов тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах // Почвоведение. 1988. № 1.
82. *Горбатов В. С., Зырин Н. Г.* Адсорбция Zn, Pb, Cd почвой и кислотнo-основное равновесие // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1988. № 3.
83. *Горбатов В. С., Обухов А. И.* Динамика трансформации малорастворимых соединений Zn, Pb, Cd в почвах // Почвоведение. 1989. № 6.
84. *Горбунов Н. И.* Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М.: Наука, 1963.
85. *Градусов Б. П., Дзядевич Г. С.* Химико-минералогический состав илистых фракций сильноподзолистой почвы в связи с миграцией элементов // Почвоведение. 1961. № 7.
86. *Гришина Л. А.* Биологический круговорот и его роль в почвообразовании. М.: МГУ, 1974.
87. *Гродзинская К. П.* О бактериальном превращении марганца в почве // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Киев: Наука, 1963.
88. *Дараселия М. К.* Динамика почвенных растворов красноземных почв Грузии. Тбилиси, 1974.
89. *Джефферс Дж.* Введение в системный анализ: применение в экологии. М.: Мир, 1981.
90. *Дмитриев Е. А.* К изучению пространственного распределения некоторых подвижных соединений в профиле почв // Почвоведение. 1971. № 7.
91. *Дмитриев Е. А. и др.* О происхождении неоднородности почвенного покрова в лесных биогеоценозах // Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978.
92. *Добрицкая Ю. И.* Содержание молибдена и марганца в илистых фракциях некоторых почв // Агрохимия. 1967. № 3.
93. *Добровольский В. В.* Рассеянные элементы в почвообразующих породах центрально-русской лесостепи // Почвоведение. 1957. № 6.

94. *Добровольский В. В.* Распределение рассеянных химических элементов между почвообразующей породой, почвой и растительностью в условиях Подмосковья // Науч. доклады высшей школы. Биол. науки. 1963. № 3.
95. *Добровольский В. В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983.
96. *Добровольский В. В.* Биогеохимические циклы тяжелых металлов // Геохимия. 1988. № 2.
97. *Добровольский В. В.* Биогеохимия тяжелых металлов в ландшафтах Шпицбергена // Биологические науки. 1989. № 9.
98. *Добровольский Г. В., Якушевская И. В.* О некоторых закономерностях распределения микроэлементов в почвах речных долин // Вестник МГУ. Сер. Биология. 1960. № 5.
99. *Добровольский Г. В., Никитин Е. Д.* Экологические функции почвы. М.: Изд-во МГУ, 1986.
100. *Докучаев В. В.* Избранные сочинения. М.: Изд-во Сельхозлитературы, 1949. Т. 3.
101. *Драчев С. М.* К изучению мобильности фосфатов почвы // Научн. агрн. журнал. 1928. № 9.
102. *Дьери Д., Зырин Н. Г.* Особенности динамики Mn, Co, Cu, Mo в системе почва—растение // Агрохимия. 1965. № 2.
103. *Дьяконова К. В.* Органические и минеральные вещества лизиметрических вод некоторых типов почв и их роль в современном процессе почвообразования. Органическое вещество целинных и освоённых почв. М.: Наука, 1972.
104. *Дубровина И. В., Корнблюм Э. А.* Природа поглощения почвами фтора удобрений и мелиорантов // Почвоведение. 1984. № 9.
105. *Дюшофур Ф.* Основы почвоведения. Эволюция почв. М.: Прогресс, 1970.
106. *Евдокимова Г. А., Мозгова Н. П., Агеева Т. А.* Миграция и трансформация меди и никеля и их влияние на физико-химические свойства почвы // Труды 5 Всес. Совещания «Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах». Л., 1989.
107. *Евдокимова Т. И., Быковская Т. К.* О миграции некоторых элементов с лизиметрическими водами в почвах под разными типами леса. Применение лизиметрических методов в почвоведении, агрохимии и ландшафтоведении. Л., 1972.
108. *Евдокимова Т. И., Быстрицкая Т. Л., Васильевская В. Д., Гришина Л. А., Самойлова Е. М.* Биогеохимические циклы элементов в природных зонах Европейской части СССР // Биогеохимические циклы. М.: Наука, 1976.

