

Органические вещества почвы.

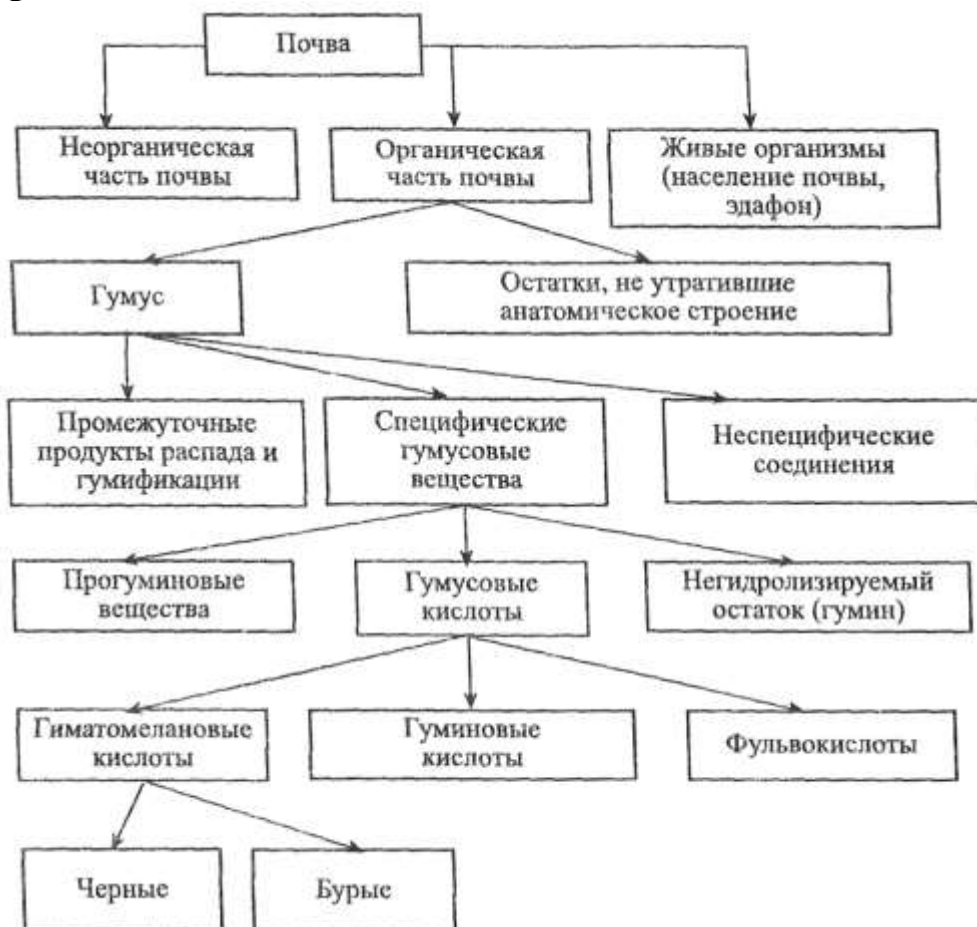


Рис. 3.3. Классификация органических веществ почвы (по Д. С. Орлову).

На долю органических веществ приходится, как уже отмечалось выше, 5-95% общей массы твердой фазы почв. Их количественный и качественный состав определяет практически все агрономически ценные свойства почв. Набор различных органических соединений, входящих в состав почв, очень велик, их содержание в почвах меняется в широких пределах — от нескольких процентов до следовых количеств — и определяется в основном процессами почвообразования.

Классификация органических веществ почвы

В настоящее время органическим веществом почвы называют всю совокупность органических соединений, присутствующих в почве, за исключением веществ, которые входят в состав живых организмов (рис. 3.3).

Все органические вещества по своему происхождению, характеру и функциям делятся на две группы: органические остатки и гумус. Первую из них составляют остатки животных и растений, не утратившие исходного анатомического строения; в почвенных горизонтах Аi-C это, в основном, остатки корневой системы растений.

Гумус — часть органического вещества почвы, представленная совокупностью специфических и неспецифических органических веществ почвы, за исключением соединений, входящих в состав живых организмов и их остатков. Следовательно, гумус составляют индивидуальные органические соединения, а также органические соединения, находящиеся в форме органоминеральных образований. В составе гумуса выделяют три группы соединений: специфические гумусовые вещества, неспецифические органические соединения и промежуточные продукты распада и гумификации. Третья группа включает

в себя продукты частичного разложения органических остатков, которые по сумме признаков еще не могут быть отнесены к специфическим гумусовым веществам, но уже не являются веществами, характерными для живых организмов. Специфические вещества и неспецифические гумусовые соединения образуются в результате протекания процессов образования почв. Поэтому их содержание и состав полностью определяются условиями почвообразования.

Неспецифические гумусовые соединения синтезируются в живых организмах и поступают в почву в составе растительных и животных остатков. Специфические гумусовые вещества образуются непосредственно в почве в результате протекания процессов гумификации. Среди них выделяют прогуминовые вещества, гумусовые кислоты и гумин.

