

ХИМИЯ ПОЧВ

Лекция №1

ВВЕДЕНИЕ

Почвы занимают одно из центральных мест при формировании экологической ситуации в биогеоценозах. Современная химия почв объясняет свойства различных почв, их согласованность с природными условиями. В краткой форме изложены главные пути и приемы охраны почв.

Химия почв — это раздел почвоведения, изучающий химические основы почвообразования и плодородия почв.

Основой для решения этих вопросов служит исследование состава, свойств почв и протекающих в почвах процессов на ионно-молекулярном и коллоидном уровнях. В то же время химия почв принимает участие в разработке многих нетрадиционных проблем, находящихся на стыке ряда наук: почвоведения, экологии, геологии, биогеохимии, органической и неорганической химии и др.

В современной химии почв можно выделить пять главных направлений:

- химия почвенной массы
- химия почвенных процессов
- химические основы почвенного плодородия
- аналитическая химия почв
- химическое загрязнение почв

К настоящему времени химия почв сложилась как самостоятельная комплексная дисциплина.

Основы генетического почвоведения, признанного во всем мире, были созданы русским ученым В.В. Докучаевым. В.В. Докучаев был почвоведом широкого профиля, он интересовался происхождением почв, их классификацией, географическим распространением, но немало внимания уделял вопросам химии почв [1, 2]. При характеристике почв он опирался на результаты химических анализов, в частности на методы анализа, предложенные Д.И. Менделеевым. В.В. Докучаев создал ряд оригинальных подходов для характеристики химического состояния почв. Он подразделил элементы по характеру их соединений в почвах, различая, например, соединения кремния, растворимые в горячем растворе едкого натра, извлекаемые 33%-ной HF, и остаток (кварцевый песок), нерастворимый в HF. В.В. Докучаев впервые проанализировал процесс гумификации (превращение органических остатков растений в почвенный гумус) как функцию биоклиматических условий, объяснив содержание и свойства гумуса различных почв температурными условиями, количеством осадков, уровнем проникновения в почву атмосферного воздуха. Им была создана первая карта изогумусных полос для почв черноземной полосы европейской России.

Несмотря на это, химия почв как отдельная дисциплина в конце XIX - начале XX века еще не существовала. Понадобилось еще около 30 лет исследований ученых всего мира, чтобы химия почв превратилась в стройное

учение, которое опирается на подробные знания химического и вещественного состава почв, на их кислотно-основные и ионообменные свойства, на представления о гуминовых веществах и развитии окислительно-восстановительных процессов.

ПРИРОДНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПОЧВ

Экологическая обстановка в природных зонах тесно связана с разнообразием почв на земном шаре. Только по американской классификации выделено более 100 больших групп почв. В советской классификации почв (1977 г.) на территории бывшего СССР выделено более 250 почвенных подтипов, которые, в свою очередь, подразделены на роды и виды. Это удивительное разнообразие почв выражено в особенностях их профильного строения, в химическом составе и свойствах, в сложении, плотности и других свойствах.

Строение почв характеризуют сочетанием генетических горизонтов. **Генетическими** называют те горизонты, которые образовались в результате общего почвообразовательного процесса, так что формирование каждого из присутствующих в почве горизонтов тесно связано (или даже обусловлено) формированием других горизонтов. Это проще всего проиллюстрировать на примере строения некоторых почв. Если заложить почвенный разрез (выкопать яму) с вертикальной передней стенкой, то на последней станет отчетливо видна последовательность генетических горизонтов.

В профиле чернозема (рис. 1) верхнюю часть занимает горизонт А - перегнойно-аккумулятивный; он имеет темно-серую окраску, содержит много гумуса, азота, фосфора. Аналогичные горизонты имеются во всех почвах, но обычно они значительно меньшей мощности, более светлые по окраске и содержат меньше гумуса. Такие качества позволили В.В. Докучаеву назвать чернозем царем русских почв. Ниже горизонта А располагается переходный горизонт В₁, затем горизонт ВС и неизменная порода - горизонт С. В подзолистых и дерново-подзолистых почвах горизонт А мал и обеднен элементами питания, под ним формируется горизонт Е, из которого нисходящими токами влаги вынесены Fe, Al, K, Mg и другие элементы, а накапливаются преимущественно оксиды кремния SiO₂. Многие элементы, особенно Fe, скапливаются в следующем горизонте В. Если горизонт Е называют элювиальным (от латинского *eluo* - вымывать), то горизонт В - иллювиальным (от латинского *illuo* - вмывать). Еще ниже могут быть горизонты с интенсивным развитием восстановительных процессов, их называют глеевыми и обозначают буквой G. Для солончака очень характерен плотный, столбчатый горизонт В, который обычно содержит много натрия и легко набухает при увлажнении.