109. *Елпатъевский П. В., Луценко Т. Н.* Распределение и формы нахождения тяжелых металлов в горных буроземах Сихотэ-Алиня как индикатор технического ореола рассеяния // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М.: Наука, 1982.
110. *Елпатъевский П. В., Аржанова В. С.* Поглощение химических элементов древесной растительностью в различных эколого-геохимических условиях // География и природные ресурсы. 1985. № 3.
111. *Еременко В. Я.* Формы нахождения тяжелых металлов в некоторых природных водах // Гидрохимматериалы. 1964. Т. 34.
112. *Ермоленко Н. Ф.* Микроэлементы и коллоиды почв. Минск, 1966.
113. *Захаров С. А.* Курс почвоведения. М.-Л.: Госсельхозиздат, 1931.
114. *Звонарев Б. А., Зырин Н. Г.* Закономерности сорбции ртути почвами // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1982. № 4.
115. *Зырин Н. Г.* Распределение и варьирование содержания микроэлементов в почвах русской равнины // Почвоведение. 1968. № 7.
116. *Зырин Н. Г., Белицина Г. Д., Брысова Н. П.* Содержание микроэлементов семейства железа в некоторых почвах СССР // Вестник МГУ. Сер. 6. 1961. № 5.
117. *Зырин Н. Г., Мотузова Г. В.* Обеспеченность микроэлементами цитрусовых культур в Западной Грузии // Агрохимия. 1972. № 8.
118. *Зырин Н. Г., Мотузова Г. В., Обухов А. И., Симонов В. Д.* Микроэлементы (В, Мп, Zn, Cu) в почвах Западной Грузии // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М.: МГУ, 1979.
119. *Зырин Н. Г., Обуховская Т. Д.* Сорбция ртути минеральными компонентами почв // Почвоведение. 1982. № 6.
120. *Зырин Н. Г., Садовникова Л. К., Краснокутская О. Н.* Ртуть в почвах фоновых и техногенных территорий Среднего Урала // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1986. № 1.
121. *Зырин Н. Г., Черных Н. А.* Трансформация соединений свинца в дерново-подзолистой почве. Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах // Труды V Всесоюз. совещания. Л.: Гидрометеиздат, 1989.
122. *Иени Г.* Факторы почвообразования. М.: ИЛ, 1941.
123. *Ильин В. Б.* Биогеохимия и агрохимия микроэлементов (Mn, Cu, Mo, V) в южной части Западной Сибири. Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1973.
124. *Ильин В. Б.* Тяжелые металлы в системе почва—растение. Новосибирск: Наука, 1982.
125. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989.

126. *Канунникова Н. А.* Термодинамические потенциалы почвенных реакций и буферные свойства почв // Итоги науки и техники. Почвоведение и агрохимия. 1986. Т. 6.
127. *Караева З. С., Белоусова Н. И.* Марганец в горно-подзолистых почвах Алданского нагорья // Почвоведение. 1970. № 1.
128. *Карпетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
129. *Карери Дж.* Порядок и беспорядок в структуре материи. М.: Мир, 1985.
130. *Карпачевский Л. О.* Изменчивость свойств почв в зависимости от структуры биогеоценоза. Почвенные комбинации и их генезис. М.: Изд-во МГУ, 1972.
131. *Карпачевский Л. О., Киселева Н. К.* Пестрота почвенного покрова и почвенный индивидуум «педон» // Лес и почва. Красноярск, 1968.
132. *Карпачевский Л. О.* Лес и лесные почвы. М.: Наука, 1981.
133. *Карпинский Н. П., Замятина В. Б.* Фосфатный уровень почвы // Почвоведение. 1958. № 11.
134. *Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А.* Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1971.
135. *Карпухин А. Н.* Классификация и номенклатура комплексных соединений почв // Почвоведение. 1990. № 6.
136. *Касимов Н. С.* Геохимия степных и пустынных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1988.
137. *Кауричев И. С., Кулаков Е. В., Ноздрунова Е. М.* К вопросу об образовании и миграции железо-органических соединений в почве // Почвоведение. 1958. № 12.
138. *Кауричев И. С., Фокин А. Д., Карпухин А. И.* Водорастворимые органо-минеральные соединения почв таежно-лесной зоны // Докл. ТСХА. 1978. № 243.
139. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. ГОСТ 17.4.1.02–83. Л., 1983.
140. *Кляйн М.* Основные принципы классификации почв, М.: ИЛ, 1949.
141. *Ковалевский А. Л.* Биогеохимические поиски рудных месторождений. М.: Наука, 1984.
142. *Ковальский В. В.* Геохимическая экология. М.: Наука, 1974.
143. *Ковальский В. В., Андрианова Г. А.* Микроэлементы в почвах СССР. М.: Наука, 1973.
144. *Ковда В. А.* Основы учения о почвах: В 2-х т. М.: Наука, 1973.
145. *Ковда В. А.* Биогеохимические циклы в природе и их нарушение человеком. М.: Наука, 1976.