Гумин, или негидролизуемый остаток, — это та часть органического вещества почвы, которая не растворима в кислотах, щелочах и органических растворителях.

Прогуминовые вещества сходны с промежуточными продуктами распада органических остатков. Их присутствие обнаруживается при детальном фракционировании выделенных из почвы препаратов.

Гумусовые кислоты — класс высокомолекулярных азотсодержащих оксикислот с ароматическим ядром, входящим в состав гумуса и образующихся в процессе гумификации. На основании различной растворимости в воде, кислотах, щелочах и спирте гумусовые Кислоты подразделяют на гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты.

Гуминовые кислоты — группа темно-окрашенных гумусовых кислот, растворимых в щелочах и не растворимых в кислотах.

Гиматомелановые кислоты — группа гумусовых кислот, растворимых в этаноле.

Фульвокислоты — группа гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах.

Обычно при проведении анализов гумусовые кислоты экстрагируют из почвы растворами щелочей (0,1-0,5 н. NaOH). При подкислении щелочной вытяжки до pH (1-2) гумусовые и гиматомелановые кислоты выпадают в осадок. В растворе остаются только фульвокислоты. При обработке образовавшегося осадка этанолом гиматомелановые кислоты переходят в спиртовой раствор, окрашивая его в вишнево-красный цвет.

Группу гуминовых кислот разделяют на две подгруппы: черные (серые) и бурые гуминовые кислоты. Гуминовые кислоты, обогащенные углеродом (преимущественно в черноземных почвах), в отечественной литературе называют черными, а в зарубежной — серыми. Черные и бурые гуминовые кислоты могут быть разделены методом высаливания: при обработке 2 н. раствором NaCl черные гуминовые кислоты коагулируют и выпадают в осадок.

Неспецифические органические соединения в почвах.

Основное количество неспецифических органических веществ поступает в почву с растительным опадом и остатками корневой системы растений.

Химический состав остатков живых организмов в различных экосистемах имеет общие черты, хотя количественное содержание отдельных компонентов изменяется в широких пределах. Среди неспецифических органических веществ, поступающих в почву с остатками растительного происхождения, преобладают углеводы, лигнин, белки и липиды (табл. 3.6).

Таблица 3.6.

Среднее содержание основных органических компонентов г_жв остатках некоторых растений, %(мас.) на сухое беззольное вещество.

Растения	Зола	Углеводы	Лигнин	Белки	Липиды
----------	------	----------	--------	-------	--------

Водоросли	20-30	55-70	0	10-15	1-3
Лишайники	2-6	65-90	8-10	3-5	1-3
Мхи	3-10	45-85	—	5-10	5-10
Папоротнико- образные	6-7	40-60	20-30	4-5	2-10
Хвойные:					
древесина	0,1-1	60-75	25-30	0,5-1	2-12
хвоя	2-5	30-40	20-30	3-8	5-20
Лиственные:					
древесина	0,1-1	60-80	20-25	0,5-1	5-15
листья	3-8	25-45	20-30	4-10	5-15
Многолетние травы:					
злаки	5-10	50-75	15-25	5-12	2-10
бобовые	5-10	40-35	15-20	10 20	2-10

Углеводы. Общее содержание углеводов в почвах колеблется от 5-7 до 25-30% от общего количества органических веществ, но их преобладающая часть находится в связанной форме. Углеводы входят в состав гумусовых кислот и гумина.

Свободные углеводы (не связанные с гумусовыми кислотами) активно участвуют в химических превращениях. Они образуют комплексные соединения с ионами тяжелых металлов, вступают во взаимодействие с глинистыми минералами или подвергаются процессам минерализации.

В почвах встречаются представители всех классов углеводов: моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Последние составляют главную массу углеводов во всех органических остатках и наиболее устойчивы в почвах. Среди важнейших полисахаридов, встречающихся в почвах, следует назвать целлюлозу, крахмал, хитин.

Лигнин. В общей массе органических соединений, поступающих в почву, доля лигнина составляет 15-30%. Лигнин — один из наиболее устойчивых к разложению компонентов растительных тканей. Его углеродный скелет сходен со скелетом ароматических продуктов деструкции гумусовых кислот, поэтому многие исследователи относят его к основным гумусообразователям. В основе строения макромолекулы лигнина лежит фенилпропановое звено (рис. 3.4).