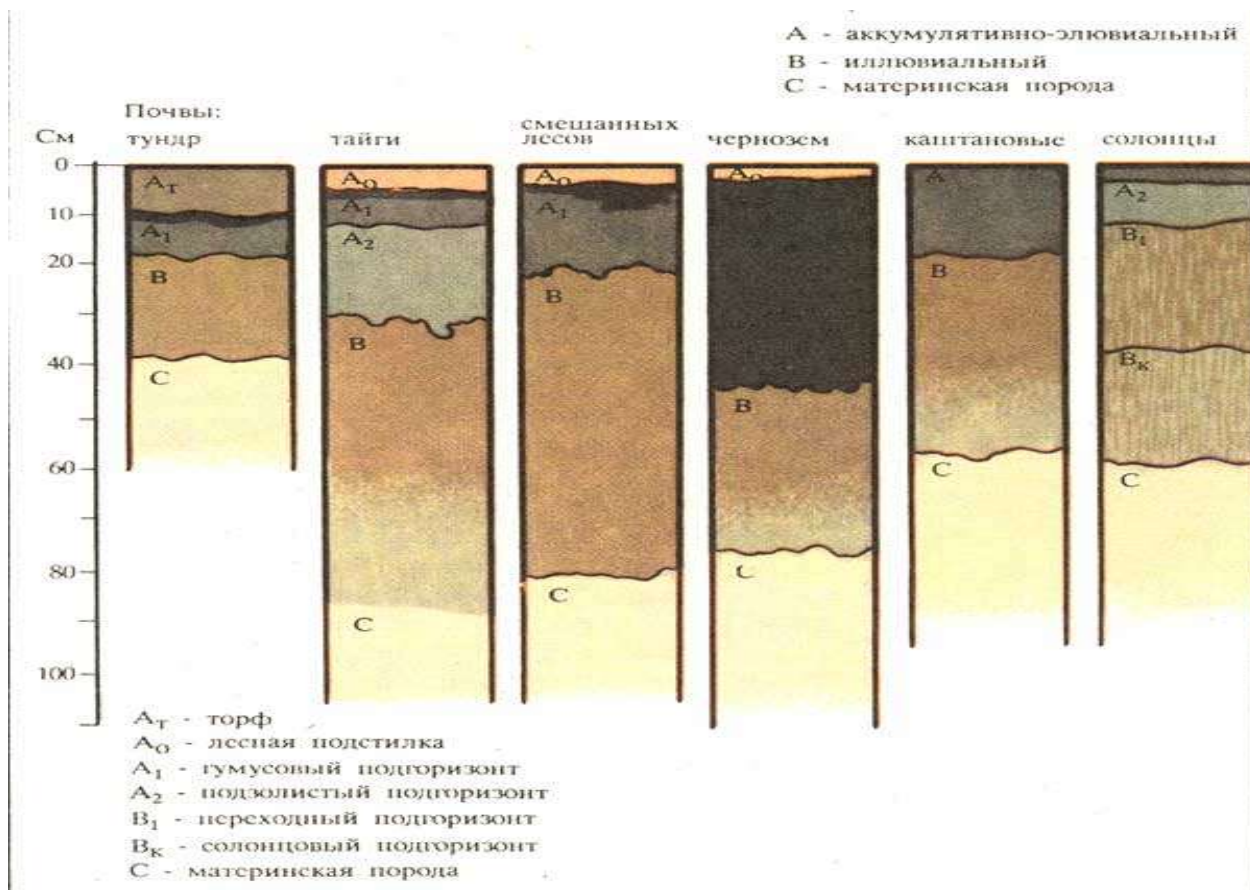


Рис. 1. Почвенные горизонты и их типы.

Количество генетических горизонтов велико, и этим обусловлено большое разнообразие почв. Первичными свойствами горизонтов являются химический состав и химические свойства: так, серая или темно-серая окраска вызвана присутствием гуминовых веществ; бурые, красноватые тона связаны с оксидами железа и т.п.

Сочетания горизонтов, их свойства, выраженность зависят от небольшого числа факторов почвообразования, к которым относятся климат, растительность, почвообразующие породы, рельеф и возраст почв. Сочетание факторов приводит к различным водно-воздушным, окислительно-восстановительным, кислотно-основным режимам почв, а в целом образуется хорошо организованная система, называемая почвенным профилем.

При сравнительно небольших дозах загрязняющих вещества почвы их перерабатывают, справляются с загрязнением, но если потоки загрязняющих веществ нарастают, то неизбежно наступает деградация почв, вплоть до полного разрушения и образования техногенных пустынь. Способность почв сопротивляться антропогенному изменению окружающей среды зависит от многих свойств и в первую очередь от их химического состава и многообразия слагающих почвы минеральных и органических веществ.

