

Химия почв

Курс лекций

Дисциплина Химия почв – ее содержание и задачи

Химия почв – четыре научных направления

Первое направление «Химия почвенной массы»

1. Учение о химическом составе почвы
2. Свойства почвы
3. Строение и свойства почвенных компонентов

Второе направление «Химия почвообразовательных процессов»

Третье направление «Химические основы почвенного плодородия»

Четвертое направление «Аналитическая химия почв»

История развития дисциплины «Химия почв»

- Основные направления:
 1. Изучение почвенного гумуса
 2. Изучение поглотительной способности почв
 3. Изучение минерального питания растений
 4. Изучение проблемы почвенной кислотности

- Современные направления в химии почв:
 1. Изучение окислительно-восстановительных режимов почв
 2. Проблема загрязнения почв

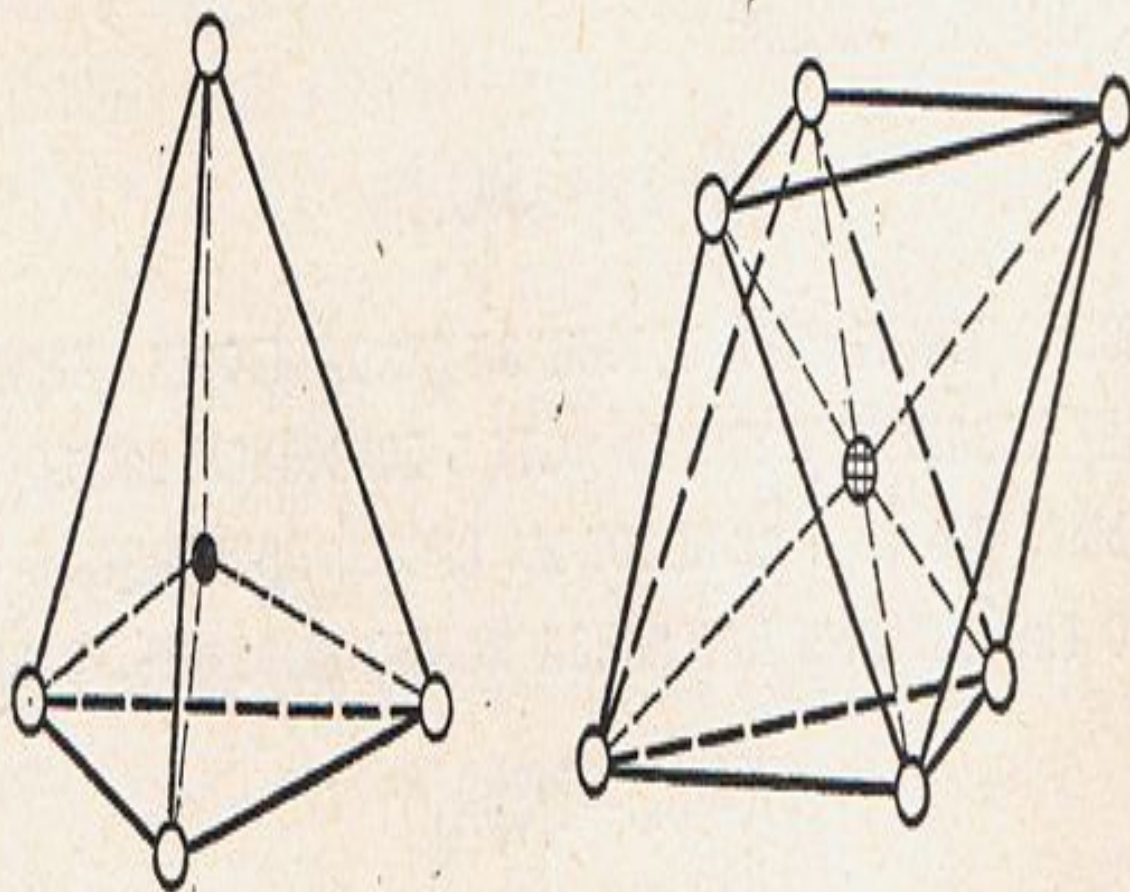


Рис. 22. Кремнекислородный тетраэдр (слева) и алюмогидроксильный октаэдр (справа)

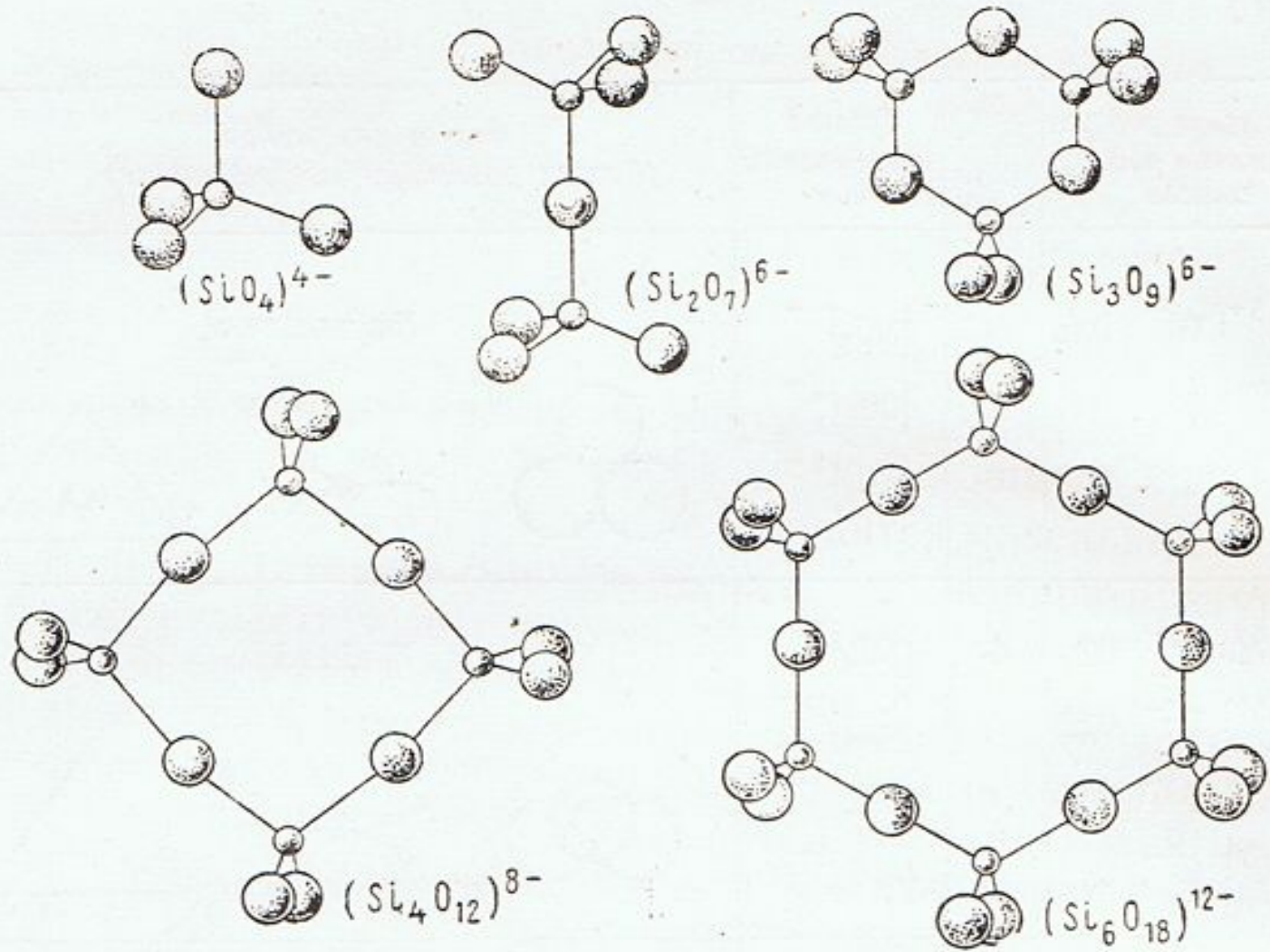


Рис. 2. Формы отдельных кремнекислородных групп

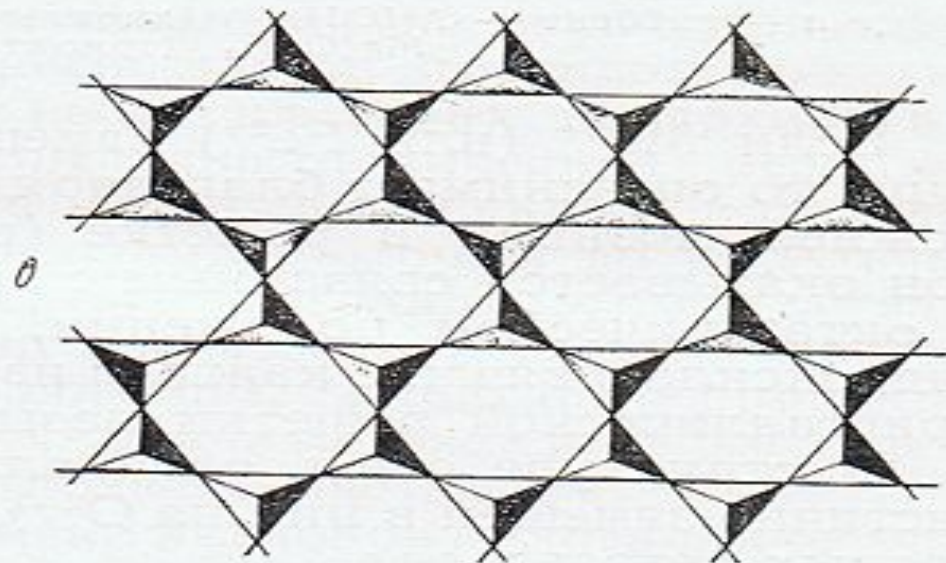
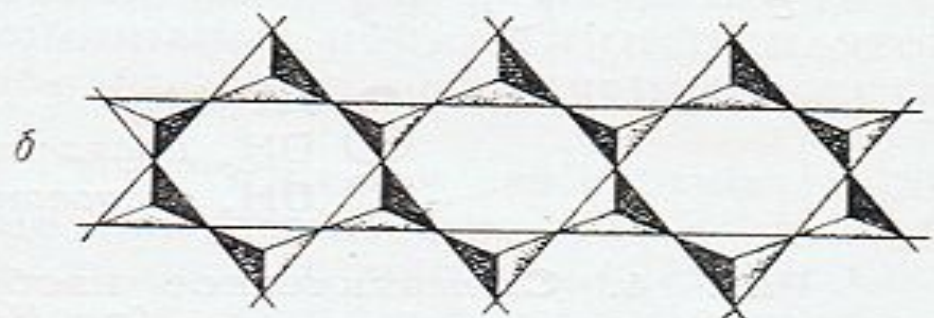


Рис. 3. Кремнекислородные структуры:
a — цепочка типа пироксена, *б* — цепочка типа амфибола, *в* — лист типа слюды

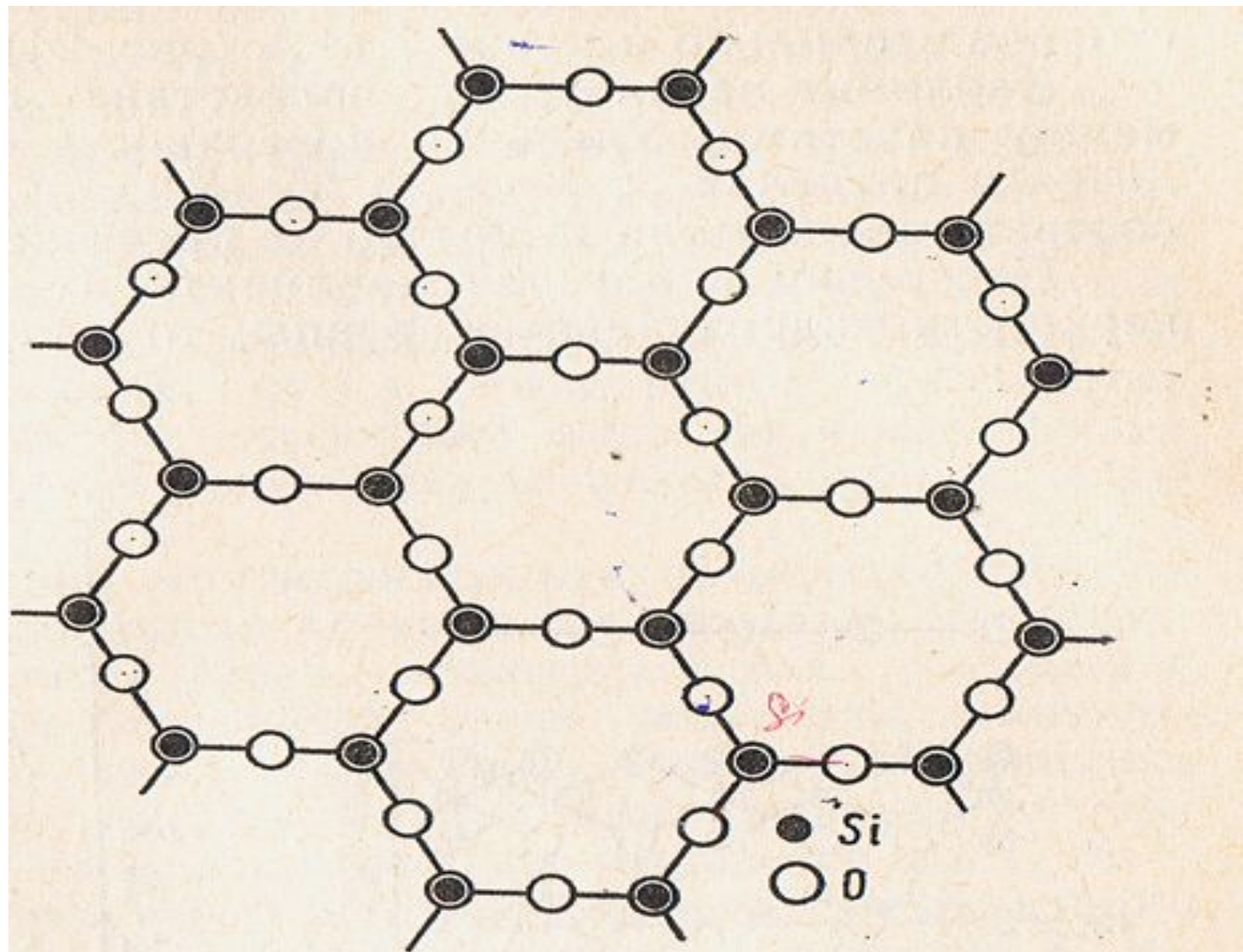


Рис. 23. Гексагональная сетка (лист) кремне-кислородных тетраэдров

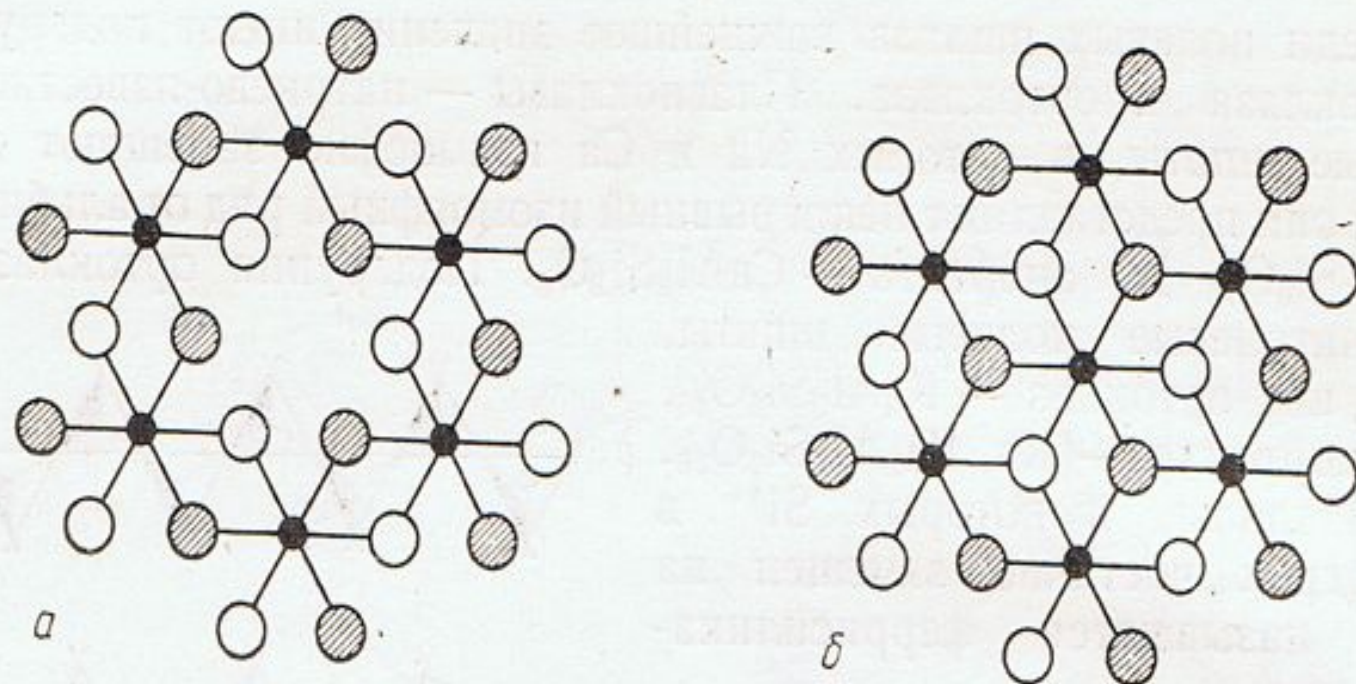
$[\text{SiO}_4]^{-4}$ элементарная ячейка

кремнекислородного тетраэдра.