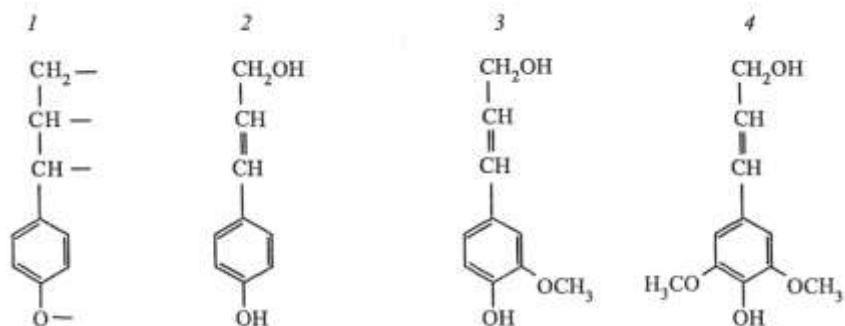


Рис. 3.4. Структурные ядра молекул: 1 — ФЕНИЛПРОПАНОВОЕ ЗВЕНО; 2—N-КУМАРОВЫЙ СПИРТ; 3 — КОНИФЕРИЛОВЫЙ СПИРТ; 4—СИНАПОВЫЙ СПИРТ

В качестве заместителей в ароматическом кольце могут быть атомы и группы: -H, -OCH₃, - в пропановой цепочке -OH, -O-, =C=O и др. Соотношение структурных единиц в лигнинах различного происхождения неодинаково. В древесине хвойных растений преобладают кониферилловые структуры, в лиственных — синаповые (сиреневые), в травянистых растениях — п-кумаровые.

Белки. Важнейшими неспецифическими азотсодержащими веществами, которые обнаруживаются в почвах в свободном состоянии, являются белки. Помимо них следует

назвать аминокислоты, аминсахара, нуклеиновые кислоты, хлорофилл, амины. Термин «свободное состояние» несколько условен, так же как и в отношении углеводов и других соединений. Он означает только тот факт, что то или иное соединение не входит в состав специфических гумусовых веществ. Большая часть таких «свободных» форм адсорбирована на поверхности глинистых минералов или образует нерастворимые соединения с минеральными компонентами почв.

Под влиянием ферментативной деятельности микроорганизмов белки расщепляются на менее сложные компоненты, легко гумифицируются и минерализуются.

Липиды. В группу липидов включают все вещества, извлекаемые из почвы органическими растворителями. Главными компонентами спирто-бензольного экстракта, извлекаемого из почв, обычно являются воск и смолы.

Доля липидов в составе органического вещества минеральных горизонтов почв колеблется от 2-14 до 10-12% от его общего содержания. В органогенных горизонтах Aq и торфах липиды накапливаются в значительно больших количествах (до 15-20%).

Накопление липидов в гумусовых горизонтах почв обычно антибатно степени гумификации и содержанию гуминовых кислот. В серых лесных, черноземных, каштановых почвах с высокой степенью гумификации органического вещества доля липидов минимальна (2-4%). В тундровых подзолистых и полупустынных почвах она повышается в 2-3 раза.

Специфические гумусовые вещества почв

Специфические гумусовые вещества появляются в почве в результате протекания процессов гумификации органических остатков. Под гумификацией понимают совокупность процессов превращения исходных органических веществ в гуминовые кислоты и фульвокислоты.

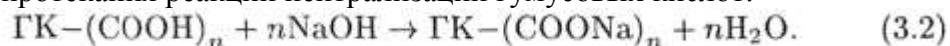
Гуминовые кислоты представляют собой более устойчивые соединения, чем органические соединения, попадающие в почву с растительными остатками. Поэтому неспецифические органические соединения почвы существуют относительно короткие промежутки времени, и непрерывная цепь превращений растительных остатков и продуктов их трансформации задерживается на стадии образования гуминовых кислот. Гуминовые кислоты подвергаются минерализации с образованием CO_2 и H_2O или образуют фрагменты, участвующие в синтезе новых молекул гумусовых кислот. Этот процесс протекает очень медленно, и время жизни гуминовых кислот составляет сотни и тысячи лет.

Гуминовые кислоты представляют собой группу веществ, извлекаемых из почвы щелочами в виде темно-окрашенного раствора (гуматов натрия, аммония или калия) и осаждаемых минеральными кислотами в виде аморфного осадка — геля.

Гуминовые кислоты имеют следующий элементный состав: 50-60% углерода, 2-6% водорода, 31-40% кислорода и 2-6% азота. Колебания в элементном составе гуминовых кислот объясняются тем, что они не являются химически индивидуальными кислотами определенного строения, а представляют собой группу высокомолекулярных соединений, сходных по составу и свойствам.

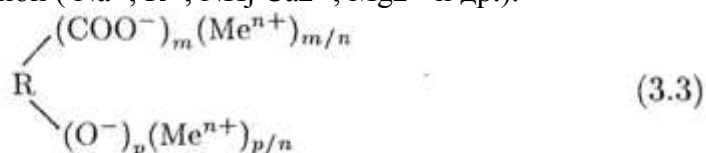
По данным гель-хроматографических исследований, нижний предел молекулярных масс гуминовых кислот определяется значениями 5000-6000 Дальтон (Д). Встречаются кислоты с молекулярной массой 400000-650000 Д. Однако основное количество гуминовых кислот имеет молекулярную массу 20 000-80 000 Д.