Лекция №2

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВ

Набор и количественное соотношение химических элементов в почве называют ее элементным составом. Любые почвы содержат не менее 92 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, а в случае химического загрязнения в почвах обнаруживаются и трансурановые элементы. Диапазон концентраций очень большой: от десятков и единиц массовых долей (в %), до 10 - 12% [3]. Часть элементов участвует в формировании почвенной массы, хотя они же необходимы и живым организмам, другая часть существенно не влияет на свойства почвенной массы, но зато играет важную физиологическую роль: некоторые элементы могут быть как стимуляторами физиологических и биохимических процессов, так и быть токсичными. Первая группа - это макроэлементы, вторая включает микро-, ультрамикро- и наноэлементы.

Химические элементы представлены в почвах большим набором их химических соединений. Разнообразие соединений любого из элементов обеспечивает сравнительную устойчивость химического состояния почв. Например, соединения фосфора представлены преимущественно ортофосфатами, но они могут находиться одновременно в виде различных соединений с кальцием, алюминием, железом, цинком, свинцом, марганцем. Разнообразие фосфатов представлено следующим, далеко не полным, перечнем их почвенных соединений: $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{H}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{PbAl}_3\text{H}(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2$, MnHPO_4 . Кроме того, значительная часть фосфора представлена органическими соединениями и конденсированными фосфатами.

Железо в почвах одновременно входит в кристаллические решетки алюмосиликатов, в гётит FeOOH , гематит Fe_2O_3 , в различные гидроксиды. По мере расхода наиболее растворимых соединений Fe^{3+} его концентрация поддерживается в почвенном растворе другими соединениями железа. Соединения кремния в почвенном растворе представлены ортокремниевой кислотой H_4SiO_4 или ее полимерными формами, а в твердых фазах одновременно сосуществуют аморфный и кристаллический диоксид кремния SiO_2 (кварц), минералы группы алюмосиликатов. В крупных песчаных фракциях почв преобладают каркасные алюмосиликаты, во фракции менее 1 мкм - слоистые алюмосиликаты, из них наиболее распространены монтмориллонит, каолинит и гидрослюды.

Особенно многочисленными в почвах являются соединения углерода. Практически всегда в почвенном воздухе есть диоксид углерода CO_2 , в почвенном растворе - угольная кислота, в степных и сухостепных почвах - CaCO_3 и Na_2CO_3 ; это только минеральные соединения. Полный набор соединений в органическом веществе до сих пор не известен, но в их число входят как низкомолекулярные соединения, начиная от метана CH_4 , аминокислот, простейших кислот жирного ряда, моносахаридов, и до

высокомолекулярных соединений, представленных целлюлозой, лигнином, полипептидами. Особое место занимают так называемые специфические для почв гуминовые вещества [4]. При характеристике почв наиболее информативны являются не отдельные индивидуальные соединения, а их группы, то есть совокупность соединений со сходным строением и свойствами. Такими группами могут быть моносахариды, аминокислоты (в почвах обнаруживают до 17 - 22 различных аминокислот), гуминовые кислоты, фульвокислоты. Вещества, входящие в одну группу, примерно одинаково участвуют в почвенно-химических реакциях. Группы органических соединений подразделяются на фракции по характеру связи с минеральными соединениями, могут быть, например, гуминовые кислоты свободные, связанные с Ca^{2+} , Fe^{3+} , алюмосиликатами и т.п.

Сложность состава почв, большой набор химических соединений обуславливают возможность одновременного протекания различных химических реакций и способность твердых фаз почв поддерживать сравнительно постоянным состав почвенного раствора, откуда растения непосредственно черпают химические элементы. Эту способность поддерживать постоянным состав почвенного раствора называют **буферностью почв**. В природной обстановке буферность почв выражается в том, что *при потреблении какого-либо элемента из почвенного раствора происходит частичное растворение твердых фаз и концентрация раствора восстанавливается*. Если в почвенный раствор извне попадают излишние количества каких-либо соединений, то твердые фазы почв связывают такие вещества, вновь поддерживая постоянство состава почвенного раствора. Это иллюстрируют возможные переходы ионов K^+ и трансформация калийсодержащих веществ в почве. Итак, действует общее правило: *буферность почв обусловлена большим набором одновременно протекающих химических реакций между почвенным раствором и твердыми частями почвы*. Химическое разнообразие делает почву устойчивой в изменяющихся условиях природной среды или при антропогенной деятельности.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

В почвах может происходить более 30 различных химических реакций и процессов. Часть из них имеет общий характер для всех почв, а часть присуща только отдельным почвенным типам.

Общие для большинства почв реакции следующие: осаждение-растворение, катионный обмен, комплексообразование, синтез и минерализация органических соединений, образование гуминовых веществ. Почвам северных влажных регионов свойственны накопление кислых продуктов, развитие восстановительных процессов (глееобразование); в сухих южных районах нередко происходит накопление солей, а реакция почв зависит от карбонатов кальция и регулируется карбонатно-кальциевым равновесием.