146. *Ковда В. А., Якушевская И. В., Тюрюканов А. Н.* Микроэлементы в почвах Советского Союза. М.: Изд-во МГУ, 1959.
147. *Козловский Ф. И.* Почвенный индивидуум и методы его определения. Закономерности пространственного варьирования свойств почв и информационно-статистические методы их изучения. М.: Наука, 1970.
148. *Козловский Ф. И.* Структурно-функциональная и математическая модель миграционных ландшафтно-геохимических процессов // Почвоведение. 1972. № 4.
149. *Кокотов Ю. А.* Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980.
150. *Коржинский Д. С.* Теория процессов минералообразования. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
151. *Корнблюм Э. А.* Основные уровни морфологической организации почвенной массы // Почвоведение. 1975. № 9.
152. *Кочарян А. Г., Эленбоген А. М.* Формы нахождения Cu, Pb, Zn в почвах и некоторых полиметаллических месторождений различных ландшафтных зон Малого Кавказа // Вестник МГУ. Сер. География. 1969. № 6.
153. *Крайнов С. Р., Швец В. Я.* Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980.
154. *Крайнов С. Р., Шваров Ю. В., Гричук Д. В. и др.* Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988.
155. *Краускопф К.* Факторы, контролирующие концентрацию 13 рудных металлов в морской воде // Геохимия литогенеза. М.: ИЛ, 1963.
156. *Крупеников И. А., Синкевич З. А.* Химический состав и некоторые физико-химические свойства гранулометрических фракций черноземов и серых лесных почв Молдавии // Вопросы исследования и использования почв Молдавии. Кишинев, 1966.
157. *Крупский Н. К., Александрова А. И.* К вопросу об определении подвижных форм микроэлементов // Микроэлементы в жизни растений, животных и человека. Киев, 1964.
158. *Кудярова А. Ю.* Фосфатогенная трансформация почв. М.: Наука, 1995.
159. *Лапин И. А., Красюк В. Н.* Анализ органических форм тяжелых металлов в системе контроля природных вод // Водные ресурсы. 1988. № 2.
160. *Лебедев В. И.* Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л.: Химия, 1969.

161. *Леванидов Л. Я.* Биологическая роль марганца в растениях манганофилах // Уч. зап. Челябинского гос. пед. ин-та. 1957. Т. 3. № 1.
162. *Летунова С. В., Грибовская И. Ф.* Участие почвенной микрофлоры в биогенной миграции меди, молибдена и свинца в некоторых биогеохимических провинциях Армении // Агрохимия. 1975. № 3.
163. *Линник П. Н., Набиванец Б. И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидромет, 1986.
164. *Лисицына Н. А., Глаголева М. П.* К геохимии коры выветривания основных пород Батумского побережья Кавказа // Кора выветривания. 1968. Вып. 10.
165. *Лобанова Е. А.* Состояние свинца в некарбонатных почвах. Автореф. канд. дисс. М.: МГУ, 1983.
166. *Лукашев К. И., Петухова Н. Н.* Химические элементы в почвах. Минск: Наука и техника, 1970.
167. *Ляпунов А. Я.* В чем состоит системный подход к изучению реальных объектов сложной природы // Управляющие системы. Новосибирск, 1970. Вып. 6.
168. *Ляпунов А. Я., Титлянова А. А.* Системный подход к изучению обменных процессов в биогеоценозе // Ботан. журнал. 1974. Т. 59. № 8.
169. *Маданов П. В.* Биологическая аккумуляция марганца в почвах Волжско-Камской лесостепи и его доступность с/х растениям // Уч. Зап. Казанского ун-та. 1953. Т. 113. кн. 7.
170. *Малинина М. С., Мотузова Г. В., Караванова Е. И.* Состояние ртути в системе затопленные почвы—вода в условиях модельного эксперимента. 2. Динамика изменения свойств системы и форм ртути // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1997. № 1.
171. *Маттсон С.* Почвенные коллоиды, М.: Сельхозгиз, 1938.
172. Микроэлементы в почвах СССР, подвижные формы микроэлементов в почвах Европейской части СССР (под ред. Н. Г. Зырина, Г. Д. Белицкой). М.: МГУ, 1981.
173. *Миловидова Н. В.* Применение методов логики к анализу физико-географических определений и классификаций. М.: Наука, 1977.
174. *Моршина Т. Н.* Закономерности поглощения фтора почвами. Почвоведение. 1987. № 2.
175. *Моршина Т. Н., Гапонюк Э. И.* Взаимодействие фторидов с почвами // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1983.

176. *Мотузова Г. В.* Содержание, задачи и методы почвенно-экологического мониторинга // Почвенно-экологический мониторинг. М.: МГУ, 1994.
177. *Мотузова Г. В., Смирнова Е. В.* Медь, цинк, марганец в геохимически сопряженном ряду некоторых почв Сихотэ-Алинского заповедника // Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах. М.: МГУ, 1983.
178. *Мотузова Г. В., Карпова Е. А.* Потенциальная буферная способность почв по отношению к загрязняющим веществам как показатель подверженности почв загрязнению // Тезисы VII Всесоюзного съезда почвоведов. Ташкент, 1985.
179. *Мотузова Г. В., Зырин Н. Г., Утенкова А. П., Карпова Е. А., Першикова Г. В.* Микроэлементы в системе почва—растение в Сихотэ-Алинском заповеднике // Юбилейная сессия, посвященная 50-летию Сихотэ-Алинского биосферного заповедника. Владивосток, 1985.
180. *Мотузова Г. В., Малинина М. С., Бурмистрова Е. В.* Микроэлементы в почвах и породах северо-восточной части котловины Убсу-Нур // Информационные проблемы изучения биосферы. Эксперимент Убсу-Нур. Пушкино, 1986.
181. *Мотузова Г. В., Абрамова О. Н.* Медь, цинк, марганец в геохимически сопряженном ряду почв Кировской области // Комплексная характеристика почв Нечерноземья. М.: МГУ, 1987.
182. *Мотузова Г. В., Карпова Е. А., Зырин Н. Г.* Поглощение мышьяка почвами. Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах // Труды ИЭМ. 1987. Вып. 14 (129).
183. *Мотузова Г. В., Чичева Т. В.* О мониторинге подвижных форм тяжелых металлов в почвах фоновых районов // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. 1987. Вып. 4.
184. *Мотузова Г. В., Попова А. А.* Зависимость подвижности цинка от химических свойств почв // Агрохимия. 1989. № 8.
185. *Мотузова Г. В., Попова А. А.* Определение равновесной концентрации цинка в почве по изотермам сорбции // Почвоведение. 1990. № 4.
186. *Мотузова Г. В., Утенкова А. П.* Особенности биогеохимии Сихотэ-алинского биосферного заповедника // Почвоведение. 1993. № 3.
187. *Мотузова Г. В., Дегтярева А. К.* Формы соединений железа в почвенных растворах и дренажных водах на примере Яхромской поймы // Почвоведение. 1993. № 1.
188. *Мотузова Г. В., Афанасьев В. П., Нго Тхи Хонг Ван.* Ферраллитные почвы плантаций гевеи Юго-Восточной Азии. М.: РУДН, 1986.