$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$ элементарная ячейка пироксенов

$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{-10}$ элементарная ячейка оливинов

$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{-8}$ каркасные структуры



- Al, Mg
- OH, расположенные выше плоскости чертежа
- ◐ OH, расположенные ниже плоскости чертежа

Рис. 4. Схематическое изображение октаэдрических решеток (по Бетехтину):

a — гиббсит — $\text{Al}(\text{OH})_3$ (диоктаэдрическое строение); *b* — брусит — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (триоктаэдрическое строение)

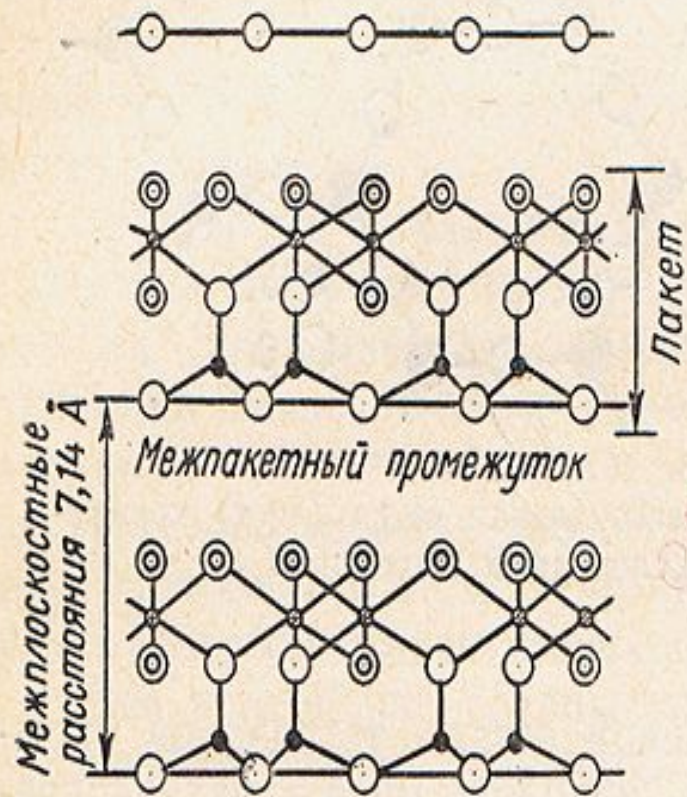


Рис. 24. Схема структуры каолинита

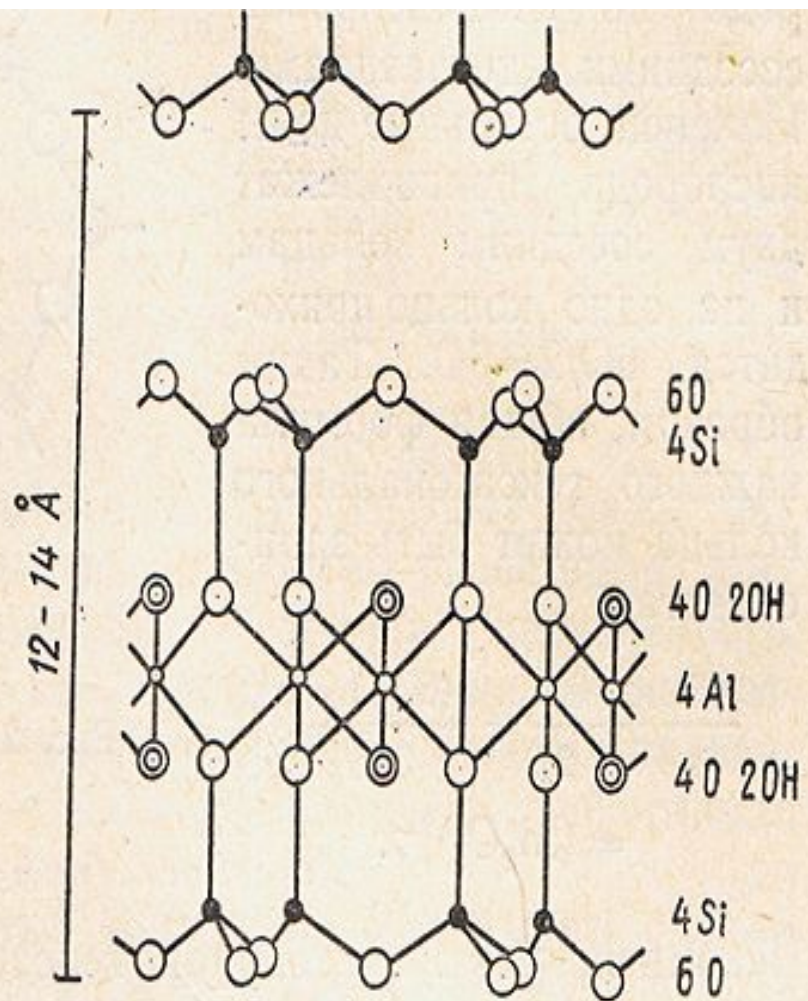


Рис. 25. Схема структуры монтмориллонита

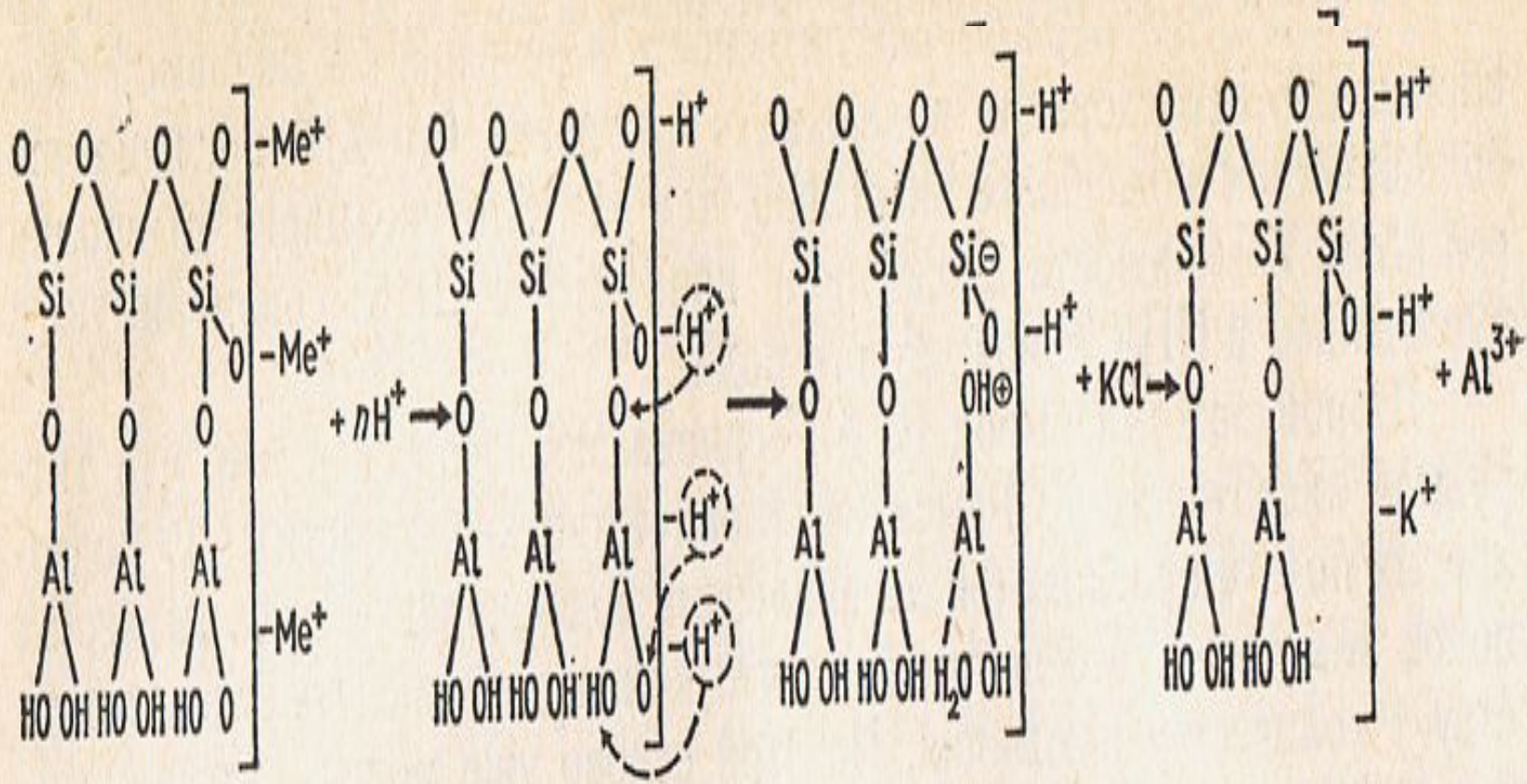


Рис. 20. Схема последовательных этапов разрушения решетки алюмосиликата

Полевые шпаты, Слюды → Гидрослюды → Монтмориллонит → Каолинит

Галлуазит, Гиббсит, Гетит

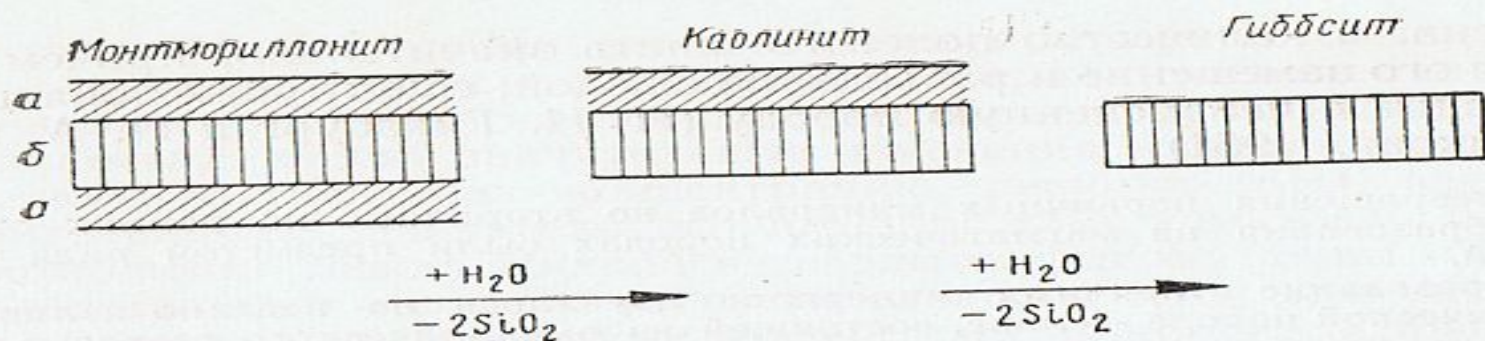


Рис. 9. Превращение монтмориллонита в каолинит и в гиббсит (по Лаати):