В почвах происходит большое количество биохимических и геохимических

процессов. Почвы характеризуются содержанием химических элементов, характерных для геологического развития данного региона. Под влиянием жизнедеятельности животных и растительных организмов эти химические элементы энергично перераспределяются. В результате почва представляет собой сложную, многофазную и многокомпонентную систему, содержащую в различных количествах все химические элементы таблицы Д. И. Менделеева (табл. 1).

Таблица 1.

Средний состав литосферы и почв в процентах

Элементы	Литосфера (А. П. Виноградов, 1962)	Почва (А. П. Виноградов, 1957)
O	47,00	49,00
Si	29,50	33,00
Al	8,05	7,13
Na	2,50	0,63
Fe	4,65	3,80
Ca	2,96	1,37
Mg	1,87	0,60
K	2,50	1,36

В составе почвы можно выделить несколько групп (помимо воды) химических соединений:

- устойчивые частицы исходной почвообразующей породы - различные минералы и обломки пород;
- соединения, возникшие в процессе почвообразования (перегной, гумус и различные неорганические соединения).

Неорганические соединения представлены преимущественно солями (карбонатами, сульфатами, хлоридами, нитратами, фосфатами) кальция, натрия, калия, магния и алюминия. Кроме того, к ним относятся также гидроксиды железа и марганца (отчасти кремния и алюминия) и вторичные силикаты.

К этой же группе относятся химические элементы, не образующие самостоятельных соединений, а находящиеся в почве в своеобразном поглощенном состоянии.

При химическом анализе почв широко применяют различные вытяжки - кислотные, солевые и водные. **Вытяжкой из почвы** называют сумму соединений, растворимых в растворителе, которым воздействуют на почву. Растворителем может служить вода, а также растворы щелочей, кислот и солей.

По степени растворимости можно выделить следующие группы химических соединений почвы:

1. **Легкорастворимые соединения.** Сюда относятся хлориды натрия, магния и кальция; бикарбонаты натрия, кальция и магния; карбонаты натрия; сульфаты натрия и магния; нитраты, нитриты и некоторые другие. Соединения этой группы легко растворяются в дистиллированной воде. В таблице 2 приведены данные о растворимости некоторых распространенных в почве солей. Кроме перечисленных минеральных солей, в воде растворяются некоторые

органические соединения (водорастворимая часть гумуса).

2. **Среднерастворимые соединения** плохо растворяются в воде, но хорошо - в слабых растворах кислот. К этой группе относятся карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция и частично гидроксиды железа. Эти соединения растворяются в воде в 1000 раз более раз хуже легкорастворимых соединений. Карбонаты кальция и магния и сульфат кальция хорошо растворяются в соляной кислоте (концентрация 5-10 %); большая концентрация кислоты отрицательно сказывается на растворимости сульфата кальция. Гидроксиды железа растворяются в 5-10 % соляной кислоте с большим трудом, чем карбонаты и сульфаты.

3. Некоторые химические соединения не растворяются ни в воде, ни в слабых кислотах, но хорошо растворяются в щелочах. Примером подобных соединений являются гуминовые кислоты и их соли, аморфный оксид кремния и некоторые другие образования. Эти соединения обычно растворяются 10 % раствором соды Na_2CO_3 или однонормальным раствором NaOH .

Таблица 2.

Растворимость некоторых минеральных солей в воде при 20°C.

Соли	Концентрация (г/л)
Легкорастворимые соли	
NaCl	264,9
MgCl_2	353,0
CaCl_2	427,0
Na_2SO_4	161,0
MgSO_4	262,0
Na_2CO_3	178,0
Среднерастворимые соли	
CaSO_4	2,0
CaCO_3	0,06-0,09

(в зависимости от содержания CO_2 в атмосфере)

В ряде случаев почву разлагают сплавлением небольших навесок с карбонатами, обработкой плавиковой кислотой или мокрым сжиганием другими кислотами (смесь соляной и азотной кислот, смесь азотной и серной кислот).

Водная вытяжка дает представление о содержании в почве водорастворимых органических и минеральных веществ, состоящих преимущественно из простых солей. Соли, растворимые в воде могут быть вредны. По степени вредности их располагают в следующем порядке:



Содержание Na_2CO_3 (даже 0,005 об. долей %) вызывает гибель растений в засоленной почве. В кислых заболоченных и торфяноболотных почвах вредным для растений является избыточное содержание водорастворимых соединений железа (II), марганца, алюминия. Анализ водных вытяжек при выявлении причины засоления почв дополняют анализом грунтовых вод. В таблице 3. дана классификация почв по содержанию токсичных солей.

Таблица 3.

Классификация почв по их засолению

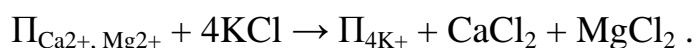
Степень засоления	Тип засоления (массовые доли %)			
	хлоридный	сульфатно-хлоридный	содово-хлоридный и хлоридно-содовый	содово-сульфатный и сульфатно-содовый
Незасоленные почвы	0,03	0,05	0,1	0,15
Слабозасоленные почвы	0,10-0,30	0,05-0,12	0,10-0,15	0,13-0,20
Среднезасоленные почвы	0,10-0,30	0,12-0,35	0,15-0,30	0,25-0,35
Сильнозасоленные почвы	0,30-0,60	0,35-0,70	0,30-0,50	0,35-0,60
Очень сильно засоленные почвы	0,60	0,70	0,50	0,60

Лекция №3 (продолжение)

Рассмотрим наиболее важные для почв химические реакции.