Гетерополярные, или простые, соли гумусовых кислот образуются в результате протекания реакций нейтрализации гумусовых кислот:



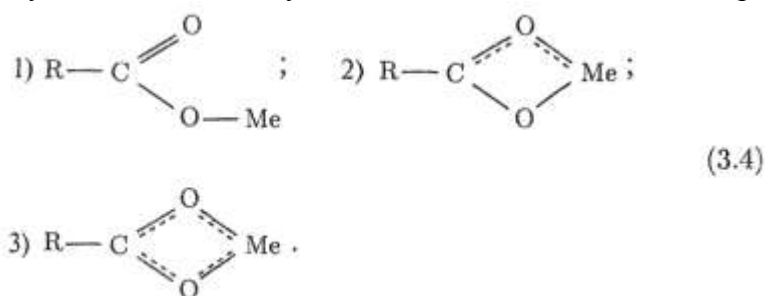
В зависимости от pH среды замещение протонов протекает как по карбоксильным, так и по фенольным OH-группам. Состав таких солей выражается, где Me^{n+} — соответствующий

катион (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.).



Гуматы щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде и встречаются только в некоторых солонцах и содовых солончаках. Гуматы кальция плохо растворимы в воде при любых встречающихся в почвах значениях pH и склонны к образованию на поверхности минеральных компонентов пленок, которые прочно удерживаются силами адгезии. Гуматы магния растворяются лучше, чем гуматы кальция. Они могут переходить в раствор и мигрировать в пределах почвенного профиля.

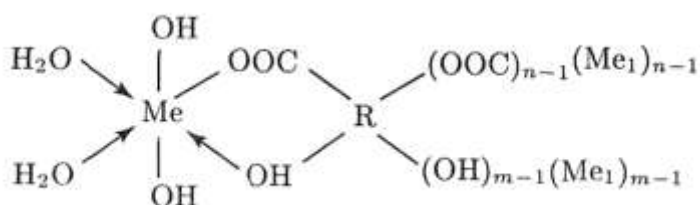
Индивидуальные гуматы или фульваты различных металлов редко встречаются в почве. Чаще формируются более сложные органо-минеральные производные, в которых катионы металлов входят в анионную часть молекулы. При этом карбоксильные группы гумусовых кислот могут связывать катионы металлов тремя различными способами:



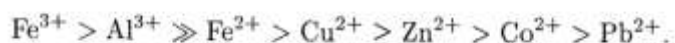
где Me — Al^{3+} , Fe^{3+} ; Me_n — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} .

Гумусовые кислоты склонны образовывать комплексные соединения со всеми переходными металлами, находящимися в почве в виде микроэлементов или поступающими с антропогенными выбросами.

В случае дополнительного вовлечения фенольных групп гумусовых кислот происходит образование хелатных комплексных соединений. Свободные карбоксильные и фенольные OH-группы комплексных солей металлов гумусовых кислот могут вступать в дальнейшее взаимодействие с катионами металлов с образованием комплексно-гетерополярных солей:



По способности образовывать соединения с гумусовыми веществами различные катионы можно расположить в ряд:

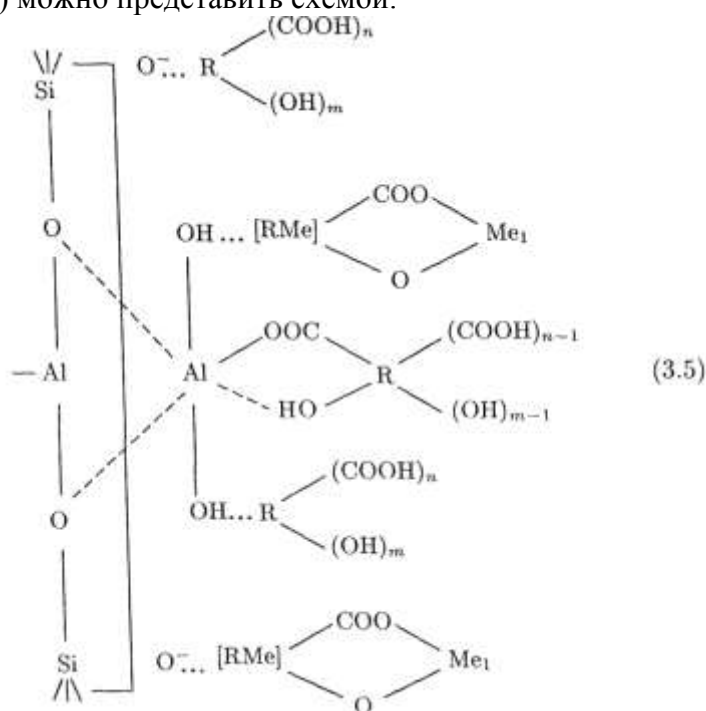


Положение металлов в этом ряду может меняться в зависимости от природы гумусовых кислот и pH среды.

Образование комплексных соединений и гетерополярных солей гумусовых кислот играет важную роль в процессах миграции и трансформации минеральных компонентов почвы. Эти процессы частично снижают опасность загрязнения почв, поскольку при достаточном количестве органических веществ в почве происходит связывание токсичных металлов.