а — слой Si-тетраэдров, б — слой Al-октаэдров

Полевые шпаты

Разрушение
→
I стадия

Аморфные
гидроокиси
Si, Al, Fe

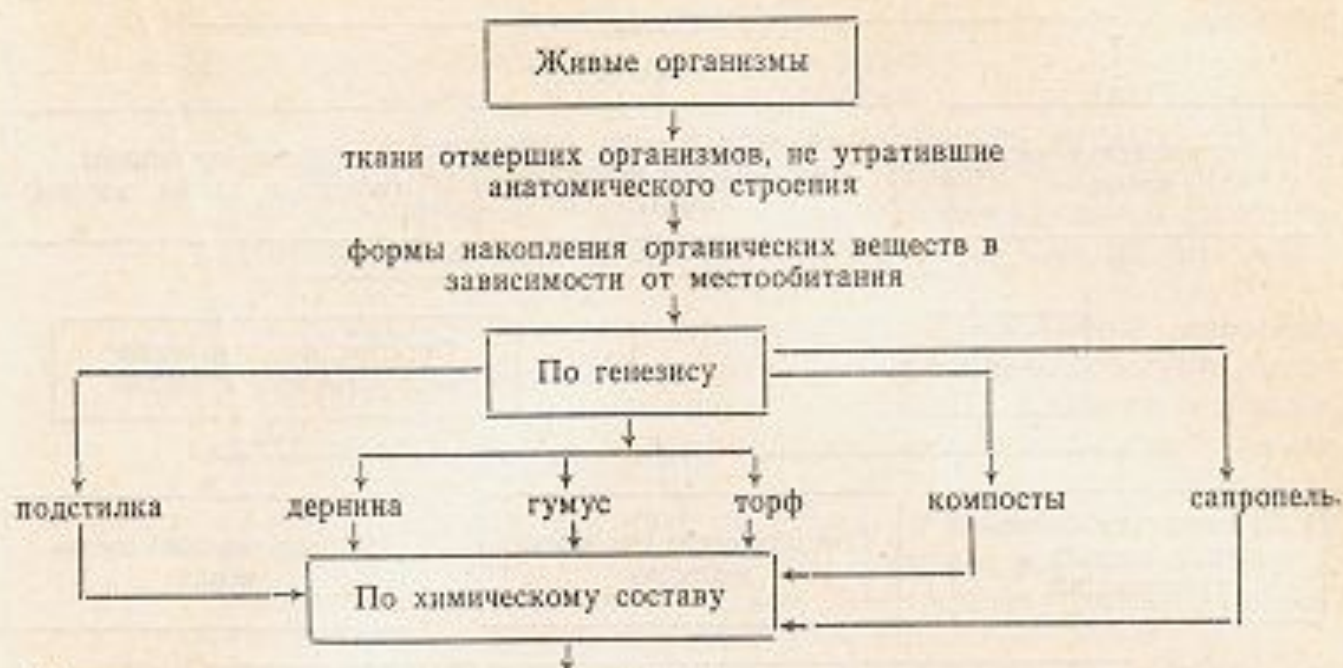
Синтез
→
II стадия

Аллофаны,
монтмориллонит,
каолинит

Контрольная работа

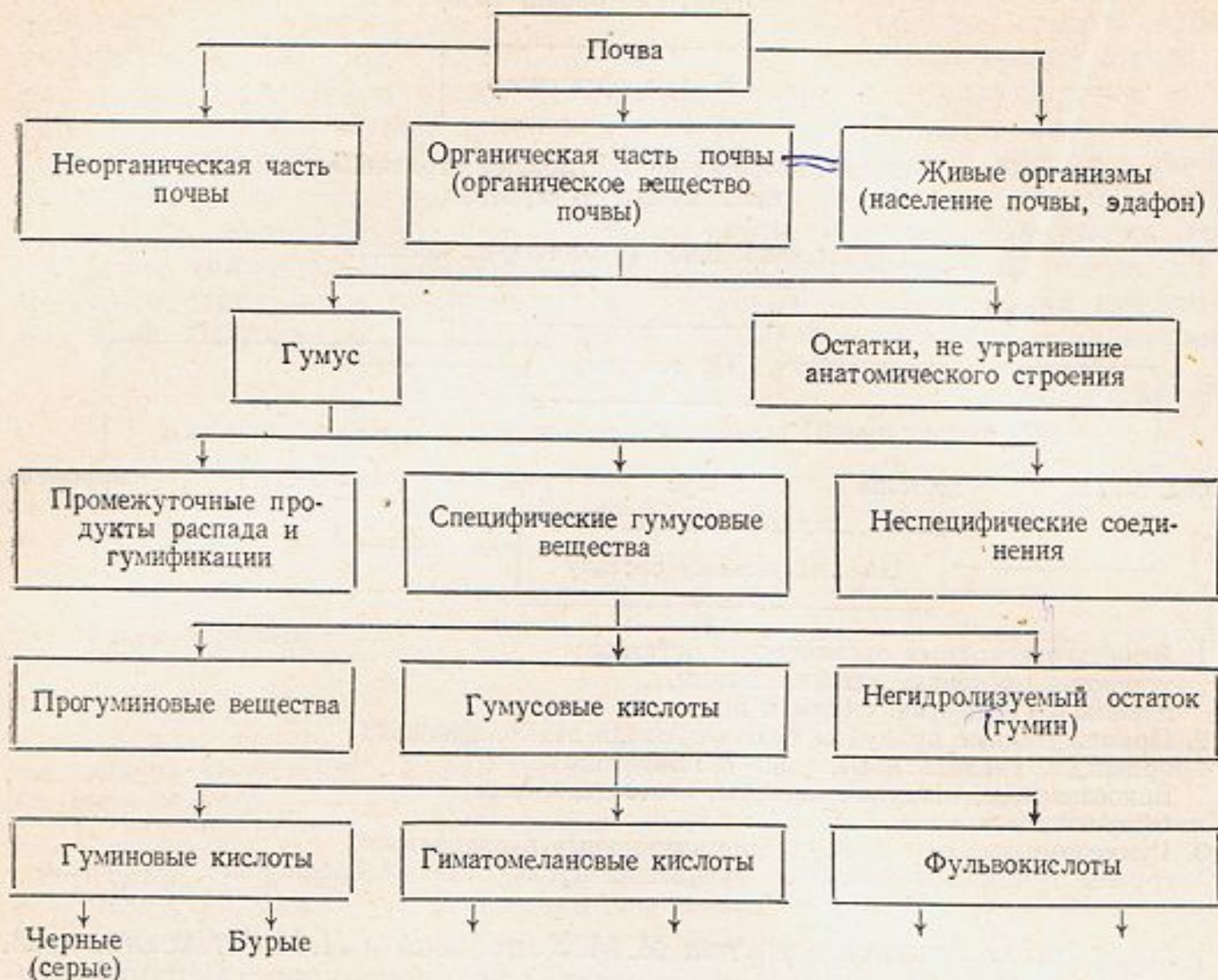
- Современные направления в химии почв.
- Структуры кристаллических решеток первичных породообразующих минералов.
- Основные причины разрушения (выветривания) первичных минералов в почвах, очередность изменения минералов на поверхности Земли.
- Химическое выветривание первичных породообразующих минералов (реакции гидратации, гидролиза, окислительно-восстановительные реакции).
- Общие закономерности распределения и накопления растворимых солей в почвах по Ковда.
- Минералы оксиды, гидрооксиды алюминия и кремния.
- Трехслойные глинистые минералы, их свойства, сходство и различия.
- Происхождение почвенных хлоритов и их отличия от первичных хлоритов.
- Три возможных варианта образования глинистых (вторичных) минералов в почвах.
- Факторы влияющие на каталитическую активность глинистых минералов

Формы продуктов трансформации органических остатков в биосфере
(по Александровой, 1980)



1. Вещества исходных органических остатков:
углеводы, протены, лигнин, липиды,
дубильные вещества, смолы и др.
2. Промежуточные продукты трансформации этих соединений:
протены, аминокислоты, поли- и монофенолы,
моносахариды, сахарные кислоты, азотсодержащие
гетероциклы и др.
3. Гумусовые кислоты и их органоминеральные производные:
группы гуминовых кислот и фульвокислот, их соли и сорбционные комплексы

Номенклатурная схема подразделения гумусовых веществ почвы (по Орлову)



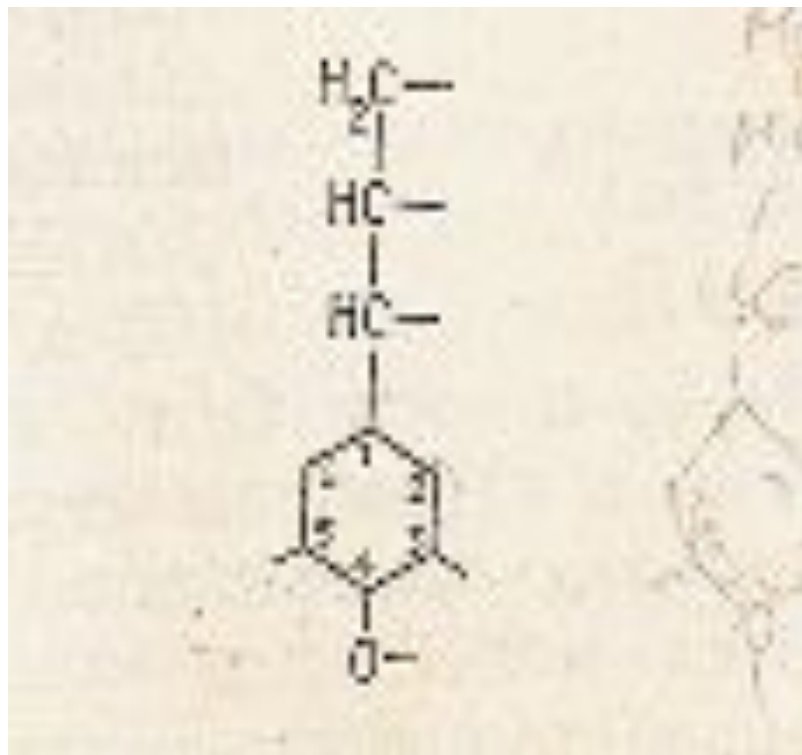
44/11

Химический состав органических остатков, % на сухое беззольные вещества
(по Александровой, 1980)

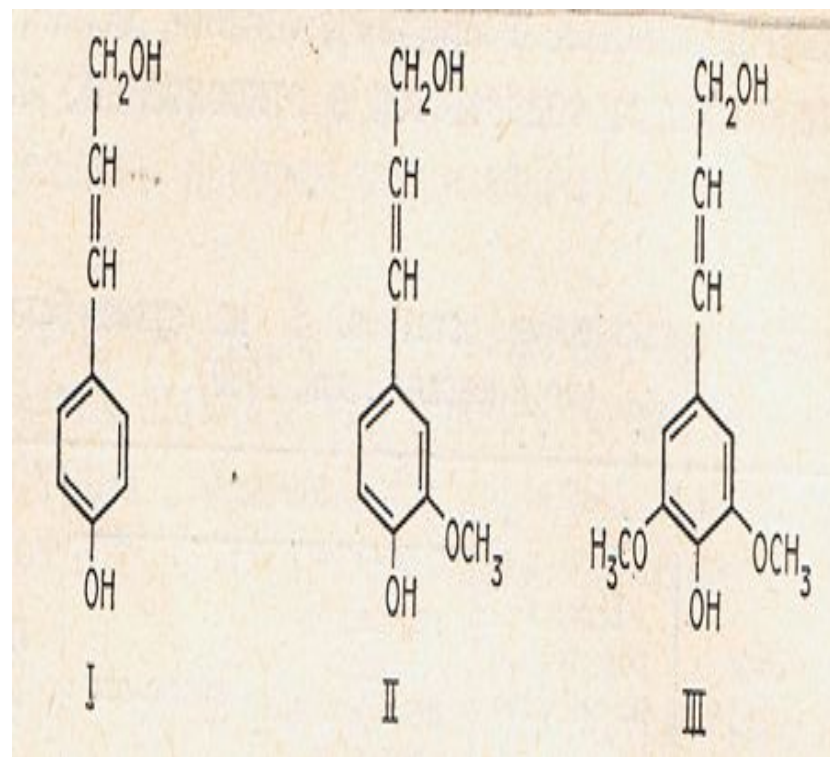
Организмы	Земля	Белки и растворимые вещества	Углеводы		Лигнин	Липиды и дубильные вещества
			гемиполю- сахаро- полисахариды вещества	целлюлоза		
Бактерии	2—30	40—70	Есть	Нет	0	1—40
Водоросли	20—30	10—15	50—60	5—10	0	1—3
Лишайники (кустистые и настенчатые)	2—6	3—5	60—80	5—10	8—10	1—3
Мхи	3—10	5—10	30—60	15—25	—	5—10
Патогенные грибы	6—7	4—5	20—30	20—30	20—30	2—10
Хвойные: древесина	0,1—1	0,5—1	15—25	45—50	25—30	2—12
хвоя	2—5	3—8	15—20	15—20	20—30	5—20
Лиственные: древесина	0,1—1	0,5—1	20—30	40—50	20—25	5—15
листья	3—8	4—10	10—20	15—25	20—30	5—15
Многолетние травы: злаки	5—10	5—12	25—35	25—40	15—20	2—10
бобовые	5—10	10—20	15—25	25—30	15—20	2—10

Лигнин

- В основе строения макромолекулы лигнина лежит элементарное звено, которое называют фенолпропановым звеном



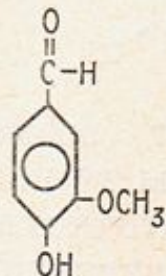
Структурными звеньями лигнина являются три спирта и их остатки: п-кумаровый, кониферилловый, синаповый.



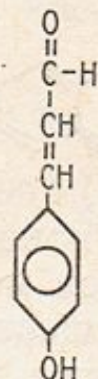
Продукты распада лигнина



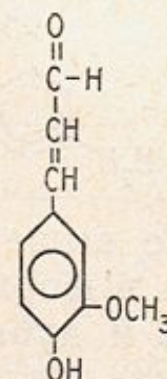
l-оксибензальдегид



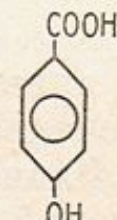
ванилин



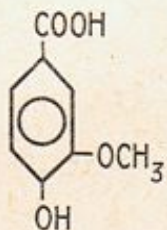
l-кумаровый альдегид



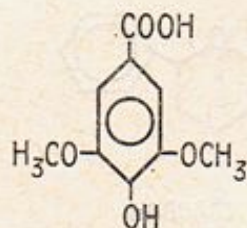
кониферилловый альдегид



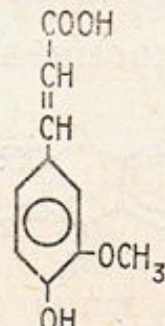
l-оксибензойная кислота



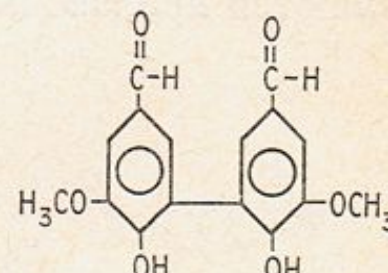
ванилиновая кислота



сиреневая кислота



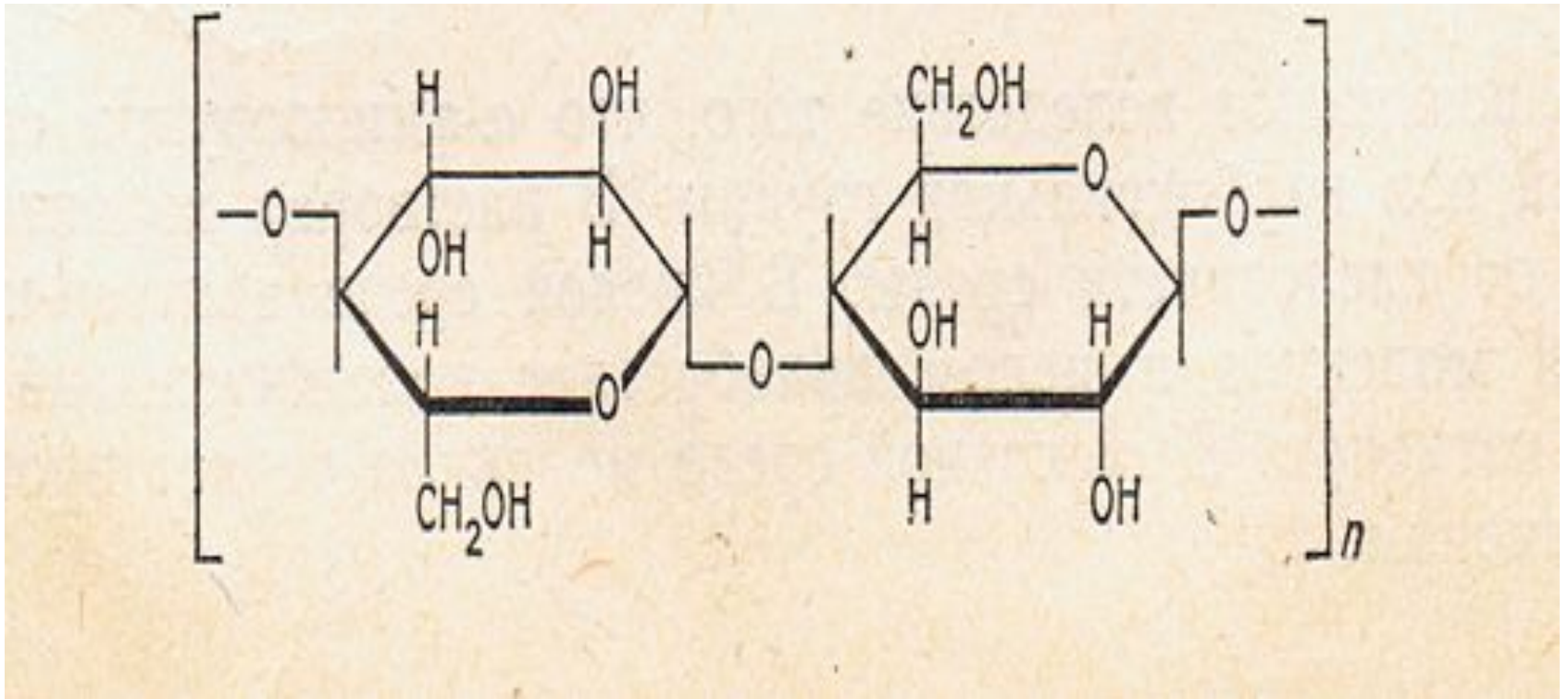
феруловая кислота



дегидродиванилин

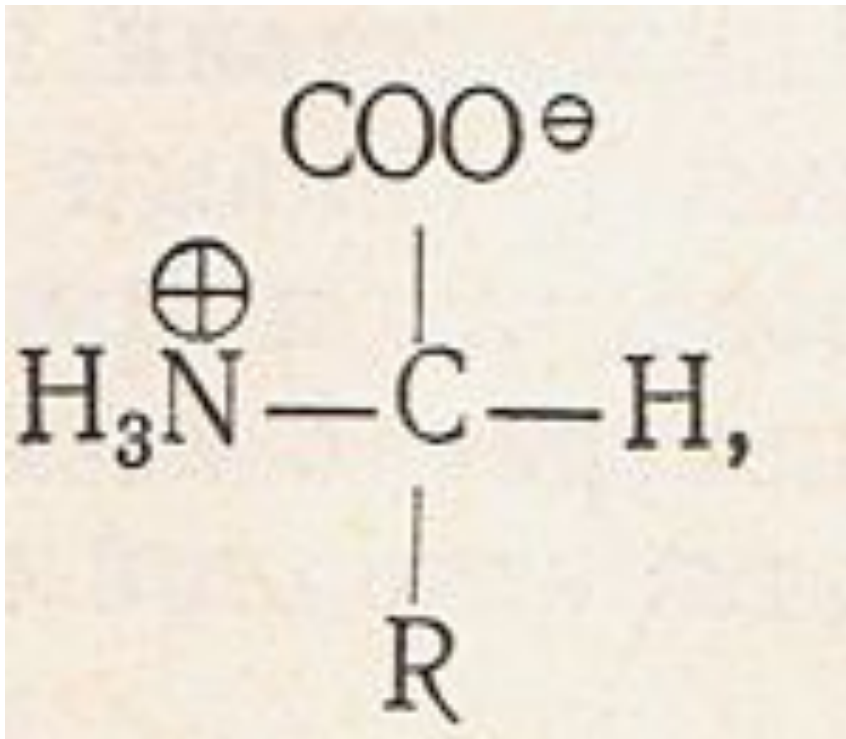
Целлюлоза

- Молекула целлюлозы построена из повторяющихся звеньев ангидро-Д-глюкозы, соединенных гликозидной связью