Катионный обмен. Эту реакцию в 1850 - 1852 гг. открыли английские ученые - фермер Томпсон и химик Уэй. В 1922 - 1925 гг. на этой основе советский почвовед академик К.К. Гедройц создал стройное учение о поглотительной способности почв, получившее признание во всем мире [5]. После открытия анионного обмена была создана общая теория ионного обмена, налажено промышленное производство ионитов (ионообменных сорбентов), разработаны методы ионообменной хроматографии.

Для почв наиболее характерны реакции катионного обмена между твердой частью почвы, которая поглощает катионы, и почвенным раствором, который можно рассматривать как раствор электролита. Если твердую часть почвы обозначить символом П, как это принято в почвенной литературе, то при добавлении к почве раствора KCl (электролита) произойдет следующая реакция:

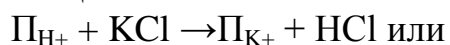


Это означает, что почва содержала в обменной форме и Ca^{2+} , и Mg^{2+} , которые были вытеснены в раствор, а ионы K^{+} были поглощены почвой. Каких-либо других изменений при этом в почве не происходит.

В дерново-подзолистых почвах таежных лесов в обменной форме присутствуют ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , H^{+} , Al^{3+} . В черноземах, каштановых почвах степей преобладают Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} . В солонцах и некоторых солончаках, кроме того, обычно есть Na^{+} .

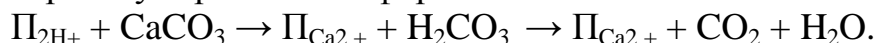
Общее количество обменных катионов в почве, согласно Международной системе единиц СИ, измеряют в смоль (+) · кг⁻¹ (сантимоль положительных зарядов в 1 кг почвы) и называют **емкостью катионного обмена** (сокращенно ЕКО). Абсолютные величины ЕКО колеблются от единиц до нескольких десятков смоль (+) · кг⁻¹. Эти реакции очень важны, т.к. от состава обменных катионов и их количества зависят почвенное плодородие, многие физические и химические свойства почв и способность противостоять химическому загрязнению почв.

Кислотность почв. Обменные катионы участвуют также в формировании потенциальной кислотности почв. Такая кислотность встречается в кислых дерново-подзолистых, серых лесных, красноземных почвах. Проявляется она только при воздействии на почву солевого раствора, так же как и при обычной реакции катионного обмена. Отличие состоит в том, что потенциальная кислотность обусловлена только катионами Н⁺ и Al³⁺:



И в том, и в другом случае, в растворе появляется некоторое количество HCl, что и создает кислую реакцию среды.

Устраняют потенциальную кислотность довольно простыми приемами. Обычно к почве добавляют карбонат кальция (известь), который нейтрализует различные формы кислотности:



Природная кислотность почв может быть вызвана органическими кислотами, попадающими в почву с растительными остатками или корневыми выделениями, диоксидом углерода в почвенном воздухе и поступлением азотной и серной кислот с кислыми дождями. Анализ химических равновесий показал, что роль CO₂ в этом процессе более значительна, чем это представлялось раньше [3]. Растворение углекислого газа приводит к образованию угольной кислоты H₂CO₃. Сама по себе это довольно слабая кислота, но в почвенном воздухе доля CO₂ намного выше, чем в атмосферном; в последнем доля CO₂ составляет около 0,03%, а в почвенном воздухе достигает целых процентов. Поэтому в некарбонатных почвах только за счет CO₂ величина рН может опускаться до 4,5 и даже ниже.

Щелочность почв. Щелочными считают почвы, водная суспензия которых имеет рН 7,5 - 8,0 или выше. Эти почвы формируются в степных и сухостепных природных зонах; к ним относятся солонцы, некоторые солончаки. Щелочность вызывается различными солями: карбонатами, фосфатами, боратами, гуматами, силикатами. Но главную роль играют Na₂CO₃ и CaCO₃, последний создает кислотно-основную буферность и сравнительно высокую щелочность. Регулирование реакции осуществляется в этом случае за счет карбонатно-кальциевой системы CaCO₃-H₂O-CO₂. Карбонат кальция присутствует в твердой части почвы, вода в почве присутствует почти всегда (за исключением сильных засух), а CO₂ всегда есть в почвенном воздухе. Почвенный раствор такой системы содержит разные количества Ca²⁺, Н⁺, и величина рН регулируется, только парциальным

давлением CO_2 . Такая система работает до тех пор, пока в твердой части почвы присутствует CaCO_3 , и обуславливает величины pH почвенных суспензий до 7,5 - 10,0 в зависимости от парциального давления CO_2 в почвенном воздухе.