189. *Мотузова Г. В., Зорина А. В., Карпова Е. А.* Водорастворимые соединения Cu , Ni в подстилках подзолистых почв природных и техногенных ландшафтов Кольского полуострова // Тезисы докл. 1-й Всероссийской конференции «Лизиметрические исследования почв». М.: Изд-во МГУ, 1998.
190. *Мур Дж. В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987.
191. *Никифорова Е. М.* Свинец в ландшафтах придорожных экосистем // Техногенные потоки вещества в ландшафте и состояние экосистем, М.: Наука, 1980.
192. *Никонов В. В., Лукина Н. В.* Биогеохимические циклы в лесах севера в условиях аэротехногенного загрязнения. Апатиты: Изд-во НЦ РАН. Ч. 1: 1994; Ч. 2: 1996.
193. *Оборин А. А., Залкинд И. З.* К геохимии бора в гипергенных процессах // Геохимия. 1964. № 2.
194. *Обухов А. И., Цаплина М. А.* Миграция и трансформация соединений свинца в дерново-подзолистой почве. Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Обнинск—Л., 1989.
195. *Одум Ю.* Основы экологии: В 2-х т. М., 1986.
196. *Онис Х., Санделл Э.* Геохимия мышьяка // Геохимия редких элементов. М.: ИЛ, 1959.
197. *Оптнер С. Л.* Системный анализ. М.: Наука, 1969.
198. *Орлов Д. С.* Гумусовые кислоты и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990.
199. *Орлов Д. С.* Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992.
200. *Орлов Д. С., Нестеренко Н. В.* Образование гуматов кобальта, никеля, меди, цинка // Науч. докл. высшей школы. Биол. науки. 1960. № 3.
201. *Орлов Д. С., Ерошичева Н. А.* О взаимодействии гуминовых кислот с катионами некоторых металлов // Вестник МГУ. Сер. Биология. 1967. № 1.
202. *Орлов Д. С., Воробьева Л. А.* Система показателей химического состояния почв // Почвоведение. 1982. № 4.
203. *Орлова Л. П., Лучина Е. И.* Гель-хроматография и состав лизиметрических вод // Химия почв. Микроэлементы и современные методы их изучения. М., 1985.
204. *Орлова Л. П., Кахнович З. Н., Бойгулов В. П.* Изучение трансформации соединений Ca , Cd в торфяной почве // Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева. 1989. Вып. 49.

205. Орлова М. А., Русяева Г. К. Почвы как саморегулируемая система // Количественные методы в мелиорации засоленных почв. Алма-Ата: Наука, 1974.
206. Остафийчук И. М. О распределении Mn, V, Ga в гранитоидных породах одного из районов Северного Казахстана // Материалы по геологии, геофизике и геохимии Украины, Казахстана и Забайкалья. Киев, 1964. № 2.
207. Паченский Я. А. Математические модели физико-химических процессов в почвах. М.: Наука, 1990.
208. Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М.: Мир, 1971.
209. Пейве Я. В., Ринькис Т. Я. Полевая лаборатория для определения доступных растениям микроэлементов (Cu, Zn, Mn, Co, Mo, B). Микроэлементы в растениеводстве // Труды лаб. биохимии почв и микроэлементов. Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1957. Вып. II.
210. Первова Н. Е., Евдокимова Т. И. Состав почвенных растворов в подзоне южной тайги // Почвоведение. 1984. № 1.
211. Первунина Р. И., Малахов С. Г. Подвижность металлов, выпавших на почву в составе выбросов промышленных предприятий // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах, Л.: Гидрометиздат, 1989.
212. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1968.
213. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975.
214. Пинский Д. Л. Ионный обмен Cd и Ca в черноземе // Почвоведение. 1982. № 9.
215. Пинский Д. Л., Фиала К. В. Значение ионного обмена и образования труднорастворимых соединений Cu и Pb почвами // Почвоведение. 1985. № 9.
216. Пинский Д. Л., Паченский Я. А., Сухопарова В. П. Использование данных о физико-химических равновесиях для описания поведения загрязняющих веществ в почвах // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометиздат, 1989.
217. Побединцева И. Г. Почвы на древней коре выветривания. М.: Изд-во МГУ, 1975.
218. Полак Л. С., Михайлов А. С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983.
219. Польшов Б. Б. Учение о ландшафтах // Он же. Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956.