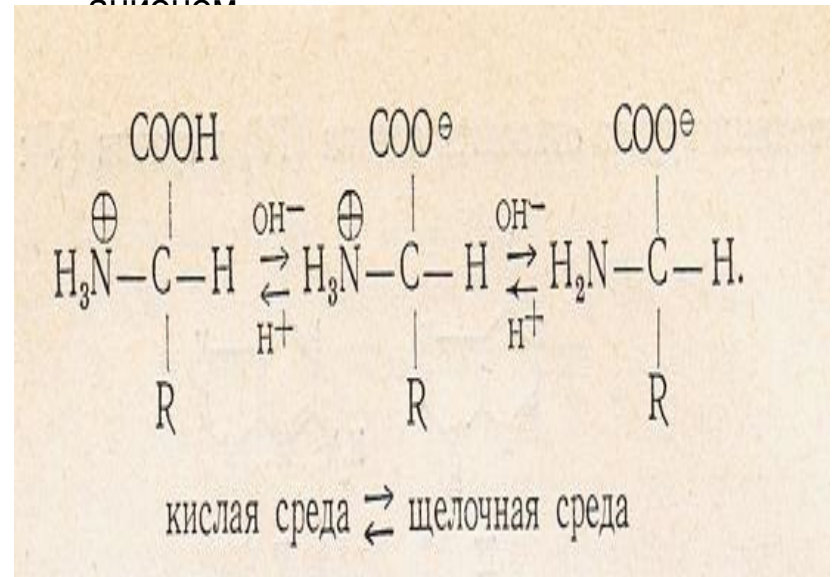


Аминокислоты

- Содержат одновременно кислотные COOH и основные NH₂ группы

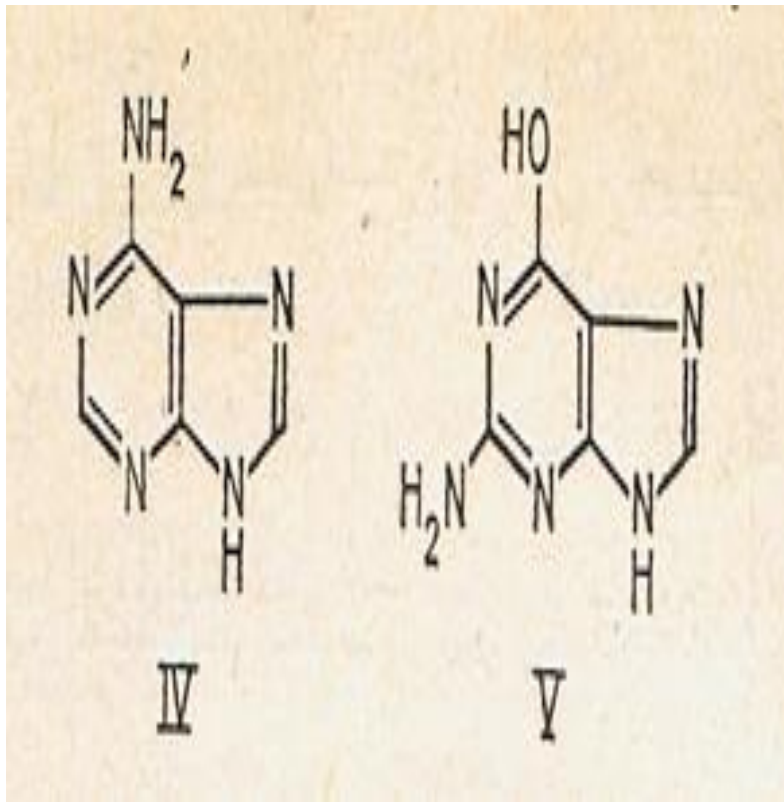


- В кислой среде молекула протонируется и приобретает положительный заряд, становится катионом. В щелочной среде молекула теряет протон и становится анионом.

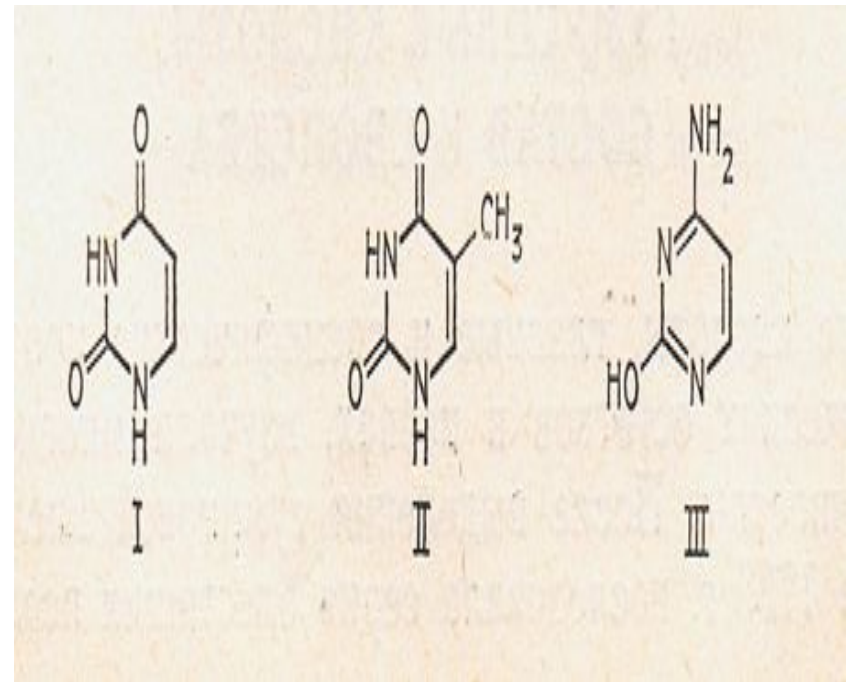


Нуклеиновые кислоты

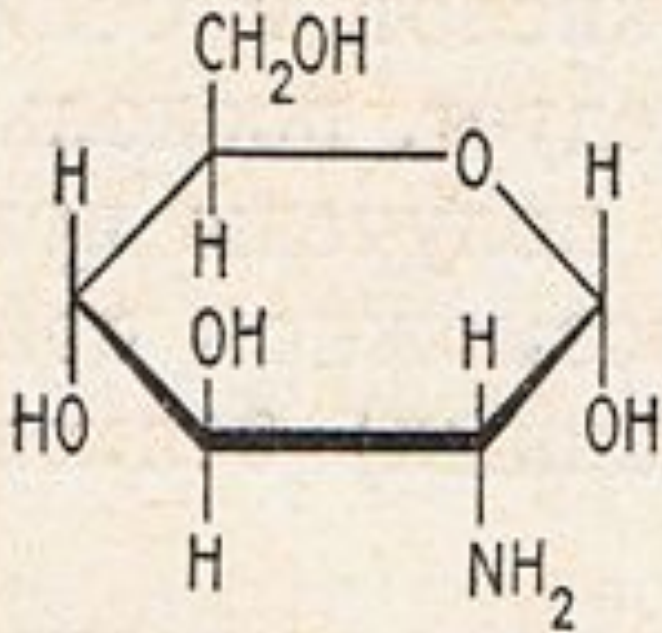
- Аденин и гуанин производные пурина



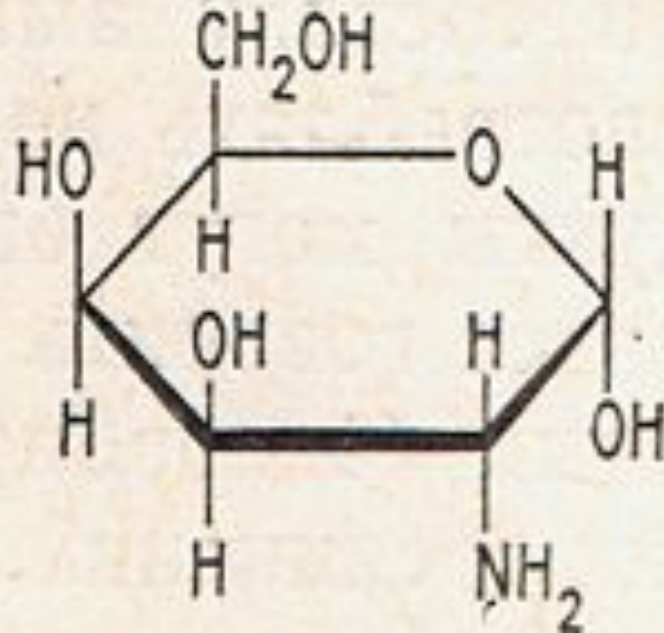
- Урацил, тимин и цитозин являются производными пиримидина



аминосахара



D-глюкозамин



D-галактозамин

Гуминовые кислоты

Таблица 4

Средний элементный состав гуминовых кислот

Источник гуминовой кислоты	Содержание, ат. %				Атомные отношения		
	C	H	O	N	H:C	O:C	C:N
Торфяно-болотные почвы, торфяники	40,2	41,0	16,8	2,0	1,02	0,42	20,1
Пойменные, луговые	41,1	36,4	20,2	2,3	0,89	0,49	17,9
Темноцветные почвы, рендзины	37,4	41,5	19,8	2,2	1,11	0,53	17,0
Дерново-подзолистые, подзолы	37,5	39,8	20,3	2,4	1,06	0,54	15,6
Бурые лесные почвы, буроземы	37,4	42,2	17,9	2,5	1,13	0,48	14,9
Серые лесные почвы	38,1	40,3	19,2	2,4	1,06	0,50	15,9
Черноземы	42,5	35,2	19,9	2,4	0,83	0,47	17,7
Каштановые почвы	37,7	42,1	17,4	2,8	1,12	0,46	13,5
Солонцы, солоды	40,5	36,4	19,9	3,2	0,90	0,49	12,7
Сероземы	39,0	40,1	18,1	2,8	1,03	0,46	13,9
Красноземы, красноцветные почвы	42,1	33,4	21,8	2,7	0,79	0,52	15,6
Горно-луговые почвы	42,7	32,0	22,3	3,0	0,75	0,52	14,2
Из растительных остатков	37,0	43,5	16,7	2,8	1,18	0,45	13,2

фульвокислоты

Таблица 47

Средний элементный состав фульвокислот различных почв

Почва	Содержание, ат. %				Атомные отношения		
	С	Н	О	N	Н:С	О:С	С:N
Подзолистые и дерново-подзолистые	33,4	39,3	25,3	2,0	1,18	0,76	16,6
Бурые, лесные, буросеменные	30,8	40,9	26,1	2,2	1,33	0,85	13,9
Серые лесные	31,9	40,9	25,3	1,9	1,28	0,79	17,0
Черноземы, каштановые	30,9	40,6	26,3	2,2	1,31	0,85	14,3
Сероземы	29,4	41,7	26,7	2,2	1,42	0,91	13,3
Коричневые	32,2	34,9	30,9	2,0	1,08	0,96	16,3
Красноземы, красноцветные	36,6	33,4	27,9	2,1	0,91	0,76	17,6
Горно-луговые	30,2	42,1	25,4	2,3	1,39	0,84	13,2
Луговые, пойменные	31,9	41,2	24,4	2,5	1,27	0,79	12,8
Темноцветные, рендзины	32,9	39,4	26,0	1,7	1,20	0,79	18,8

Функциональные группы гумусовых веществ

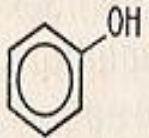
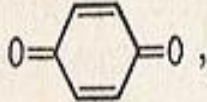
Гумусовые вещества содержат около 15 различных видов функциональных групп, среди которых наибольшее значение имеют карбоксильные группы, фенольные группы и аминогруппы. Количественное содержание многих других групп и их роль в органоминеральных взаимодействиях окончательно не выяснены.

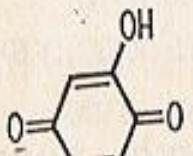
Количественно или качественно установлено присутствие следующих функциональных групп:

аминогруппы $-\text{NH}_2$, амидные $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$, спиртовые $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$,

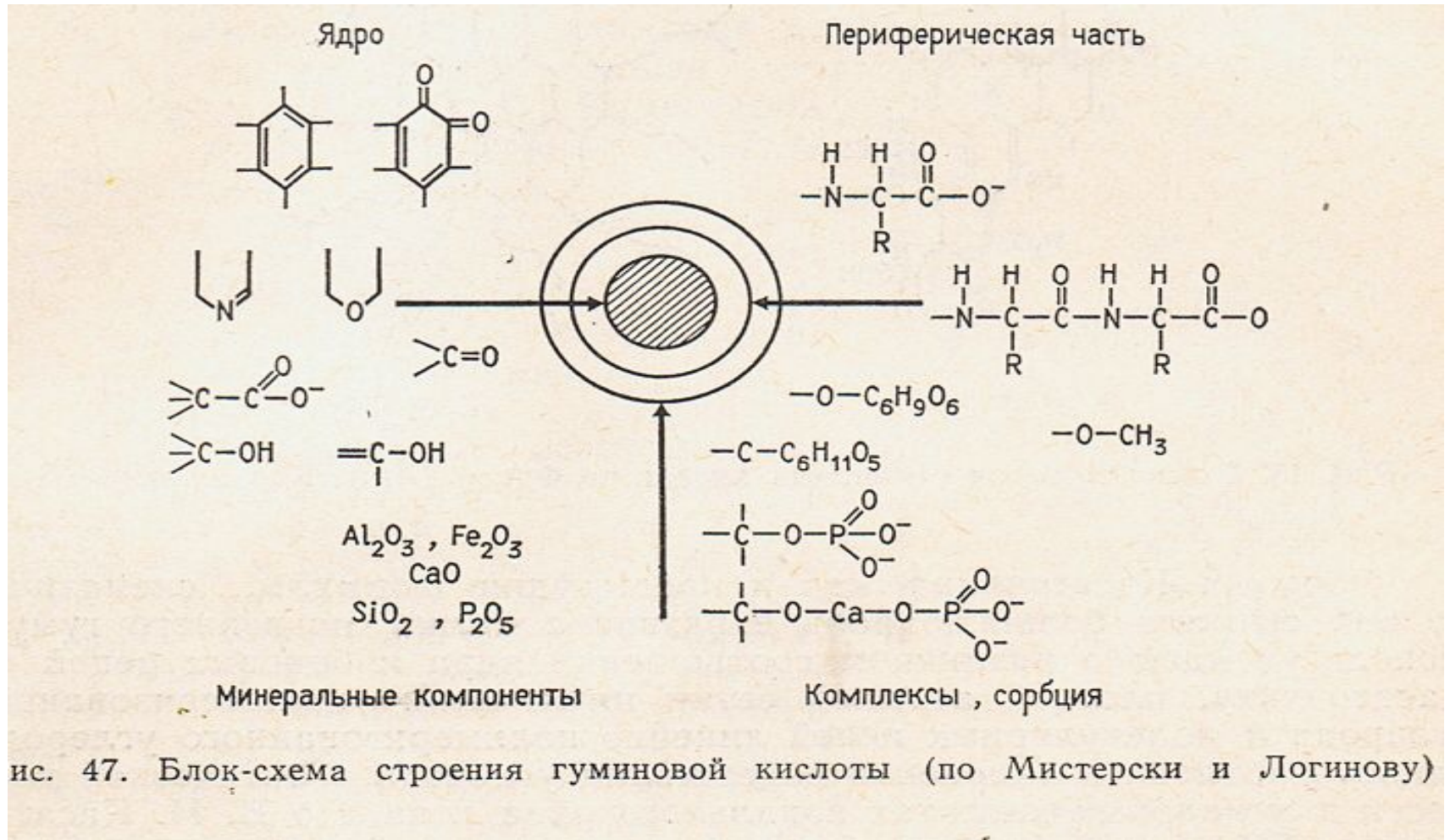
альдегидные — $R-CHO$, карбоксильные $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$, карбо-

ксилатные $\left[-R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O \right]^-$, кетонные $R-CO-R'$, метоксильные —

OSn_3 , фенольные  , хинонные  , гидроксихионон-

ные  , пептидные $-C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-C-$.