Еще один вид органо-минеральных соединений, образующихся в почве в процессе

взаимодействия гумусовых веществ с кристаллическими или аморфными минералами почв, называют глино-гумусными, или сорбционными, комплексами. Глино-гумусные комплексы алюмосиликатных минералов (монтмориллонита, гидро- слюд, каолинита и др.) можно представить схемой:



где Me — катионы Al^{3+} , Fe^{3+} ; Me_x — Na^+ , K^+ , NH_4^+ и другие катионы.

Поглотительная способность почв.

Поглотительная способность почвы — это свойство поглощать (задерживать в себе) газы, жидкости, солевые растворы и твердые частицы. Различают пять видов поглотительной способности почв: механическую, физическую, химическую, биологическую и физико-химическую.

Механическая поглотительная способность — свойство задерживать взвешенные частицы в процессе фильтрации воды через почву. В результате процесса механического поглощения в пойменных и орошаемых почвах образуется наилок, происходит очистка сточных вод от грубых примесей на полях фильтрации при миграции по профилю глинистых и коллоидных частиц, образуется иллювиальный горизонт.

Физическая поглотительная способность — изменение концентрации растворенного вещества в слое раствора, пограничном с твердой фазой почвы, обусловленное действием физических сил. Почвенные коллоиды (твердые частицы размером менее 0,01 мкм) способны адсорбировать на своей поверхности анионы и катионы почвенного раствора и диполи воды. В почвах наиболее часто происходит увеличение концентрации растворенных компонентов в поверхностном слое. Однако возможно и уменьшение концентрации компонентов, например анионов, вблизи коллоидных частиц и увеличение их содержания в фильтрующемся растворе. В результате протекания этого процесса возможна потеря питательных компонентов почвы. Поэтому, например, удобрения, содержащие ионы NO_3^- , не рекомендуется вносить в почву задолго до посева и осенью.

Химическая поглотительная способность — образование нерастворимых или малорастворимых солей в почвенных растворах. Очень часто эта способность почв проявляется в карбонатном горизонте при образовании кальцита — $CaCO_3$. При внесении в почву фосфорных удобрений, например суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$ возможно образование нерастворимых солей железа $FePO_4$ или кальция $Ca_3(PO_4)_2$.

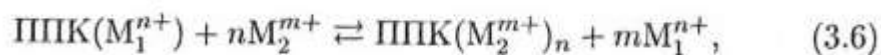
Биологическая поглотительная способность — поглощение различных веществ из почвенного раствора живыми организмами. Существенной особенностью этого процесса

является избирательное поглощение определенных, наиболее важных для жизнедеятельности организмов веществ. Благодаря этой избирательной биологической способности растений в верхних горизонтах почвы вместе с гумусом аккумулируются многие биогенные элементы.

Физико-химическая (или обменная) поглотительная способность— свойство почвы эквивалентно обменивать ионы почвенного раствора и твердой фазы почв. На поверхности частиц твердой фазы почв присутствуют активные центры, имеющие положительный или отрицательный заряд. Поэтому по характеру ионообменной способности почвы следует отнести к амфоболитам. Однако практически во всех видах почв количество активных центров, имеющих отрицательный заряд, значительно больше, чем заряженных положительно, поэтому для почв характерна преимущественно катионообменная способность.

3.7.1. Катионообменная способность почв.

Катионообменную способность почв относят к числу фундаментальных свойств почвы. Катионный обмен— это обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Реакцию обмена в общем виде можно представить следующим уравнением:



где M_1^{n+} и M_2^{m+} — обменные катионы; ППК — почвенно-поглощающий комплекс.

Почвенно-поглощающий комплекс — материальный носитель катионообменной способности почв. Это понятие объединяет совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой фазы почв, обладающих ионнообменной способностью. Катионы, которые входят в состав почвенно-поглощающего комплекса и могут быть замещены в процессе ионного обмена, называют обменными катионами. Наиболее часто в реакции обмена принимают участие катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} .

Одной из важнейших характеристик почвенно-поглощающего комплекса является емкость катионного обмена (ЕКО). В настоящее время различают стандартную, реальную и дифференциальную ЕКО.

Стандартная ЕКО — общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой при стандартных условиях и способных к об обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. При определении стандартной ЕКО почву насыщают ионами Ba^{2+} из буферного раствора с рН 6,5. После насыщения емкость определяют по количеству поглощенного почвой Ba^{2+} и выражают в смоль (p^+)/кг (сантимольях положительных зарядов в 1 кг почвы).

Реальную, или эффективную, ЕКО определяют при обработке почвы небуферными растворами солей. О реальной емкости катионного обмена можно судить по сумме обменных катионов.

Дифференциальную ЕКО характеризует приращение емкости катионного обмена с увеличением рН равновесного раствора: ДЕКО/ДрН. Для определения дифференциальной ЕКО почву насыщают катионами одного рода из буферных растворов с различными значениями рН (например, 6,5 и 8,2), а затем рассчитывают или общее приращение ЕКО, или ее приращение на единицу рН.

Влияние рН на ЕКО особенно заметно для органической части почв, поскольку в нейтральной и кислой средах в реакциях обмена будет участвовать только водород карбоксильных групп, а в щелочной среде становится подвижным и водород фенольных ОН-групп.