Щелочность почв неблагоприятно сказывается на их химических и физических свойствах. Под действием щелочной среды почвы расплываются, теряют структурность, а затем при высыхании сливаются в плотные, очень прочные глыбы, которые часто не поддаются действию плуга. Таковы солонцы в зонах черноземных, каштановых и бурых почв.

Засоление почв. В бессточных впадинах сухих регионов страны, в приморских районах почвы нередко содержат высокие концентрации легкорастворимых солей. Это хлориды кальция, магния, натрия и калия, сульфаты, некоторые карбонаты, нитраты. Легкорастворимые соли отрицательно сказываются на развитии растений, поскольку они повышают осмотическое давление почвенных растворов, а некоторые катионы и анионы токсичны для растений. Засоленных почв особенно много в Предкавказье, в Прикаспийской низменности, в Средней Азии. К счастью, легкорастворимые соли сравнительно легкоподвижны, и их довольно просто удалить из почвы путем обычного промывания водой.

В щелочных почвах неблагоприятные вещества сначала нейтрализуют гипсом, отработанной серной кислотой, сульфатами железа, а затем образующиеся легкорастворимые соли также отмывают водой. Этот метод мелиорации засоленных почв очень широко распространен, но успех данного приема зависит от возможности удаления промывных вод. В противном случае промывные воды смыкаются с подземными грунтовыми водами, повышая их уровень. В результате возникает опасность вторичного засоления почв за счет поднимающихся к поверхности соленых грунтовых вод по окраинам орошаемых и промываемых массивов.

Окислительно-восстановительные режимы. Практически в каждой почве происходят реакции окисления или восстановления химических соединений или элементов. Эти реакции являются сопряженными, и если какой-либо компонент почвы окисляется, то другой неизбежно восстанавливается.

Окислительные процессы идут за счет кислорода воздуха, при этом органические вещества почвы окисляются или частично, или полностью до конечных продуктов распада - H_2O и CO_2 . При высоких окислительно-восстановительных потенциалах порядка 0,5-0,7 В практически все элементы с переменной валентностью приобретают высшие степени окисления, многие из них становятся малоподвижными и малодоступными растениям. Таковыми являются ионы железа, меди, кобальта, серы, азота. Исключение составляет марганец, для перевода которого из Mn^{2+} в Mn^{7+} необходимы потенциалы около 1,4-1,5 В, тогда как даже в наиболее аэрированных и малоувлажненных почвах максимальные значения потенциалов редко превышают 0,6 - 0,7 В.

В переувлажненных почвах, особенно в затопляемых рисовых почвах,

развиваются восстановительные процессы, потенциалы снижаются до $+0,2 / - 0,2$ В, что обусловлено деятельностью микроорганизмов, способных развиваться без доступа свободного O_2 и выделяющих в почву органические восстановленные соединения и свободный водород. В таких почвах элементы с переменной валентностью переходят в состояние низших степеней окисления, становятся подвижными, выделяется метан CH_4 , другие углеводороды. Когда длительно развиваются восстановительные процессы, в почвах появляется сизоватая окраска, железо и марганец восстанавливаются до Fe^{2+} и Mn^{2+} . Такие почвы называют *оглееными* или *глеевыми*.

Переувлажненные или орошаемые и затопляемые почвы служат одним из важнейших природных источников выделения в атмосферу метана и других углеводородов, вызывающих проявления "парникового" эффекта.

Гумификация. Это один из самых важных почвенных биохимических процессов. Сущность его заключается в трансформации растительных остатков в своеобразные, темноокрашенные органические гуминовые вещества преимущественно кислотной природы. Впервые гуминовые кислоты выделил из торфа немецкий ученый Ф. Ахард в 1786 г., но до сих пор их строение остается неясным. В основе гуминовых веществ лежат бензолсодержащие фрагменты, их мобильная часть представлена большим набором аминокислот и моносахаридов, они содержат азот и различные кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные $-COOH$, гидроксильные $-OH$, хинонные и другие. Особенность гуминовых веществ заключается в высокой устойчивости к гидротермическим и биохимическим условиям; их возраст, датированный по ^{14}C , достигает сотен и тысяч лет, а молекулярные массы составляют десятки тысяч атомных единиц массы.

Функции гуминовых веществ в почвах разнообразны и чрезвычайно важны. Они аккумулируют элементы питания растений, защищают почвенные минералы от выветривания, способствуют миграции катионов различных металлов в форме комплексных соединений, регулируют тепловой и кислотно-основной режимы почв, влияют на емкость катионного обмена и на буферность почвы, обладают выраженной физиологической активностью и способны стимулировать рост и развитие сельскохозяйственных растений. Гуминовые кислоты и их соли (гуматы) получают из различного природного сырья и используют не только в сельском хозяйстве, но также в промышленности и медицине.