220. *Польнов Б. Б.* Кора выветривания // *Он же.* Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
221. *Понизовский А. А., Пинский Д. Л., Воробьева Л. А.* Химические процессы и равновесия в почвах. М.: МГУ, 1986.
222. *Пономарева В. В.* О реакциях взаимодействия фульвокислот с гидроокисями оснований // *Почвоведение.* 1949. № 11.
223. *Пономарева В. В.* Теория подзолообразовательного процесса. М.: Наука, 1964.
224. *Пономарева В. В.* Современные процессы миграции-аккумуляции химических элементов в профиле подзолистых почв. (Лизиметрические наблюдения) // *Почвы Карелии и пути повышения их плодородия.* Петрозаводск, 1971.
225. *Преображенский В. С., Александрова Т. Д., Куприянова Т. П.* Основы ландшафтного анализа. М.: Наука, 1988.
226. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960.
227. *Природа моделей и модели природы.* М.: Мысль, 1986.
228. *Прохоров В. М., Громова Е. А.* Влияние pH и концентрации солей на сорбцию Zn почвами // *Почвоведение.* 1971. № 4.
229. *Пузаченко Ю. Г., Мошкин А. В.* Информационно-логический анализ в медико-географических исследованиях // *Итоги науки. Сер. География.* М.: Наука, 1969. Вып. 3.
230. *Пузаченко Ю. Г., Скулкин В. С.* Структура растительности лесной зоны СССР // *Системный анализ.* М.: Наука, 1981.
231. *Разенкова Н. И.* Экспериментальные исследования форм нахождения редких элементов в зоне окисления. М.: Наука, 1967.
232. *Раппопорт А.* Математические аспекты абстрактного анализа систем // *Исследование по общей теории систем.* М.: Прогресс, 1969.
233. *Ремезов Н. П., Быкова Л. Н., Смирнова К. М.* Потребление и круговорот азота и зольных элементов в лесах европейской части СССР. М.: Изд-во МГУ, 1959.
234. *Решетников С. И.* Формы соединений меди в загрязненных и фоновых дерново-подзолистых почвах // *Биологические науки.* 1990. № 4.
235. *Роде А. А.* Система методов исследования в почвоведении. М.: Наука, СО АН СССР, 1971.
236. *Родин Л. Е., Базилевич Н. И.* Динамика органического вещества и биологический круговорот в основных типах растительности. М.-Л.: Наука, 1965.
237. *Розанов Б. Г.* Генетическая морфология почв. М.: МГУ, 1975.

238. *Розанов Б. Г.* Основы учения об окружающей среде. М.: МГУ, 1984.
239. *Ромашкевич А. И., Карманова Л. А.* Опыт изучения водного, теплового режимов, ОВП и вымывания веществ в красноземах // Почвоведение. 1971. № 2.
240. *Рудакова Т. А., Воробьева Л. А., Новых Л. Л.* Методические указания по расчету диаграмм растворимости труднорастворимых соединений. М.: Изд-во МГУ, 1986.
241. *Савич В. И.* Термодинамика, трансформация ионов в почвах // Итоги науки и техники. Почвоведение и агрохимия. М.: Изд-во МГУ, 1986.
242. *Савич В. И., Трубицина Е. В.* Фракционный состав соединений Fe, Mn в почвах, определенный на основе конкурирующего комплексообразования. Современные процессы почвообразования и их регулирование в условия интенсивных систем земледелия. М.: ТСХА, 1985.
243. *Садовникова Л. К., Зырин Н. Г.* Показатели загрязнения почв тяжелыми металлами и неметаллами в почвенно-геохимическом мониторинге // Почвоведение. 1985. № 10.
244. *Садовский В. Н., Юдин Э. Г.* Задачи, методы и приложения общей теории систем // Исследования по общей теории систем. М.: Прогресс, 1969.
245. *Саэт Ю. В., Несвижская Н. И.* Геохимические ореолы в неозювиальных ландшафтах // Геохимия ландшафтов. Теория миграции элементов в природных ландшафтах. М.: Изд-во МГУ, 1975.
246. *Самойлова Е. М.* О понятии «элементарный почвообразовательный процесс» // Вестник МГУ. Сер. Почвоведение. 1985. № 3.
247. *Сердобольский И. П., Синягина И. И.* Щелочно-кислотные условия образования растворимых органических соединений марганца // Почвоведение. 1953. № 8.
248. *Сердюкова А. В., Зырин Н. Г.* Свинец в почвах и растениях техногенного ландшафта // Труды Почв. института им. В. В. Докучаева. Химия почв. Микроэлементы и современные методы их изучения. М., 1985.
249. *Сердюченко Д. П.* Минералы бора и титана в некоторых осадочнометаморфических фациях // Труды Геол. ин-та АН СССР. 1956. Вып. 5.
250. *Симонов В. Д.* Микроэлементы (B, Mn, Cu, Zn, V, Cr, Ni) в почвах Западной Грузии. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук, М.: МГУ, 1971.