Строение гумусовых кислот



ис. 47. Блок-схема строения гуминовой кислоты (по Мистерски и Логинову)

Строение гумусовых кислот

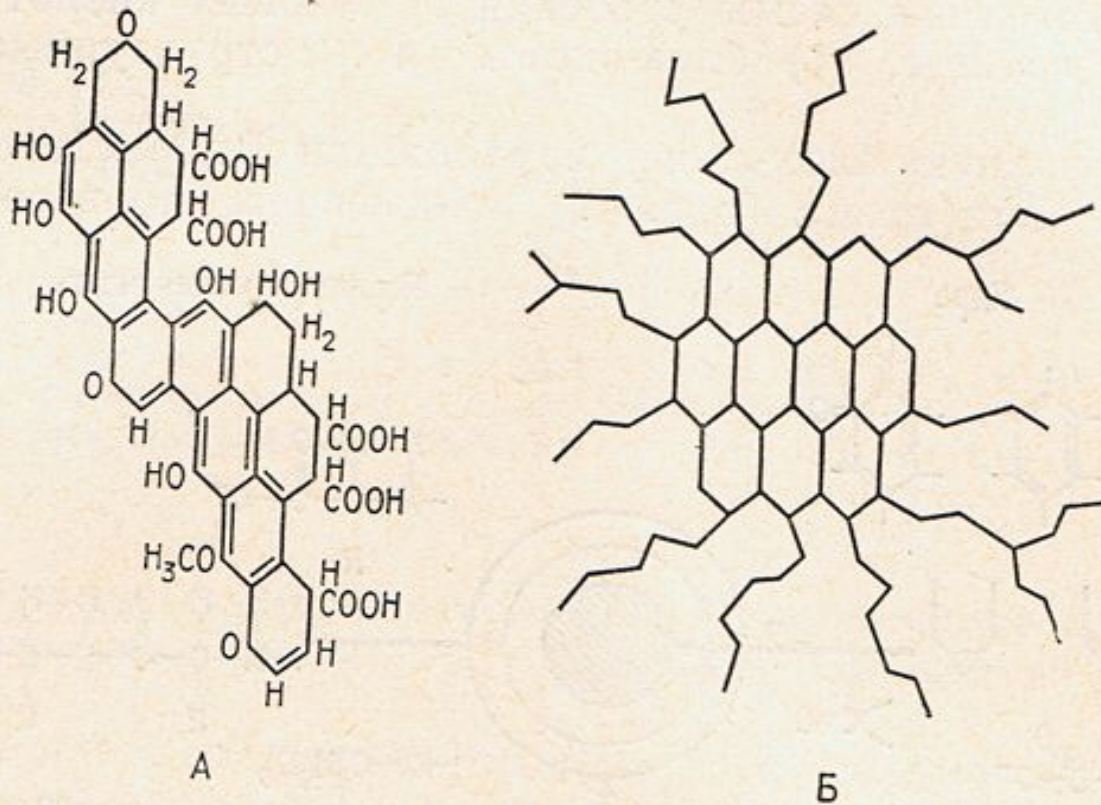


Рис. 48. Схема строения гуминовых кислот по Фуксу (А) и Касаточкину (Б)

Строение гумусовых кислот

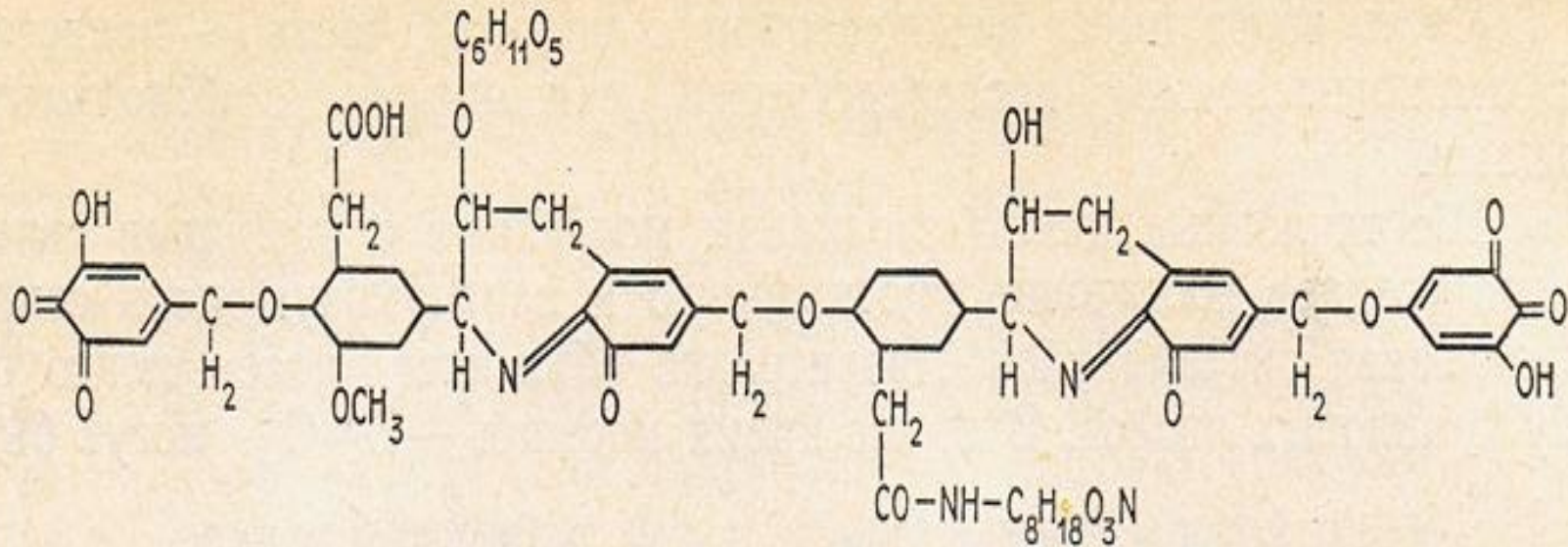
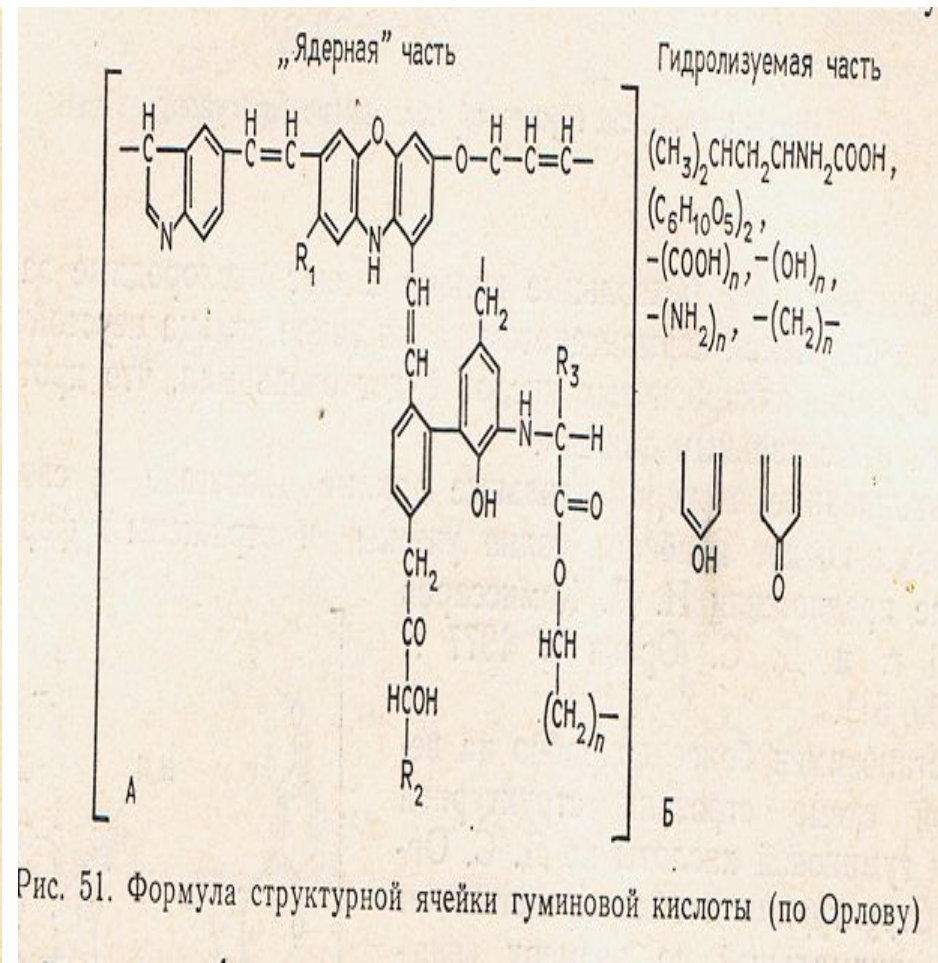
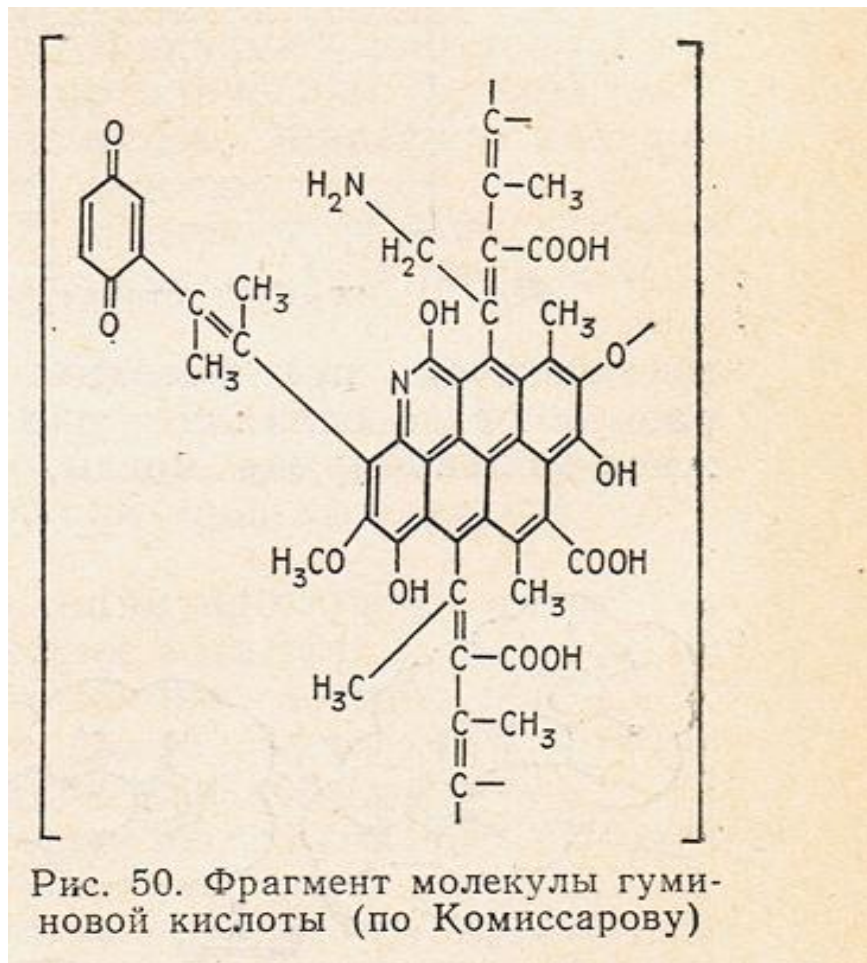


Рис. 49. Формула гуминовой кислоты по Драгунову

Строение гумусовых кислот



Строение фульвокислот

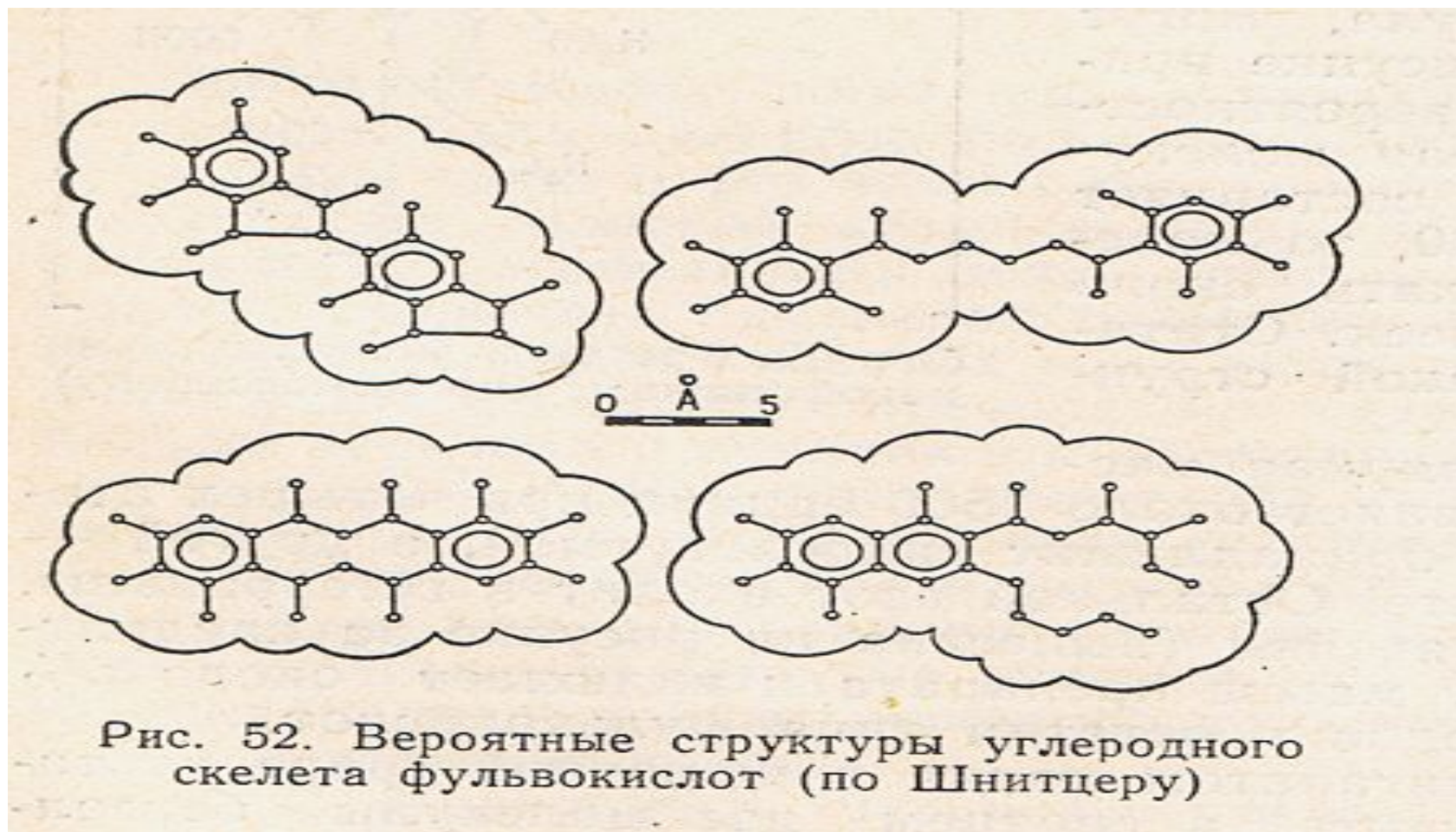


Рис. 52. Вероятные структуры углеродного скелета фульвокислот (по Шнитцеру)