Величина ЕКО зависит от механического состава почв, преобладающей группы минералов и, в первую очередь, от содержания гумусовых веществ в почвенно-

поглощающем комплексе. Численное значение ЕКО меняется в широких пределах: от нуля (главным образом, для обломков кварца) до 500-900 смоль (р+)/кг (для гуминовых кислот). Поглощающая способность почв определяется илистой фракцией. Структурные элементы почв с размерами более 0,2-0,5 мм практически лишены способности к катионному обмену.

Обменные катионы почв.

Состав обменных катионов почв является одним из важнейших показателей, используемых при диагностике и классификации почв. Так, например, в зависимости от содержания катионов H^+ и Al^{3+} все почвы можно разделить на две группы: почвы, насыщенные основаниями (не содержат H^+ и Al^{3+}), и почвы, не насыщенные основаниями (содержат H^+ и Al^{3+}). Степень насыщения почв основаниями определяется по формуле:

$$V = \frac{S}{\text{ЕКО}} \cdot 100 (\%), \quad (3.7)$$

где V — степень насыщения почв основаниями в % от ЕКО; S — сумма концентраций обменных оснований (сумма концентраций катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+); ЕКО — стандартная емкость катионного обмена.

Почвы, не насыщенные основаниями, содержат некоторые количества обменных катионов H^+ и Al^{3+} , и для них всегда $S < \text{ЕКО}$. В [Эту группу почв входят подзолистые, дерново-подзолистые, болотные, серые и бурые лесные почвы, некоторые черноземы и почвы влажных субтропиков.

Насыщенные основаниями почвы — это преимущественно степные почвы (черноземы, каштановые, сероземы, бурые и серо-бурые (степные)), а также почвы различных зон, сформированные при участии жестких грунтовых вод или на карбонатных породах. Среди этой группы следует выделить почвы, содержащие в значительных количествах обменный катион Na^+ . К ним относятся солонцеватые почвы, солонцы, многие солончаки. Повышенное содержание обменного катиона натрия в солонцах, например, приводит к появлению таких отрицательных свойств почв, как высокая щелочность, плотная слеживаемость в сухом состоянии, сильная трещиноватость мощной почвенной корки, что вызывает разрыв корневой системы растений и гибель всходов; во влажном состоянии такие почвы отличаются плохими водно-физическими свойствами (вязкость, заплывание и липкость почвенной массы).

Существуют три основные возможности засоления почвенной толщи: путем капиллярного поднятия солей с влагой снизу; поверхностными водами; первичное засоление, обусловленное морским генезисом почвообразующей породы. Первые два пути связаны с ошибками в сельскохозяйственном использовании земель, которые приводят к нарушению сложившихся в естественных условиях соотношений обменных катионов. Наибольшее влияние на состав обменных катионов в почвах, используемых для сельского хозяйства, оказывает внесение минеральных удобрений, орошение и иссушение полей, поскольку эти агротехнические мероприятия способны вызвать изменение состава почвенных растворов.

Помимо состава почвенного раствора на количественный и качественный состав обменных катионов значительное влияние оказывает природа почвенно-поглощающего комплекса (ППК). Почвы обладают различной способностью селективно поглощать катионы одного рода в ущерб катионам другого рода. Коэффициент селективности катионного обмена K , количественно характеризующий это явление, может быть определен по формуле:

$$K = \frac{M_i a_i^{Z_i}}{M_j a_j^{Z_j}}, \quad (3.8)$$

где M_i и M_j — концентрации обменных катионов i -го и j -го видов в ППК; Z_i и Z_j — их заряды; a_i^* и a_j^* — активности соответствующих катионов в равновесном растворе.

Значение коэффициента селективности зависит от свойств катионов и химических особенностей компонентов ППК. В общем случае предпочтительнее связываются катионы с более высоким зарядом, а при равных зарядах — катионы с большей атомной массой.

Коэффициент селективности для пары обменных катионов, например Ca^{2+} - Na^+ , по данным различных авторов колеблется от 4 до 16. Однако, несмотря на способность почв преимущественно связывать катионы кальция, при орошении почв в них возможно накопление Na^+ . Это объясняется тем, что воды рек и водохранилищ, используемые для орошения в засушливых районах, содержат заметные количества натриевых солей. Доля Na^+ в составе растворенных солей по мере удаления по оросительным каналам от водохранилища постоянно повышается. При попадании в почву эти воды способны сместить установившееся равновесие в составе обменных катионов. Так, из табл. 3.8 видно, что при орошении почв сильно минерализованными водами уже через 5 лет доля катионов Na^+ в почвенно-поглощающем комплексе возросла более чем в два раза.

Таблица 3.8.

Влияние продолжительности орошения на состав обменных катионов для темно-каштановой почвы (по Болдыреву, 1980).

Продолжительность орошения*	Обменные катионы**, ммоль/100 г почвы		
	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Неорошаемые почвы	0,9	18,5	8,0
5 лет	2,2	15,0	9,9
10 лет	4,8	8,4	12,7

* Орошение сильно минерализованными водами, в которых содержание Na^{**} составляет 78% суммы всех катионов в воде.