251. Синкевич З. А., Стрижова Г. П. Содержание микроэлементов в гранулометрических фракциях черноземов и серых лесных почвах // Тез. докл. на IV межвуз. совещ. по микроэлементам. Петрозаводск, 1965.
252. Скрынникова И. Н. Почвенные растворы южной части лесной зоны и их роль в современном процессе почвообразования. Современные почвенные процессы в лесной зоне. М.: Наука, 1959.
253. Смирнова К. М., Глебова Г. И., Королева Л. И. Динамика современных почвенных процессов под хвойными широколиственными лесами южной тайги. Исследования в области генезиса почв. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
254. Снакин В. В. Анализ состава водной фазы почв. М.: Наука, 1989.
255. Снытко В. Г. Геохимические исследования метаболизма в геосистемах. Новосибирск: Наука, 1978.
256. Соколов И. А., Таргульян В. О взаимодействии почвы и среды: почва—момент, почва—память. Изучение и освоение природной среды. М.: Наука, 1976.
257. Соколов И. А., Таргульян В. О. Взаимодействие почвы и среды: рефлекторность и сенсорность почв // Вопросы географии. 1977. Т. 104.
258. Соколова Т. А. Глинистые минералы в почвах гумидных областей СССР. М.: Наука, 1985.
259. Соколова Т. А., Мотузова Г. В., Малинина М. С., Обуховская Т. Д. Химические основы буферности почв. М.: Изд-во МГУ, 1991.
260. Солнцев В. Н. Системная организация ландшафтов. М.: Мысль, 1981.
261. Солнцева Н. П. Геохимическая устойчивость природных систем к техногенным нагрузкам (принципы и методы изучения, критерии, прогнозы). Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М.: Наука, 1982.
262. Сочава В. Б. Учение о геосистемах. Новосибирск: Наука, 1975.
263. Спозито Г. Л. Термодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеоиздат, 1984.
264. Страхов М. Н. Основы теории литогенеза: В 2-х т. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
265. Стрижова Г. П., Грати В. П. Уровень содержания микроэлементов в лизиметрических растворах лесных почв Молдавии. Применение лизиметрических методов в почвоведении, агрохимии, ландшафтоведении. Кишинев, 1972.

266. Сукачев В. Н. Основы теории биогеоценологии. Юбилейный сборник, посвященный 30-летию ВОВ. М., 1947.
267. Сукачев В. Н. Структура биогеоценозов и их динамика // Структура и формы материи. М., 1967.
268. Таргульян В. О., Фокин А. Д., Соколова Т. А. Экспериментальные исследования педогенеза: возможности, ограничения, перспективы // Почвоведение. 1989. № 1.
269. Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
270. Томпсон Л. М., Трой Ф. Р. Почвы и их плодородие. М.: Колос, 1982.
271. Трифонова Л. Ф. Содержание Cu, Co, Mn в некоторых почвах Новгородской области и их илистой фракции. Дерново-подзолистые почвы. М.: Изд-во МГУ, 1967.
272. Троицкий Е. П. Обмен минеральных элементов между почвой и растительностью // Проблемы советского почвоведения. 1949. № 13.
273. Троицкий Е. П. Основные проблемы учения о микроэлементах в системе почва-растение // Вестник МГУ. Сер. Биология. № 5. 1960.
274. Трофимов С. С., Титлянова А. А., Клевенская И. Л. Системный подход к изучению процесса почвообразования в техногенных ландшафтах // Почвообразование в техногенных ландшафтах. Новосибирск: Наука, 1979.
275. Тюрюканов А. Н. Ландшафтно-геохимические барьеры и их роль в миграции химических элементов в географической оболочке Земли // Изв. Всесоюзного географического об-ва. 1964. № 4.
276. Тюхтин В. С. О подходах к построению общей теории систем // Системный анализ и научное знание. М.: Наука, 1978.
277. Урманцев Ю. А. Начало общей теории систем // Системный анализ и научное знание. М.: Наука, 1978.
278. Учватов В. П., Глазовский Н. Ф. Некоторые особенности геохимического режима лесных экосистем. Взаимодействие между лесными экосистемами и загрязнителями. Таллин, 1982.
279. Фарук Гуинди Мавад. Сорбция цинка и марганца минералами и почвами. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук, М.: МГУ, 1975.
280. Ферсман А. Е. Геохимия. М.: Наука, 1955.
281. Фокин А. Д. Исследование процессов трансформации, взаимодействия и переноса органических веществ, железа и фосфора в подзолистой почве. Автореф. дисс. ... д-ра биол. наук, М.: МГУ, 1975.