Гипотезы образования гумусовых кислот

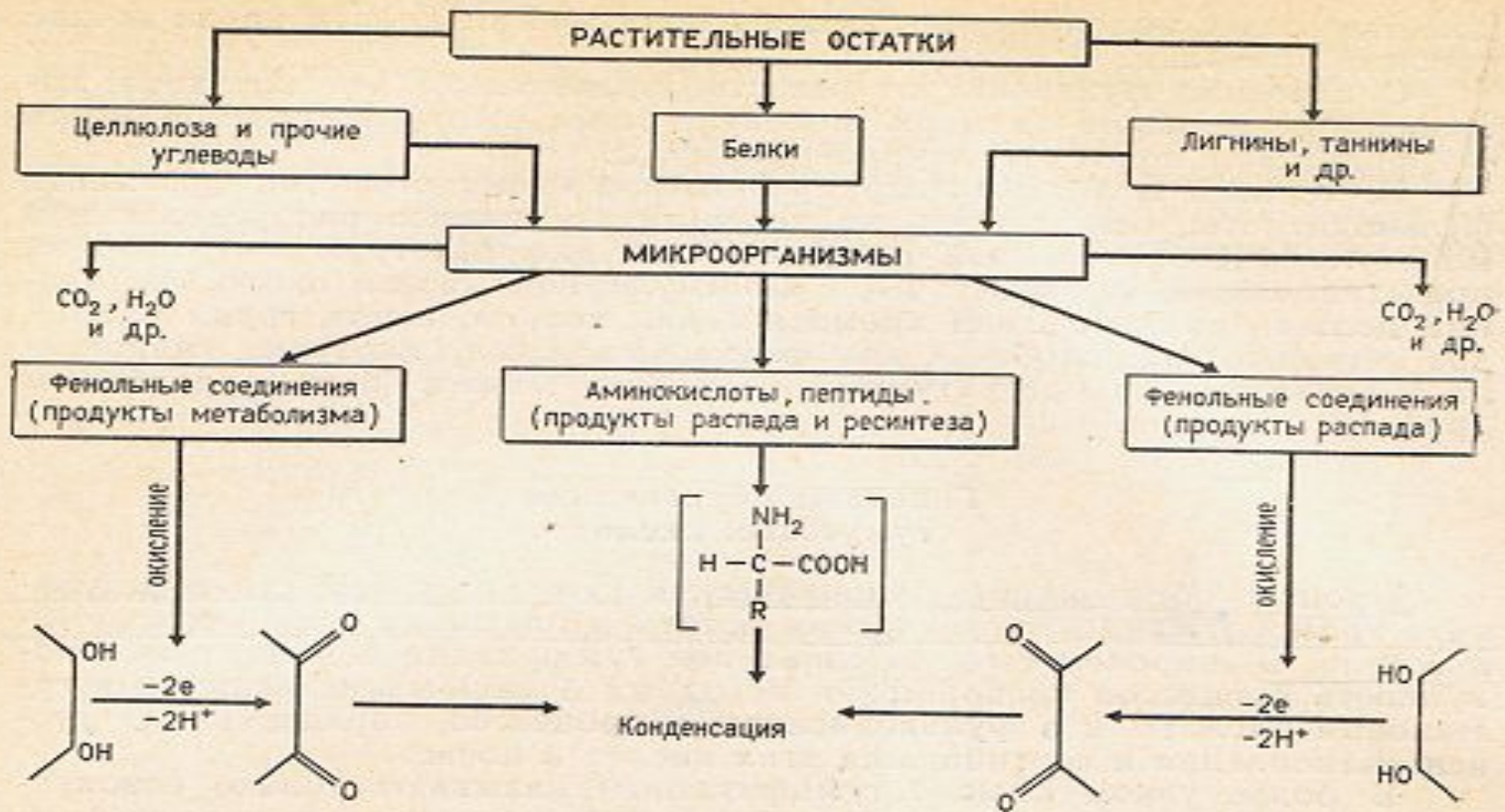


Рис. 53. Схема процесса гумификации (по Кононовой)

Гипотезы образования гумусовых кислот

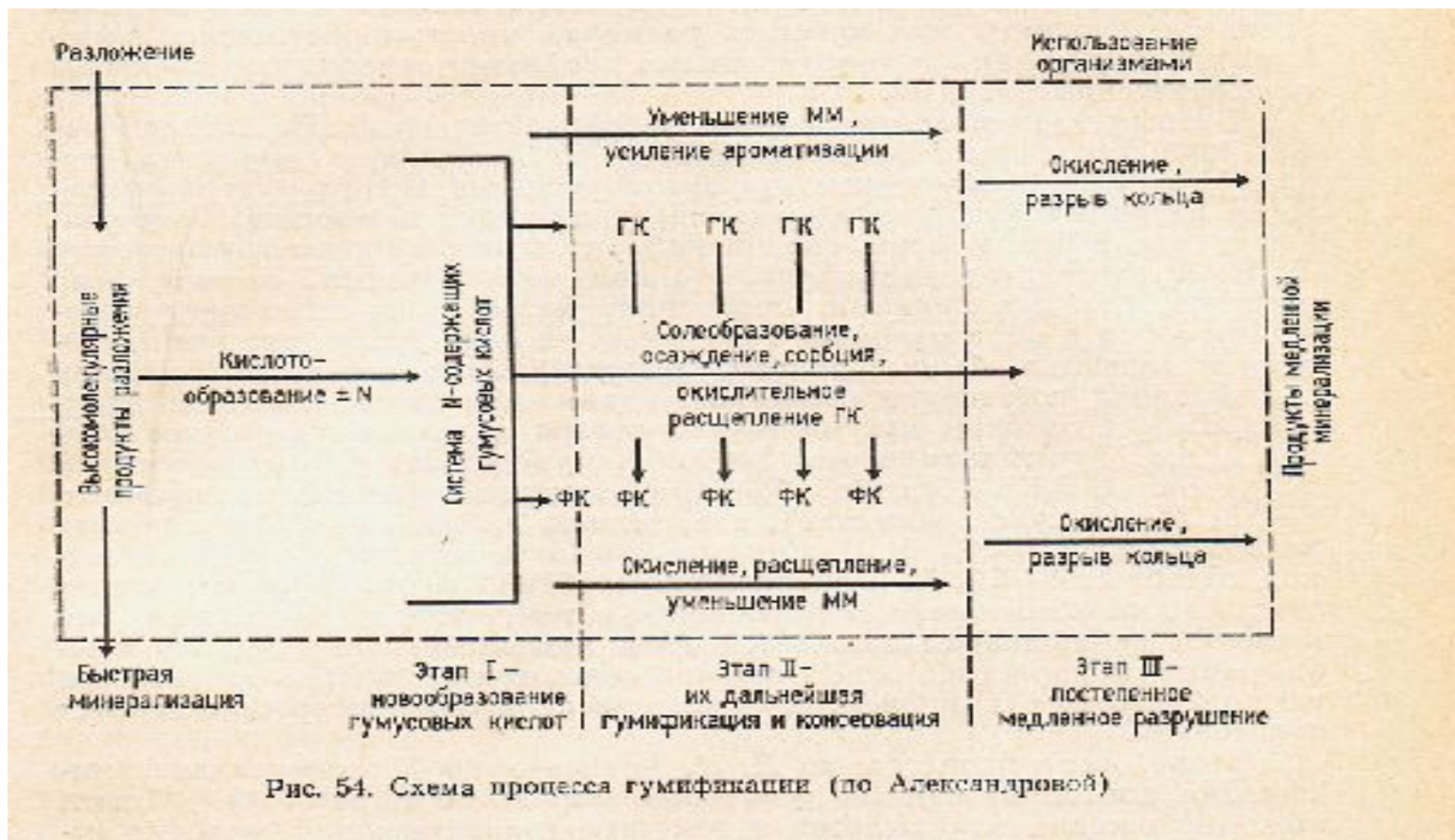


Рис. 54. Схема процесса гумификации (по Александровой)

Группы органоминеральных соединений в почвах (по Александровой, 1980)

Типы органоминеральных производных	Главнейшие представители	Вероятные формы связей	Схемы строения	Устойчивость
Гетерополярные соли	свободные гуматы и фульваты	ионная	$R \begin{cases} (\text{COO}^-\text{Me}_1^+)_n \\ (\text{O}^-\text{Me}_1^+)_m \end{cases}$ <p>где $\text{Me}_1 - \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$</p>	легко меняют состав катионов за счет обменных реакций
Комплексно-гетерополярные соли	алюмо- и железогумусовые кислоты и их соли с катионами сильных оснований	координационная	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH} \quad \text{OOC} \quad \text{R} \begin{cases} (\text{COO}^-\text{H}^+)_{n-1} \\ (\text{O}^-\text{H}^+)_{m-1} \end{cases} \\ \diagdown \quad \quad / \quad \diagdown \quad / \\ \text{Me} \quad \text{HO} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{O} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>где $\text{Me} - \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$</p>	разрушаются при кислой ($\text{pH} < 4,5$) и щелочной ($\text{pH} > 10$) реакциях
Сорбционные комплексы	алюмо- и железогумусовые комплексы	хемосорбционная	$\text{Me}(\text{OH})_3 \left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OOC} \quad \text{R} \begin{cases} (\text{COO}^-\text{H}^+)_{n-1} \\ (\text{O}^-\text{H}^+)_{m-1} \end{cases} \\ \quad / \quad \diagdown \quad / \\ \text{Me} \quad \text{HO} \\ \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \right]$	разрушаются при кислой реакции ($\text{pH} < 3$)
	кремнегумусовые комплексы	адгезивная (?)	$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \dots \text{R} \begin{cases} (\text{COOH})_n \\ (\text{OH})_m \end{cases} \\ \text{H}_2\text{O} \dots [\text{RMe}] \begin{cases} \text{COO}^- \\ \text{O} \end{cases} \text{Me}_1^+ \end{array} \right]$	

Водородная связь с органическими веществами может осуществляться и за счет адсорбированных молекул воды.

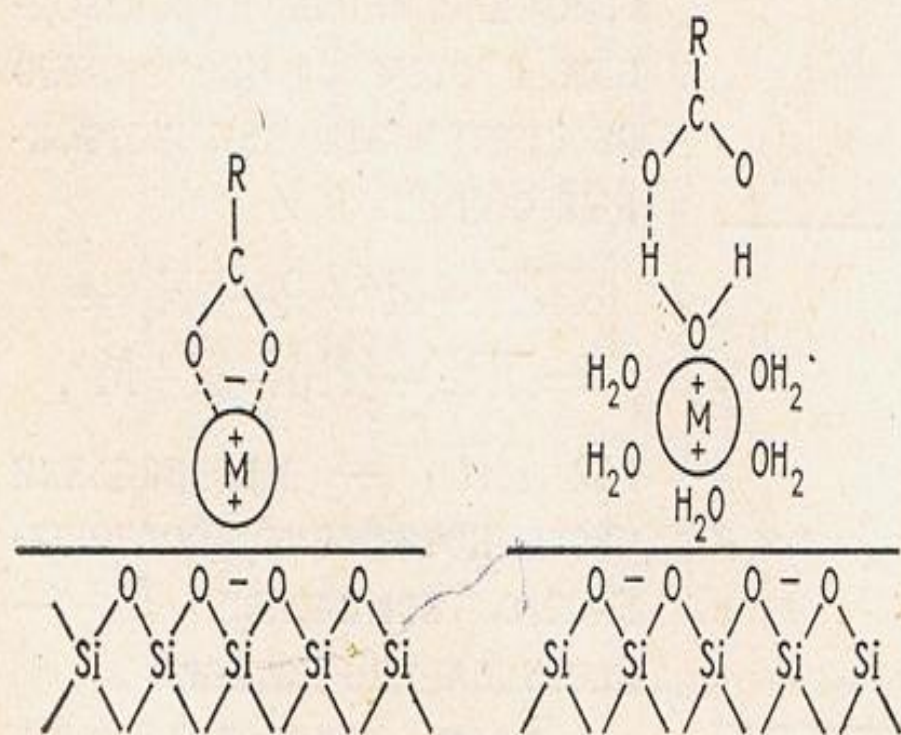
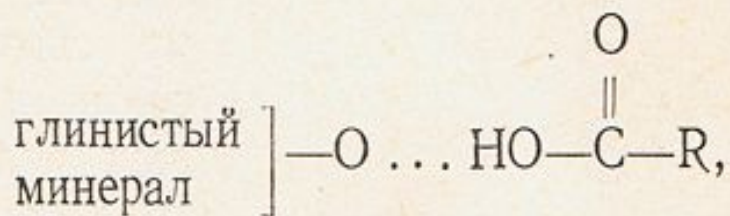


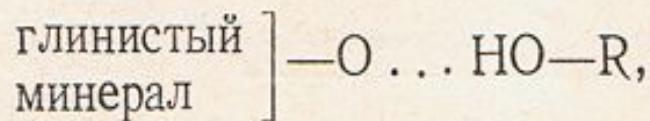
Рис. 56. Образование минералоорганических соединений посредством катионных мостиков

Среди возможных механизмов образования соединений гумусовых веществ со слоистыми алюмосиликатами очень большая; возможно, ведущая роль принадлежит поливалентным катионам, особенно Fe^{3+} и Al^{3+} , способным одновременно образовать связь и с анионом гумусовой кислоты, и с отрицательно заряженными группами на поверхности алюмосиликатов. Схема таких соединений, по Д. Гринланду, показана на рис. 56. Образующий

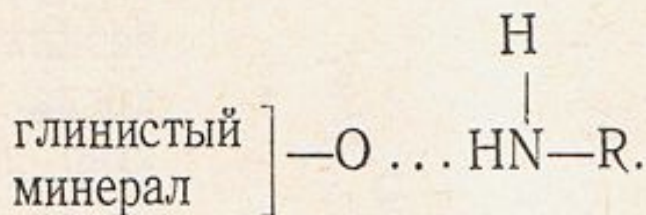
Кислород на поверхности глинистого минерала образует водородную связь с карбоксильной группой гумусовых кислот:



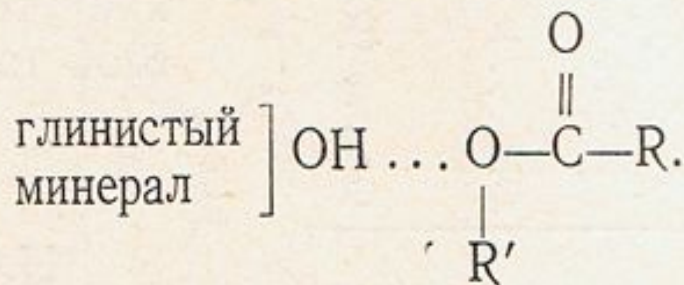
с гидроксилами:



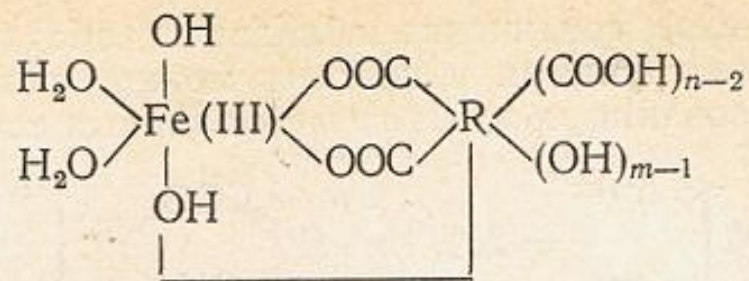
с аминогруппами:



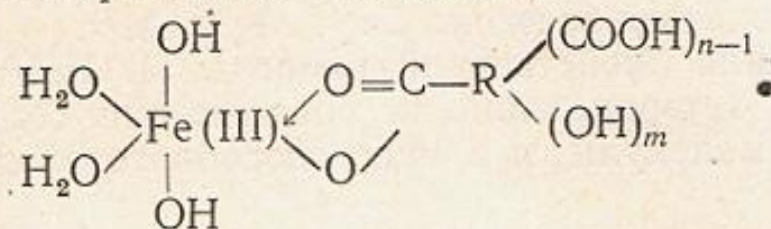
Гидроксильная группа минерала реагирует с кислородом эфирных групп:



Типы органических производных	Главнейшие представители	Вероятные формы связи	Схемы строения	Устойчивость
глиногумусовые комплексы групп монтмориллонита, гидрослюд, каолинита, и других алюмосиликатов		хемосорбционная (—) адгезионная (...)	<p>The diagram illustrates the structure of a clay-humic complex. It features a central layer of aluminum (Al) coordinated to oxygen (O) atoms, which are in turn bonded to silicon (Si) atoms. The Al atoms are also bonded to hydroxyl (OH) groups. Various organic groups are attached to the Al and Si atoms, including carboxylic acid groups (COOH), metal-organic complexes (RMe), and protonated species (COO-H⁺).</p>	разрушаются при длительном воздействии растворов с кислотой и щелочной реакцией

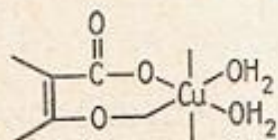


3. Взаимодействуя только с одной карбоксильной группой, способной занимать два координационных места:

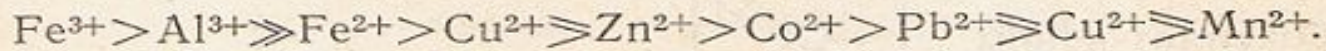


Гумусовые вещества образуют соли и комплексные соединения не только с Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, но также с переходными металлами, которые выступают в почве в роли микроэлементов или относятся к токсичным элементам, загрязняющим почву.