**Для слоя почвы 0-20 см.

В качестве одной из характеристик природных и сточных вод, применяемых для орошения, принято использовать показатель адсорбируемости натрия (в англоязычном варианте — sodium adsorption ratio — SAR), который позволяет оценить опасность засоления и осолонцевания почв:

$$\text{SAR} = 1,41 \frac{[\text{Na}^+]}{([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])^{1/2}}, \quad (3.9)$$

где $[\text{Na}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ — концентрации соответствующих катионов в воде (мг-экв./л).

Оценка опасности засоления и осолонцевания почв носит пока эмпирический характер и зависит от общей минерализации воды и величины SAR (табл. 3.9).

Таблица 3.9.

Оценка качества воды по опасности засоления и осолонцевания почв (по Ричардсу)

Общая минерализация воды, г/л	Опасность засоления почв	Опасность осолонцевания почв (уровни SAR)			
		низкая	средняя	высокая	очень высокая
< 1	Низкая	8–10	15–18	22–26	> 26
1–2	Средняя	6–8	12–15	18–22	> 22
2–3	Высокая	4–6	9–12	14–18	> 18
> 3	Очень высокая	2–4	6–9	11–14	> 14

Актуальные кислотность и щелочность характеризуются концентрацией ионов водорода и гидроксила в почвенном растворе.

Степень кислотности и щелочности почвенных растворов, вытяжек и суспензий оценивают величиной рН. Количественно кислотность и щелочность определяют по содержанию титруемых, соответственно, щелочами (обычно NaOH) или кислотами (HCl) веществ, обладающих кислыми или щелочными свойствами.

На практике чаще измеряют рН водной вытяжки или водной суспензии, а не рН почвенных растворов. Кислотность почвенных растворов связана с присутствием в почвах свободных органических (главным образом гумусовых) и неорганических (преимущественно угольной) кислот и других органических и минеральных соединений, способных оказывать влияние на кислотно-основное равновесие в почвенных растворах. Среди таких органических компонентов почв следует назвать соединения, содержащие фенольные OH-группы, а среди минеральных компонентов — соединения, содержащие катионы Al^{3+} и Fe^{3+} , кислотные свойства которых соизмеримы с кислотными свойствами таких кислот, как угольная и уксусная.

В водных растворах, как известно, произведение констант основности и кислотности соответствующих кислотно-основных пар равно ионному произведению воды. Ионное произведение чистой воды меняется при атмосферном давлении от $0,1139 \cdot 10^{-14}$ ($0^\circ C$) до $9,614 \cdot 10^{-14}$ ($60^\circ C$), а около $25^\circ C$ имеет значение $1,008 \cdot 10^{-14}$. По-прежнему для почвенных растворов обычно принимают:

$$K_a K_b = 10^{-14}, \quad \text{или} \quad pK_a + pK_b = 14, \quad (3.10)$$

где K_a и K_b — константы кислотности и основности соответственно; pK_a и pK_b — отрицательные логарифмы соответствующих констант.

Для наиболее характерных сопряженных кислотно-основных пар, встречающихся в почве, кислотность и основность характеризуются следующими значениями pK_a и pK_b (по Л. А. Воробьевой):

pK_b		pK_a
0,2	$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$	13,8
1,6	$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$	12,4
3,7	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	10,3
4,6	$H_3SiO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 + OH^-$	9,4
4,9	$H_2BO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2BO_3 + OH^-$	9,1
6,8	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$	7,2
7,0	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$	7,0
7,6	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$	6,4

Щелочность и кислотность почв

По формам проявления кислотных и щелочных свойств почв принято различать актуальную и потенциальную кислотность и щелочность.

Сравнение значений констант основности соответствующих кислотно-основных пар показывает, что наиболее сильными основными свойствами в почвах обладают ионы S^{2-} , PO_4^{3-} и CO_3^{2-} .

Определенного вклада в щелочность следует ожидать и от ионов H_2SiO_4 и $H_2BO_3^-$. Однако в реальных условиях, поскольку вклад в формирование щелочности зависит не только от константы основности, но и от концентрации соответствующих ионов, в большинстве почв щелочность определяется присутствием карбонат-ионов. Рассмотренное ранее при анализе карбонатного равновесия в природных водах уравнение позволяет связать активность ионов водорода в растворе с равновесным значением парциального давления CO_2 над ним и произведением растворимости карбоната кальция, характеризующим твердую фазу карбонатной системы:

$$a_{H^+}^3 = \frac{P_{CO_2}^2 K_1^2 K_2 K_{\Gamma(CO_2)} \gamma_{Ca^{2+}}}{2K_{CaCO_3} \gamma_{HCO_3^-}}, \quad (3.11)$$

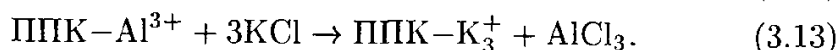
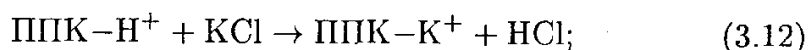
где a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе; P_{CO_2} — парциальное давление CO_2 ; K_1 и K_{Γ} — константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням соответственно; $K_2 (CO_2)$ — константа Генри для диоксида углерода; $\gamma_{Ca^{2+}}$ и $\gamma_{HCO_3^-}$ — коэффициенты активности соответствующих ионов; PK_{CaCO_3} — произведение растворимости карбоната кальция.