282. *Фокин А. Д.* Эмпирический подход к прогнозу перемещения токсикантов в почвах // Труды ИЭМ. М.: Вып. 12/98; Л.: Гидрометеоиздат, 1982.
283. *Фокин А. Д., Карпунин А. И.* Исследование качественной неоднородности фульвокислотных фракций железогумусовых соединений. Метод изотопных индикаторов в научных исследованиях и в промышленном производстве. М.: Атомиздат, 1971.
284. *Фортескью Дж.* Геохимия окружающей среды. М.: Прогресс, 1985.
285. *Фридланд В. М.* Элементарные почвенные ареалы как исходные единицы почвенно-географической таксономии. Закономерности пространственного варьирования почв и информационно статистические методы их изучения. М.: Наука, 1970.
286. *Фридланд В. М.* Влияние степени выветрелости почвообразующих пород на процессы формирования почв в различных биоклиматических зонах // Почвоведение. 1970. № 12.
287. *Фридланд В. М.* Структура почвенного покрова. М.: Наука, 1972.
288. *Хардер Г.* Геохимия бора. М.: Изд-во иностр. лит., 1965.
289. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. (под редакцией *Зырина Н. Г., Садовниковой Л. К.*). М.: МГУ, 1975.
290. *Чепмен У. Д.* О критериях для диагностики условий питания цитрусовых. Анализ растений и проблемы удобрений. М.: Мир, 1964.
291. *Чернов В. А.* Математическая зависимость между содержанием в почве микроэлементов, обменных катионов, илистых частиц. Микроэлементы в почвах Ярославской области. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
292. *Чудаева В. А.* О формах миграции тяжелых металлов в речных водах Восточного Сихотэ-Алиня // Сихотэ-Алинский биосферный район. Владивосток, 1981.
293. *Чухров В. А., Звягин Б. Б.* О медистых галлуазитах // Изв. АН СССР. Сер. Геология. 1970. № 5.
294. *Шведас А.* Изучение факторов, определяющих содержание и подвижность меди в почвах Латвийской ССР // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Киев, 1963.
295. *Шелепова О. В.* Состояние фтора в почвах и поступление в растения при использовании фосфорных удобрений и фосфогипса. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук, М.: Изд-во МГУ, 1987.
296. *Школьник М. Я.* Значение микроэлементов в жизни растений и в земледелии. М.: Изд-во АН СССР, 1950.
297. *Шоу Д. М.* Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л.: Недра, 1969.

298. *Щербина В. В.* Геохимия. М.: Изд. АН СССР, 1939.
299. *Эшби У. Р.* Общая теория систем как новая научная дисциплина. Исследования по общей теории систем. М.: Прогресс, 1969.
300. *Якушевская И. В.* Микроэлементы в природных ландшафтах. М.: Изд-во МГУ, 1973.
301. *Ярилова Е. А.* Исследование в области миграции марганца в почвах // Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. М.-Л., 1940. Т. 24.
302. *Andren A. W., Harriss R. C.* Observation on the associated between mercury and organic matter dissolved in natural waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1975. V. 39. № 9.
303. *Beckett P. H. T., White R.* Studies on the phosphate potentials of soil // *Plant and soil.* 1964. V. 21. № 13.
304. *Berrow M. L., Mitchell R. L.* Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons // *Trans Roy. Soc. Edinburgh. Earth Sci.* 1980. V. 71. № 2.
305. *Bingham F. T., Page A. L.* Retention of Cu and Zn by montmorillonite // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1964. V. 28. № 3.
306. *Boyd G. E., Schubert J. A., Adamson A. W.* The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites // *Ion exchange equilibria. J. Amer. Chem. Soc.* 1947. V. 69. № 7.
307. *Bowen H.* Trace Elements in Biochemistry. N. Y. Acad. P., 1966.
308. *Bowen H.* Environmental chemistry of the elements. L., 1979.
309. *Bresnahan W. T., Grant C. L., Weber I.* Stability constants for the complexation of Cu (II) ions with water and soil fulvic acids, measured by an ion selective electrodes // *Anal. Chem.* 1978. V. 50. № 12.
310. *Carcia-Miragaya J. Page A. L.* Sorption of trace quantities of Cd by soil with different chemical and mineralogical composition // *Water, Air and Soil Pollut.* 1978. V. 9. № 3.
311. *Cavallaro N., McBride M. B.* Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1978. V. 42. № 4.
312. *De Mumbrum L. E., Jackson M. L.* Copper and Zn exchange from dilute neutral solutions by soil colloidal electrolytes // *Soil Sci.* 1956. V. 81. № 5.
313. *De Mumbrum L. E., Jackson M. L.* Infrared adsorption evidence exchange reaction mechanism of Cu and Zn with layer silicate clays and peat // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1956. V. 20. № 3.
314. *Elgaboly M. M.* Mechanism of Zn fixation by colloidal clays and related materials // *Soil Sci.* 1950. V. 69. № 3.
315. *Goldich S. S.* A study in rock weathering // *J. Geol.* 1938. V. 46.