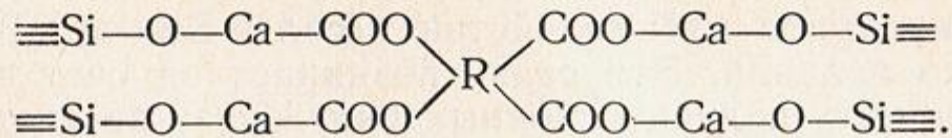
Экспериментально показано, что, взаимодействуя с гуминовой кислотой, Cu^{2+} образует две связи с кислородными донорными группами гуминовой кислоты по схеме:



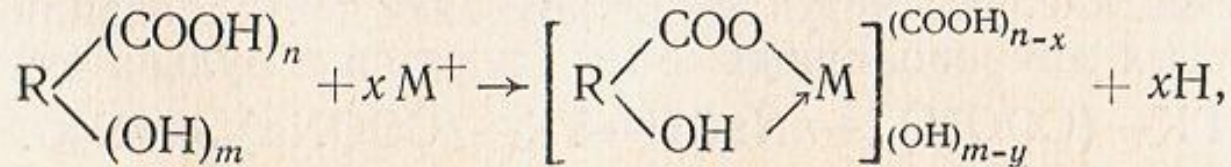
По способности образовывать соединения с гумусовыми веществами различные катионы располагаются в ряд



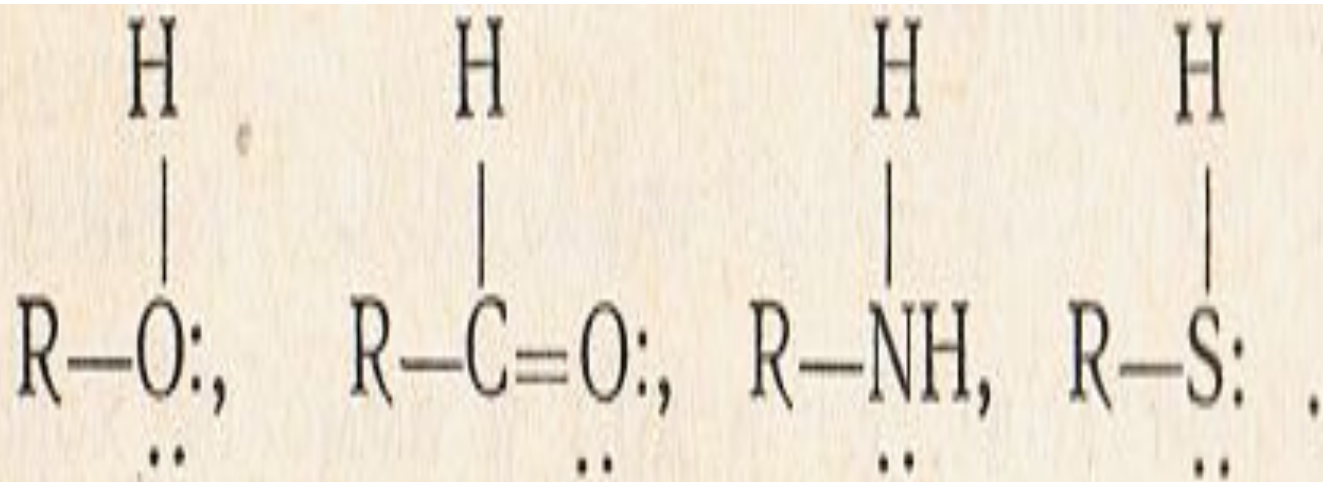
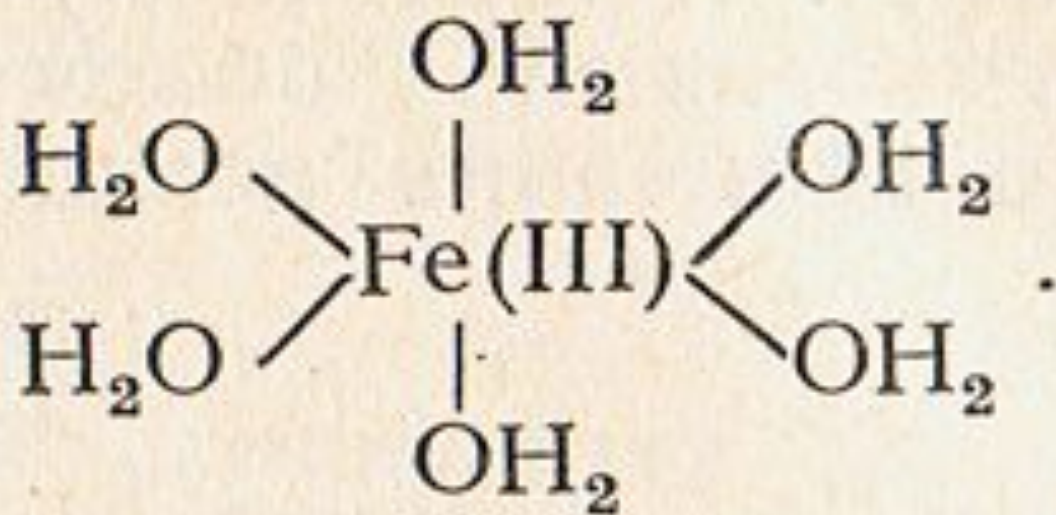
Образование гетерополярных солей гумусовых кислот с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} может вызывать формирование мостиков между гумусовыми кислотами и глинистыми минералами по схеме Е. Н. Гапона. Роль мостиков здесь выполняют катионы кальция:



По Л. Н. Александровой, взаимодействие металла с гумусовыми кислотами приводит к образованию комплексной соли, в которой металл входит в анионную часть молекулы:



где $\text{M} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ или $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$.



Элементный состав почв

A – органно-аккумулятивный горизонт, всегда содержит повышенное количество элементов биогенов: C, P, N.

AEL – горизонт накопления кремнезема относительно содержания всех других элементов.

B(m, fe, h) – иллювиальные горизонты, в которых могут относительно накапливаться такие элементы: C, Fe, Al.

B(Ca, S) – горизонты накопления солей (карбонатов, гипса и др.).

По распределению химических элементов в почвенном профиле диагностируются процессы почвообразования: **подзолообразование, буроземообразование, дерновый процесс, осолодение, лессиваж и т.д.**

Валовой химический состав ? почв

Глубина, см	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO₂ SO ₃	SiO ₂ :R ₂ O ₃
0-10	76,40	11,01	2,47	3,73	0,94	1,93	2,18	0,28	
40-50	76,00	13,28	3,32	4,54	0,93	1,27	2,34	0,16	
80-90	75,90	13,60	3,66	4,72	1,32	1,75	2,30	0,20	
140-150	68,9	11,70	1,67	10,43	1,36	1,10	1,74	0,13	

Молекулярные отношения SiO₂:R₂O₃ = x₁/x₂

$$R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$$

$$\%SiO_2 : \text{м.м.} = x_1$$

$$\%R_2O_3 : \text{м.м.} = x_2$$

Валовой химический состав ? почв

Глубина, см	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ :R ₂ O ₃
4-15	60,34	22,01	6,78	2,87	3,10	3,00	1,32	
20-30	60,89	22,42	8,22	2,64	1,83	2,83	0,97	
40-50	62,04	22,22	8,10	2,40	1,42	2,81	0,90	
60-70	59,71	23,08	8,32	2,83	1,99	2,88	0,84	
90-100	59,40	22,72	8,68	3,59	1,95	2,89	0,52	
90-100	53,44	20,63	14,30	3,15	3,86	2,60	0,51	

Молекулярные отношения SiO₂:R₂O₃ = x₁/x₂

$$R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$$

$$\%SiO_2 : \text{м.м.} = x_1$$

$$\%R_2O_3 : \text{м.м.} = x_2$$

Валовой химический состав ? почв

Глубина, см	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	SiO ₂ :R ₂ O ₃
0-6	71,32	15,97	4,74	2,01	0,98	2,07	2,35	0,69	
13-18	70,13	15,96	5,42	1,85	0,98	2,25	2,21	0,73	
35-40	65,44	20,27	6,60	1,81	1,68	1,87	1,99	0,65	
60-65	61,49	23,21	6,68	2,88	1,46	1,98	2,21	0,62	
90-95	61,56	23,30	6,51	3,26	1,22	1,74	2,41	0,59	

Молекулярные отношения $SiO_2:R_2O_3 = x_1/x_2$

$$R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$$

$$\%SiO_2 : \text{м.м.} = x_1$$

$$\%R_2O_3 : \text{м.м.} = x_2$$

Валовой химический состав ? почв

Глубина, см	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ :R ₂ O ₃
0-24	72,80	15,07	4,93	1,08	1,06	1,93	2,18	
25-35	75,07	12,23	5,03	1,27	1,02	2,27	2,34	
40-50	69,12	17,12	6,37	0,94	1,38	1,75	2,30	
60-70	64,26	20,80	8,20	1,14	1,45	1,10	1,74	
120-130	67,97	18,18	6,88	1,24	0,89	1,52	2,30	

Молекулярные отношения $SiO_2:R_2O_3 = x_1/x_2$

$$R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$$

$$\%SiO_2 : \text{м.м.} = x_1$$

$$\%R_2O_3 : \text{м.м.} = x_2$$

Валовой химический состав ? почв

Глубина, см	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	SiO ₂ :R ₂ O ₃
5-11	65,38	14,55	5,86	1,91	2,29	0,17	0,30	
30-40	65,19	15,06	6,15	1,82	2,57	0,13	0,21	
40-50	64,94	15,69	6,19	1,65	2,66	0,12	0,17	
50-60	65,08	15,54	6,05	1,53	2,86	0,13	0,17	

Молекулярные отношения $SiO_2:R_2O_3 = x_1/x_2$

$R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$

%SiO₂ : м.м. = x₁

%R₂O₃ : м.м. = x₂

По абсолютному содержанию в почвах все элементы делятся на несколько групп.

- **Si, O** (десятки процентов)
- **Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C** (от десятых долей процента до нескольких процентов). Это макроэлементы.
- **Ti, Mg, N, P, S, H** (десятые и сотые доли процента). Это переходная группа к микроэлементам.
- **Ba, Sr, B, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se** и другие. Это микро- и ультрамикроэлементы. Содержатся в количествах 10^{-3} – 10^{-10} долях %.

Классификация Перельмана. Выделяется 2 группы: воздушные мигранты и водные мигранты.

Воздушные мигранты представлены: пассивными элементами (**инертные газы – He, Ne, Ar** и другие) и активными элементами, образующими соединения в условиях атмосферы (**O, H, C, N**).

Водные мигранты различаются по степени подвижности в восстановительной обстановке и окислительной обстановке.

- Очень подвижные и подвижные: **Cl, Br, S, Ca, Na, Mg, Cr, Ra, F, B.**
- Слабо подвижные: **K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, Tl, Si, P, Ge, Zn, Sb, As.**

Элементы можно разделить по степени биофильности:

- максимальная биофильность – **C.**
- высокая – **N, H.**
- средняя – **O, Cl, S, P, B, Br** и другие
- низкая – **Fe, Al.**

Элементы, играющие конституционную роль, т.е элементы входящие в состав кристаллической решетки минералов и элементы органики: **Si,Al,Fe,Ca,Mg,K,Na,O,C,N,H,P.**

Педоморфные элементы, оказывающие влияние на строение почв. Особую роль среди педоморфных элементов играют элементы-пигменты: **C,Fe,Mn,Ca,Si.**

K= атомная масса элемента / молекулярная масса окисла.

$$\text{Моль/кг} = \frac{\% \text{ Fe} \times 10}{\text{Ат. масса Fe}}$$

Мольные доли – это число молей данного элемента отнесенная к числу молей всех элементов, входящих в состав почвы. Мольные доли исчисляются от **0 до1.**

$$A = 1000 \times H \times V \times X$$

A – запас элемента в кг/га

H – мощность почвенного профиля или горизонта в см.

V – объемная масса г/см³

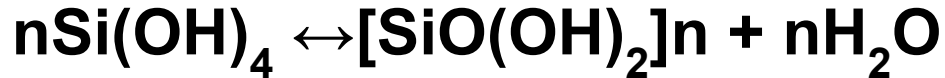
X – содержание элемента в %

Соотношения: **C: H, C: N, C: O, SiO₂ : Al₂O₃, SiO₂ : Fe₂O₃**, характеризуют тип строения гумусовых веществ, степень минерализации гумуса, тип коры выветривания.

Для оценки потери или накопления щелочных и щелочноземельных элементов в почвах используют

отношения: **Na_2O+K_2O/Al_2O_3** ,
 $CaO+MgO/Al_2O_3$.

Кремний (Si)



Al (алюминий)

Алюминаты все вместе образуют шпинели (алюминат магния – MgAlO_4 , алюминат железа – FeAlO_4 , алюминат марганца – MnAlO_4).

алюминовые квасцы ($\text{KAl}(\text{SiO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ – квасцовый камень – алунит).

Гор и- зон Т	Глу бин а, см	Fe ₂ O ₃ вало вое	Fe ₂ O ₃ силикатн ое		Fe ₂ O ₃ несилика тное		Fe ₂ O ₃ несиликатное окристаллизованное			Fe ₂ O ₃ Таблица 5 несиликатное сильно окристал- лизованное			
			%	% от вало вого	%	% от вало вого	%	% от валовог о	% от несили катного	%	% от вало вого	% от несиликат ного	% от несиликат ного окристалл изованног о
АУ	0-11	4,90	3,39	69	1,51	31	0,79	16	52	0,35	7	23	44
АЕ LM	11-2 5	4,96	3,28	66	1,68	34	0,81	16	48	0,24	5	14	30
ЕL М	25-4 2	5,00	3,46	69	1,54	31	1,16	23	75	0,52	10	34	45
ВТ	42-9 1	5,08	3,32	65	1,76	35	1,36	27	77	0,70	14	40	51
ВС	91-1 12	4,67	3,23	69	1,44	31	1,20	26	83	0,18	4	12	15
С	115- 120	3,20	2,73	85	0,47	15	0,34	11	72	0,25	8	53	74

Горизонт	Глубина, см	Fe ₂ O ₃ несиликатное слабоокристаллизованное				Fe ₂ O ₃ аморфное			Fe ₂ O ₃ аморфное минеральное				Fe ₂ O ₃ аморфное органо-минеральное			
		%	% от валового	% от несиликатного	% от несиликатного окристаллизованного	%	% от валового	% от несиликатного	%	% от валового	% от несиликатного	% от аморфного	%	% от валового	% от несиликатного	% от аморфного
AY	0-11	0,44	9	29	56	0,72	15	48	0,51	10	34	71	0,21	4	14	29
AELM	11-25	0,57	11	34	70	0,87	17	52	0,77	15	46	89	0,10	2	6	11
ELM	25-42	0,64	13	41	55	0,38	8	25	0,26	5	17	68	0,12	2	8	32
BT	42-91	0,66	13	37	49	0,40	8	23	0,25	4	14	63	0,15	3	8	37
BC	91-112	1,02	22	71	85	0,24	5	17	0,21	4	14	88	0,03	1	2	12
C	115-120	0,09	3	19	26	0,13	4	27	0,12	4	25	92	0,01	0	2	8

Fe (железо)

Кларковое содержание – 4,65

В почвах и коре выветривания находится в 2-х и 3-х валентных формах.