В случае, когда почвенные воды находятся в равновесии с атмосферным воздухом и кальцитом, pH раствора составит около 8,3. Присутствие магнезита $MgCO_3$ может увеличить pH до 10,0-11,0. В случае отсутствия карбонатов кальция и магния в почве и увеличения концентрации диоксида углерода в почвенном воздухе pH раствора снижается и при содержании CO_2 , равном 5-10%(об.), может упасть примерно до 4.

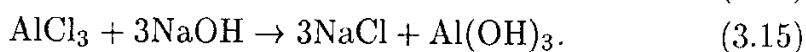
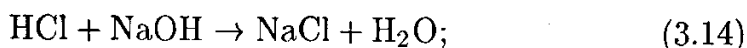
Потенциальные кислотность и щелочность почв проявляются в результате различных воздействий на почву. В настоящее время понятие потенциальной кислотности почв разработано значительно более подробно, чем понятие потенциальной щелочности, сведений о которой недостаточно.

Потенциальную кислотность почв принято определять при воздействии на почву растворов хлорида калия (обычно 1 н. раствор KCl) — обменная кислотность — или растворов гидролитически щелочной соли (обычно 1 н. раствор CH_3COONa) — гидролитическая кислотность.

Обменную кислотность оценивают по величине pH солевой вытяжки. Для количественного определения кислотности солевую вытяжку титруют раствором щелочи. В случае обработки почвы раствором KCl возможны следующие реакции обмена катионов почвенно-поглощающего комплекса:



В дальнейшем, при титровании солевой вытяжки раствором $NaOH$, в реакцию вступают HCl и $AlCl_3$:



Ионы Al выделенные из почвенно-поглощающего комплекса в раствор, оказывают влияние на степень кислотности, поскольку в водных фазах образуются ионы $Al(OH)_2$ и $Al(OH)_2^+$.

Процесс ионного обмена, протекающий при обработке почвы раствором CH_3COONa , можно представить уравнением:



Уксусная кислота, образующаяся в этом случае, как известно, значительно слабее, чем соляная, выделяющаяся при обработке почв растворами КС1. Поэтому процесс обмена по реакции (3.16) протекает более глубоко, чем по реакции (3.12), и величина гидролитической кислотности всегда выше, чем величина обменной кислотности. Значения рН водной вытяжки после обработки почвы 1 н. раствором CH_3COONa обычно находятся в интервале 6,2-7,5 в отличие от рН 3,0 -г 6,5, характерного для случая обработки почв раствором КС1. Интервал рН 6,2 -г 7,5 соответствует области минимальной растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$, поэтому, хотя Al^{3+} и оказывает влияние на величину гидролитической кислотности и участвует в обмене катионов, в водной вытяжке, полученной при обработке почв раствором CH_3COONa , соединений алюминия практически нет.

Изучение природы потенциальной кислотности почв, как отмечал в своих работах Д. С. Орлов, имеет не только важное теоретическое или познавательное значение, но от решения этого вопроса зависит и правильный выбор приемов борьбы с почвенной кислотностью.

Как показали экспериментальные исследования, для почв характерен самопроизвольный переход от насыщения катионами H^+ к насыщению Al^{3+} . Так, любые почвы тем или иным способом можно насытить катионами H^+ и перевести их в состояние, когда в составе обменных катионов будут преобладать катионы водорода, однако со временем в такой почве в составе обменных катионов появятся катионы Al^{3+} , количество которых постепенно будет увеличиваться.

Д. С. Орлов объясняет этот процесс на примере трансформации кристаллической решетки каолинита следующим образом: на сколе кристалла каолинита образуются избыточные отрицательные заряды, удерживающие обменные катионы. При обработке таких кристаллов растворами кислот происходит обмен катионов металлов на ионы H^+ . Однако, поскольку катионы H^+ имеют значительно меньшие размеры, чем катионы металлов, они способны мигрировать во внутренние слои решетки. В дальнейшем они способны вступать во взаимодействие с OH -группами и образовывать молекулы воды или новые OH -группы, соединяясь с атомами кислорода. В результате таких преобразований ион Al^{3+} , занимавший центральное место в алюмогидроксильном октаэдре, превращается в ион $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (или $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) и становится способным к ионному обмену с катионом другого металла. Часть кристаллической решетки алюмосиликата при этом разрушается. Такие циклы превращений «почва— $\text{Me} \rightarrow$ почва— $\text{H}^+ \rightarrow$ почва— $\text{Al}^{3+} \rightarrow$ почва— Me » могут повторяться из года в год, вызывая разрушение алюмосиликатной составляющей почв.