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно сделать некоторые выводы о химическом составе и причинах химической устойчивости почв.

1. Любая почва имеет очень сложный химический состав как по набору и количественному соотношению химических элементов, так и по формам их соединений.

2. Наиболее активную химическую роль в почвах играют те вещества, которые находятся в высокодисперсном состоянии (ил, плазма); к ним относятся гуминовые вещества, слоистые глинистые минералы, ионные и

молекулярные дисперсии.

3. Для почв характерно образование и накопление специфических гуминовых веществ, главных и наиболее активных составляющих органического вещества почвы.

4. В почвах одновременно протекает множество реакций, зачастую противоположно направленных, что обуславливает стабильность системы; многообразие химических соединений и реакций - главное условие устойчивости почв.

5. В каждой природной зоне формируются почвы, имеющие особый химический состав и режимы, хорошо согласованные с экологической обстановкой или, по В.В. Докучаеву, соответствующие факторам почвообразования.

Лекция №4

ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

В последние десятилетия человек стал причиной быстрой деградации почв, хотя потери почв имели место на протяжении всей человеческой истории. Во всех странах мира сейчас распахивают около 1,5 млрд. га земель, а общие потери почв за историю человечества составили около 2 млрд. га, то есть потеряно больше, чем теперь распахивается, причем многие почвы перешли в разряд непригодных бросовых земель [6], восстановление которых или невозможно, или слишком дорого стоит.

Насчитывают не менее 6 типов антропогенно-технических воздействий, которые могут вызвать разного уровня ухудшение почв. В их числе:

- 1) водная и ветровая эрозия,
- 2) засоление, подщелачивание, подкисление,
- 3) заболачивание,
- 4) физическая деградация, включая уплотнение и коркообразование,
- 5) разрушение и отчуждение почвы при строительстве, добыче полезных ископаемых,
- 6) химическое загрязнение почв [7].

Охрана почв заключается в том, чтобы предотвратить или свести к минимуму все виды разрушения почв и/или почвенного покрова [8].

Мы обсудим только химическое загрязнение почв [9], которое может быть вызвано следующими причинами:

- 1) атмосферным переносом загрязняющих веществ (тяжелые металлы, кислые дожди, фтор, мышьяк, пестициды),
- 2) сельскохозяйственным загрязнением (удобрения, пестициды),
- 3) наземным загрязнением - отвалы крупнотоннажных производств, отвалы топливно-энергетических комплексов,
- 4) загрязнением нефтью и нефтепродуктами.

Тяжелые металлы. Этот вид загрязняющих веществ начали изучать одним из первых. К тяжелым металлам обычно относят элементы, которые имеют атомную массу более 50. Они поступают в почву преимущественно из

атмосферы с выбросами промышленных предприятий, а свинец - с выхлопными газами автомобилей. Описаны случаи, когда большие количества тяжелых металлов попадали в почву с оросительными водами, если выше водозабора в реки сбрасывались сточные воды промышленных предприятий. Наиболее типичные тяжелые металлы - свинец, кадмий, ртуть, цинк, молибден, никель, кобальт, олово, титан, медь, ванадий.

Из атмосферы в почву тяжелые металлы попадают чаще всего в форме оксидов, где постепенно растворяются, переходя в гидроксиды, карбонаты или в форму обменных катионов. Если почва прочно связывает тяжелые металлы (обычно в богатых гумусом тяжелосуглинистых и глинистых почвах), это предохраняет от загрязнения грунтовые и питьевые воды, растительную продукцию. Но тогда сама почва постепенно становится все более загрязненной и в какой-то момент может произойти разрушение органического вещества почвы с выбросом тяжелых металлов в почвенный раствор. В итоге такая почва окажется непригодной для сельскохозяйственного использования.

Общее количество свинца, которое может задержать метровый слой почвы на одном гектаре, достигает 500 - 600 т; такого количества свинца даже при очень сильном загрязнении в обычной обстановке не бывает. Почвы песчаные, малогумусные, устойчивы против загрязнения; это значит, что они слабо связывают тяжелые металлы, легко отдают их растениям или пропускают их через себя с фильтрующимися водами. На таких почвах возрастает опасность загрязнения растений и подземных вод [10]. В этом заключается одно из трудноразрешимых противоречий: легко загрязняющиеся почвы предохраняют окружающую среду, но почвы, устойчивые к загрязнению, не обладают защитными свойствами в отношении живых организмов и природных вод.