316. *Graham E. R., Killion D. D.* Soil colloids as a factor in the uptake of Co, Cs, Sr by plants // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1962. V. 26. № 6.
317. *Grimme H.* Die Fraktionierte Extraktion von Kupfer aus Boden // Zeitschrift für Pflanz- und Bodenkunde. 1967. Bd. 113. H. 3.
318. *Grimme H.* Kupferverteilung in Parabraunerdeprofilen aus Boden // Zeitschrift für Pflanz und bodenkunde. 1967. Bd. 116. H. 43.
319. *Harder H.* Beitrag zur Geochemie des Bors. 1–3. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse Göttingen, 1959.
320. *Haydemann A.* Adsorption from very weak copper solution on pure clay minerals // Geochim. Cosmoch. Acta. 1959. V. 16. № 4.
321. *Jackson J.* Weathering of primary minerals in soils // Trans. 9-th Intern. Cong. Soil Sci. 1968. № 4.
322. *Lindsay W. L.* Chemical equilibria in soils. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1980.
323. *Mantoura R. F. C., Riley J. P.* The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds // Anal. Chem. Acta. 1975. V. 78. № 1.
324. *Mitchell R. L.* Trace elements. Chemistry of the soil. N. Y., 1955.
325. *Oertel A. C.* Relation between trace element concentrations in soil and parent material // J. Soil Sci. 1961. V. 12. № 1.
326. *Philipson T.* Boron in plant and soil // Acta agr. Scand. 1953. № 2.
327. *Quirk J. P., Posner A. M.* Trace element adsorption by soil minerals. Trace elements on soil-plant-animal system. N. Y., 1975.
328. *Randhawa N. S., Broadben F. E.* Soil organic matter metal-complexes stability constants of Zn-humic acid complexes at different pH values // Soil Sci. 1965. V. 99. № 6.
329. *Schachtschabel P.* Die Bestimmung des Manganversorgungsgrades der Boden // Rapp. 6-e Corg. internat. Sci. Soil. Paris, 1956.
330. *Schnitzer M., Skinner S. M.* Organometallic interactions in soils. 3. Properties of Fe and Al organic matter complexes prepared in the laboratory and extracted from a soil // Soil Sci. 1964. V. 98. № 3.
331. *Schnitzer M., Skinner S. M.* Organometallic interactions in soils. 4. Carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and metal retention // Soil Sci. 1965. V. 99. № 4.
332. *Schnitzer M., Skinner S. M.* Organometallic interactions in soils. 5. Stability constants of Cu, Fe, Zn-fulvic acid complexes // Soil Sci. 1966. V. 102. № 6.

333. *Stevenson F. G.* Nature of divalent transition metal complexes of humic as revealed by a modified potentiometric titration method // *Soil Sci.* 1977. V. 123. № 1.
334. *Takamatsu T., Yoshida R.* Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes // *Soil Sci.* V. 6. 1978.
335. *Tan K. H., King L. D., Morris H. D.* Complex reactions of Zn with organic matter extracted from sewage sludge // *Soil Sci. Amer. Proc.* 1971. V. 35.
336. *Tiller K. G.* The geochemistry of basaltic materials and associated soils of south-eastern Australia // *Soil Sci.* 1958. V. 9. № 2.
337. *Tischall J. R., Brezonic P. L.* Characterization of organic nitrogen in natural waters: its molecular size, protein content and interactions with heavy metals // *Limnol. Oceanogr.* 1980. V. 25. № 3.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Соединения химических элементов в почвах — сложная природная система	7
1.1. Системные представления о природных объектах	7
1.2. Системная организация почвы	14
Глава 2. Элементарная система соединений микроэлементов в почве	19
2.1. Структура и функционирование элементарной системы соединений микроэлементов в почве	19
2.1.1. Прочносвязанные соединения микроэлементов в почве	19
2.1.2. Соединения микроэлементов почвенного раствора	42
2.1.3. Подвижные соединения микроэлементов в составе твердых фаз почвы	56
2.2. Буферные свойства системы соединений химических элементов почвенного горизонта	74
Глава 3. Влияние внутрипрофильной миграции веществ на систему соединений микроэлементов почвенного профиля	93
3.1. Структура и функционирование системы соединений микроэлементов почвенного профиля	93
3.2. Устойчивость системы соединений микроэлементов почвенного профиля	99
Глава 4. Влияние трансформации и перераспределения веществ в ландшафте на формирование системы почвенных соединений микроэлементов	103
4.1. Структура и функционирование системы соединений микроэлементов почвы как компонента биогеоценоза, ландшафта	103
4.2. Устойчивость системы соединений микроэлементов почвы как компонента биогеоценоза, ландшафта	110
Глава 5. Почвенная элементарная система соединений химических элементов — основа устойчивости почв к внешнему химическому воздействию	117

Глава 6. Анализ соединений микроэлементов в почвах в целях мониторинга	124
6.1. Основы системного подхода к почвенно-химическому экологическому мониторингу	124
6.2. Контролируемые показатели почвенно-химического мониторинга	128
6.3. Контроль за состоянием микроэлементов природных и антропогенных экосистем	131
6.3.1. Анализ соединений микроэлементов в почвах в целях фонового мониторинга	131
6.3.2. Изменения состояния тяжелых металлов в техногенных почвах	136
6.3.3. Соединения микроэлементов в почвах агроценозов .	137
6.3.4. Анализ соединений ртути в системе почва – вода . . .	140
Литература	143