Если почвы загрязнены тяжелыми металлами и радионуклидами, то очистить их практически невозможно. Пока известен единственный путь: *засеять такие почвы быстрорастущими культурами, дающими большую зеленую массу; такие культуры извлекают из почвы токсичные элементы, а затем собранный урожай подлежит уничтожению.* Но это довольно длительная и дорогостоящая процедура. Можно снизить подвижность токсичных соединений и поступление их в растения, если повысить рН почв известкованием или добавлять большие дозы органических веществ, например торфа. Неплохой эффект может дать глубокая вспашка, когда верхний загрязненный слой почвы при вспашке опускают на глубину 50-70 см, а глубокие слои почвы поднимают на поверхность. Для этого можно воспользоваться специальными многоярусными плугами, но при этом глубокие слои все равно остаются загрязненными. Наконец, на загрязненных тяжелыми металлами (но не радионуклидами) почвах можно выращивать культуры, не используемые в качестве продовольствия или кормов, например цветы.

Кислотные дожди. Выпадение дождей или других атмосферных осадков с высокой кислотностью - обычный результат выброса в атмосферу

продуктов сжигания топлива (угля), а также выбросов металлургических и химических заводов. В составе таких выбросов много диоксида серы и/или оксидов азота; при взаимодействии с водяными парами атмосферы они образуют серную и азотную кислоты. Действие кислых дождей на почвы неоднозначное. В северных, таежных зонах они увеличивают вредную кислотность почв, способствуют повышению содержания в почвах растворимых соединений токсичных элементов - свинца, алюминия. При этом усиливается и разложение почвенных минералов. Реальный путь борьбы с подкислением таежных почв - *установка на заводских трубах фильтров, перехватывающих оксиды серы и азота. Для борьбы с подкислением почв можно использовать также известкование.*

Однако кислотные дожди в ряде случаев могут быть и полезны. В частности, они обогащают почвы азотом и серой, которых на очень больших территориях явно недостаточно для получения высоких урожаев. Если же такие дожди выпадают в районах распространения карбонатных, а тем более щелочных почв, то они снижают щелочность, увеличивая подвижность элементов питания, их доступность растениям. Поэтому полезность или вредность каких-либо выпадений нельзя оценивать по упрощенным однозначным критериям, а необходимо рассматривать конкретно и дифференцированно по типам почв.

Промышленные отвалы. Атмосферные выбросы, содержащие оксиды различных токсичных металлов и неметаллов, распространяются на большие расстояния, измеряемые десятками и сотнями километров. Поэтому вызываемые ими загрязнения имеют региональный, а иногда и глобальный характер. В противоположность этому крупнотоннажные отходы различных производств, отвалы гидролизного лигнина, золы тепловых электростанций, отвалы при добыче угля оказывают преимущественно локальное влияние. Такие отвалы занимают немалые площади, выводя из пользования земельные угодья, а многие из них представляют вполне конкретную опасность для окружающей среды. Отвалы угольных шахт содержат немало угля, он горит, загрязняя атмосферу. Отвалы многих горных пород содержат пирит FeS_2 , который самопроизвольно на воздухе окисляется до H_2SO_4 ; в период дождей или снеготаяния последняя легко образует не только сильнокислые территории, но даже озера серной кислоты в окрестностях горных выработок. Единственный путь нормализации экологической обстановки в таких местах - выравнивание отвалов, их землевание, залужение, лесные посадки. Большой опыт рекультивации таких территорий накоплен учеными Днепропетровского университета под руководством профессора А.И. Травлеева.

Многие местные органические отходы, такие, как гидролизный лигнин, птичий помет, свиной навоз, можно превратить или в хорошие компосты, или в так называемый биогумус (вермикомпост). В основе последнего способа лежит быстрая переработка органических отходов некоторыми гибридами красных земляных червей, так называемая вермикультура (от латинского *vermis* - червь). Черви пропускают через кишечник все растительные остатки,

превращая их в черноземоподобную массу, очень плодородную, практически без запаха, в которой содержится много гуминовых кислот.

Нефть и нефтепродукты. Нефтяное загрязнение почв относится к числу наиболее опасных, поскольку оно принципиально изменяет свойства почв, а очистка от нефти очень сильно затруднена [10]. Нефть попадает в почву при различных обстоятельствах: при разведке и добыче нефти, при авариях на нефтепроводах, при авариях речных и морских нефтеналивных судов. Различные углеводороды попадают в почву на нефтебазах, бензозаправках и т.п. Последствия для почв, вызванные нефтезагрязнением, можно без преувеличения назвать чрезвычайными. Нефть обволакивает почвенные частицы, почва не смачивается водой, гибнет микрофлора, растения не получают должного питания. Наконец, частицы почвы слипаются, а сама нефть постепенно переходит в иное состояние, ее фракции становятся более окисленными, затвердевают, и при высоких уровнях загрязнения почва напоминает асфальтоподобную массу. Борьба с таким явлением очень трудно. При малых уровнях загрязнения помогает внесение удобрений, стимулирующих развитие микрофлоры и растений. В результате нефть частично минерализуется, некоторые ее фрагменты входят в состав гуминовых веществ и почва восстанавливается. Но при больших дозах и длительных сроках загрязнения в почве происходят необратимые изменения. Тогда наиболее загрязненные слои приходится просто удалять.