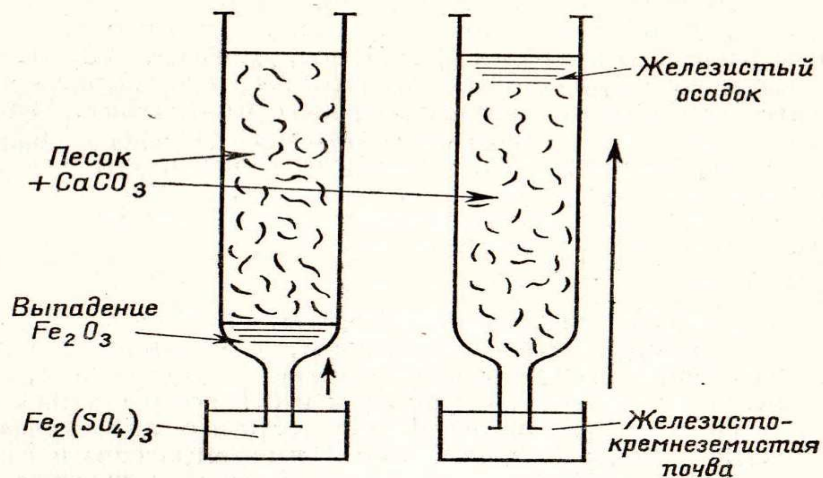
В почвах различают четыре основных состояния железа:

- коллоидное состояние
- обменное и растворимое
- свободное и нерастворимое
- псевдорастворимое комплексное

сидерит – красный $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, гетит – буро-красный $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гематит – красный Fe_2O_3 .

аналитически можно выделить шесть форм железа:

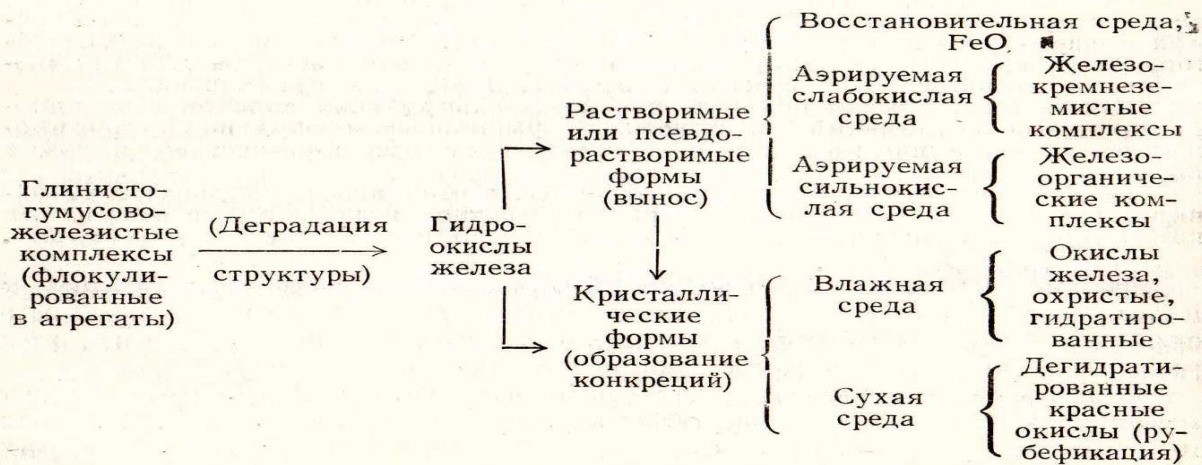
- органно-минеральные
- аморфные
- слабо окристаллизованные несиликатные
- средне окристаллизованные несиликатные
- сильно окристаллизованные несиликатные
- силикатные



Р и с. 37. Опыты Демолона и Бастиса по миграции железа в карбонатной среде

Таблица 3

Схема эволюции гидроокислов железа в процессе деградации бурых лесных почв



Ca (кальций), Mg(магний)

Кларковое содержание кальция – 3,3, магния – 2,07. Эти элементы входят в состав силикатов, алюмосиликатов (полевых шпатов, фельдшпатидов, пироксенов, амфиболов, гранатов и т.д.). **Магний** присутствует в слюдоподобных минералах: тальк, слюды, хлориты.

Содержание валового **Ca** в незасоленных почвах не превышает **1-3%**. В засоленных почвах кальций содержится в составе карбоната кальция и гипса (CaCO_3 , CaSO_4)

Mg входит в состав глинных минералов: хлоритов, вермикулитов, гидрослюд, поэтому в меньшей степени, чем кальций выносятся из коры выветривания. Магний входит в состав хлорофилла. Содержание валового магния в почвах так же невелико, **1-3%**.

Na (натрий), K (калий)

Натрий и калий входят в состав первичных породообразующих минералов, которые при выветривании на первых стадиях образуют карбонаты.

Накопление натрия в почвах в больших количествах приводит к засолению почв хлоритами (NaCl), сульфатами (Na_2SO_4) и содой (Na_2CO_3).

натрий внедряясь в ППК разрушает его (диспергирует), способствует растворению гумуса

калий закрепляется в кристаллических решетках глинистых минералов, особенно гидрослюд (иллита).

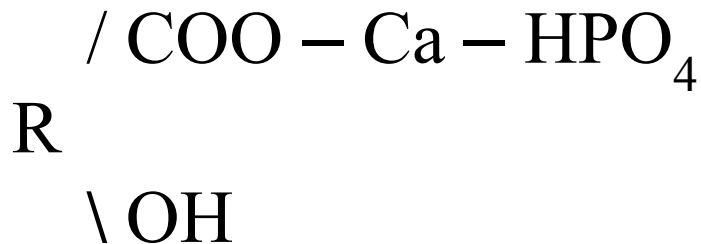
Р (фосфор)

Кларковское содержание 0,1%. Встречается в апатитах и его формах: хлорапатит - $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})$, фторапатит - $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4\text{F})$.

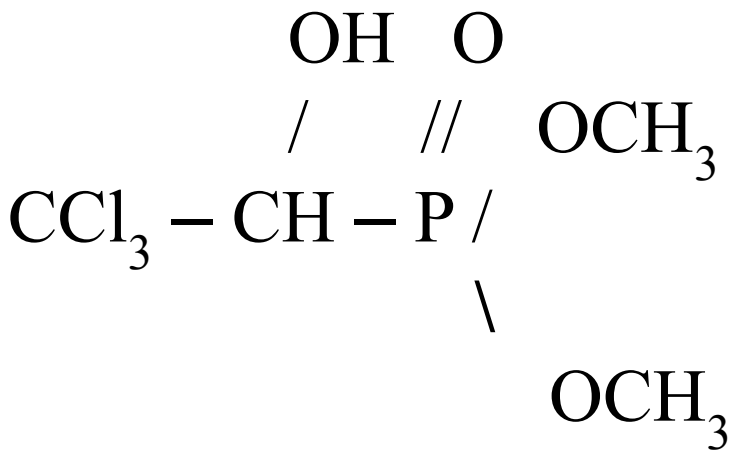
Водозные минералы

Средние и кислые соли ортофосфорной кислоты H_3PO_4 – ортофосфаты. В природе они составляют – 95% - всех природных фосфатов.

Ортофосфаты образуют с органическим веществом связи через катионные мостики Ca, Fe, Al.



фосфорорганическое соединение Р — С
(инсектицидный препарат — хлорофос).



Соединения фосфора в почвах подвергаются различным превращениям:

- минерализация органических соединений под воздействием микрофлоры;
- увеличение подвижности фосфорсодержащих веществ, т.е. превращение трудно-растворимых веществ в более легкорастворимые или переход их в почвенный раствор. Это превращение трикальцийфосфата в ди или моно кальцийфосфат.



- Имобилизация – превращение неорганических соединений фосфора в органические. При этом фосфор становится недоступным растениям (фосфолипиды, нуклеиновые кислоты и т. д.).
- Фиксация фосфора – потеря растворимости фосфора за счет образования прочных связей с минеральными компонентами почв, особенно с **железом, алюминием и кальцием**. В растворах ионы PO_4^{-4} преобладают только при $\text{pH} > 12$. А недиссоциированные молекулы преобладают при $\text{pH} < 1-2$, в интервале $\text{pH} = 2-8$ преобладает частица H_2PO_4^- .

Mn (марганец)

Кларковое содержание в литосфере 1×10^{-1} . Среднее содержание в метровом слое почвы колеблется от 0,01 – 0,02 до 0,15 – 0,20% и близко к содержанию P, Ti, S.

Для марганца характерны степени окисления +2 +4 – это ионная форма марганца Mn^{+2} и оксид MnO_2 . Менее стабилен в почвах Mn^{+3} . Соединения марганца высших степеней валентности, т.е. Mn^{+5} , Mn^{+6} , Mn^{+7} – в почвах не встречаются. Содержание и поведение марганца в почвах полностью зависит от окислительно-восстановительной обстановки.

Многие соединения марганца в определенных условиях несут либо кислотные свойства, либо щелочные.

$Mn(OH)_2$; $Mn(OH)_3$; $Mn(OH)_4$ – основные свойства.

H_2MnO_4 ; $HMnO_4$ – кислотные свойства.

Подвижны соединения марганца в кислой и в восстановительной среде, неподвижны соединения марганца в щелочной и окислительной среде.

В почвах обменная форма марганца хорошо поглощается глинисто-гумусовым комплексом.

S (Сера)

Первая группа соединений (**минеральных**) серы это производные окислов серы SO_2 и SO_3 . Эти окислы хорошо растворимы в воде, растворяясь они дают сернистую и серную кислоты, а те в свою очередь соли – сульфиты и сульфаты.

Вторая группа соединений это сероводородная кислота и ее соли. Сероводородная кислота (H_2S) это слабая кислота. Соли этой кислоты – сульфиды плохо растворимы в воде.

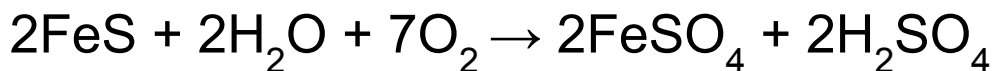
Органические соединения серы

Сера образует с углеродом прямые связи типа C – S или взаимодействует через кислородные мостики по типу эфиров. Наиболее важные соединения серы это аминокислоты. Очень часто встречаются в остатках растений и микроорганизмов витамины B_1 , B_2 , B_6 , B_{12} , антибиотики пенициллинового ряда

Окисление элементарной серы проходит в несколько этапов:

$\text{S} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{-2} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{-2} \rightarrow \text{SO}_3^{-2} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, тиосульфат \rightarrow тетраионат \rightarrow сульфит \rightarrow сульфат.

Окисление пирита приводит к накоплению серной кислоты:



N (азот)

Азотистые соединения в почвах делятся на две группы: **минеральные и органические.**

Минеральные формы азота – это **аммонийные и нитратные** (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-).

Основная часть азота почв находится в составе органического вещества (неспецифической и специфической природы).

Трансформация соединений азота в почвах состоит из следующих этапов:

- фиксация атмосферного азота свободно живущими или клубеньковыми бактериями,
- превращение азот содержащих соединений органических остатков в гумусовые кислоты,
- аммонификация органических азот содержащих соединений,
- окисление аммонийного азота до нитритного и затем до нитратного,
- денитрификация и потеря азота в атмосферу.

Микроэлементы – это элементы, содержание которых в почве выражается в количествах $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-10} \%$, т.е. сюда входят элементы 5, 6, 7 и большей части 4 периодов системы Менделеева. Многие из этих веществ в малых концентрациях необходимы для нормального развития организмов, но в повышенных количествах оказывают на них токсичное воздействие.

Часто с понятием токсичности – связывают понятие «**тяжелые металлы**». Это заблуждение, так как в группу «тяжелые металлы» часто попадают: Cu, Zn, Co, Mo, Mn, Fe и другие элементы, так необходимые живым организмам для нормальной их жизнедеятельности. Но есть группа металлов, действительно негативно влияющая на почву и растения. Это ртуть - **Hg**, кадмий - **Cd**, свинец - **Pb**. Их считают наиболее опасными загрязнителями окружающей среды.

Радиоактивные элементы (радиоактивность почв)

Значительная часть естественной радиоактивности почв связана с радиоизотопами тяжелых элементов, с порядковыми номерами $Z \geq 82$.

U^{238} – уран 238 с периодом полураспада $4,5 \cdot 10^9$ лет.

U^{235} – (актиний) с периодом полураспада $7,2 \cdot 10^8$ лет.

U^{232} – (торий) с периодом полураспада $1,4 \cdot 10^{10}$ лет.

Это три изотопа урана, каждый из них имеет соответственно 17, 14, 12 радиоактивных изотопов, распадающихся с излучением в основном α - частиц (ядер гелия). Конечные продукты распада этих элементов представлены изотопами свинца соответственно: Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} .

Особую опасность представляют долго живущие радиоактивные элементы. По степени подвижности в почвенном профиле их можно распределить в последовательности: $Sr^{90} > Ru^{106} > Cs^{137} > Ce^{144} > I^{129}$. Скорость самоочищения почв от этих радионуклеидов определяется скоростями их радиоактивного распада, вертикальной и горизонтальной миграции.

Почвенные растворы и их роль в почвообразовании.

«Почвенные растворы, поддерживая жизнь и давая возможность существования зеленой наземной растительности, являются, очевидно, основным элементом механизма биосферы, ее суши».
В.И.Вернадский

Какова роль почвенных растворов.

1. Почвенные растворы влияют на состав миграционных потоков вещества в почве и ландшафте т.е. исполняют транспортную роль, поскольку формируют состав гравитационного стока влаги из почв водосборного бассейна в ручьи и реки.

2. Почвенные растворы отражают изменения, происходящие в почве под влиянием биологических, химических и физико-химических процессов.

3. Жизнедеятельность растений и микроорганизмов также невозможна без почвенного раствора, который выполняет для них как защитно-регуляторную функцию (депо влаги), так и является источником питания.

Почвенный раствор как компонент гетерогенной системы.



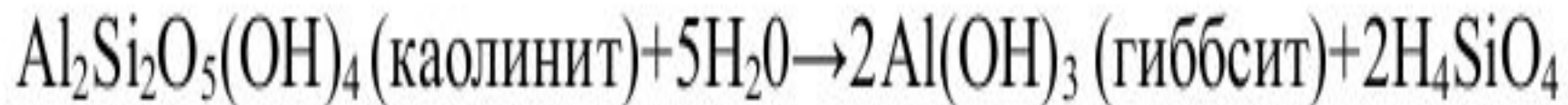
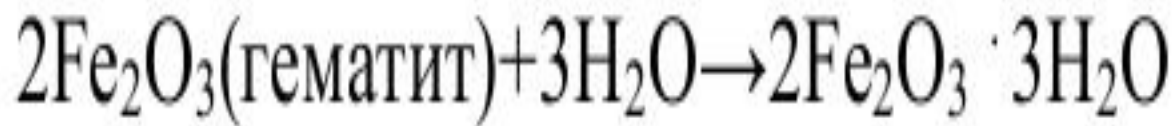
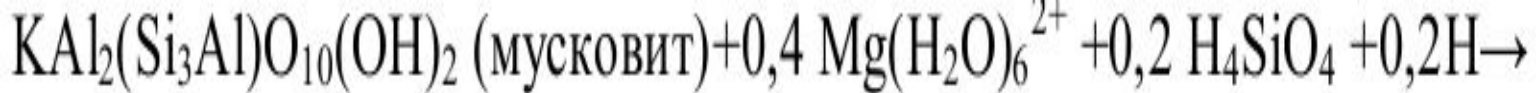
Рис. 1. Почвенный раствор как компонент открытой многофазной системы

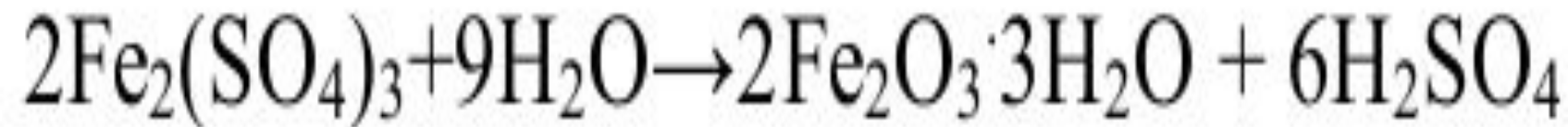
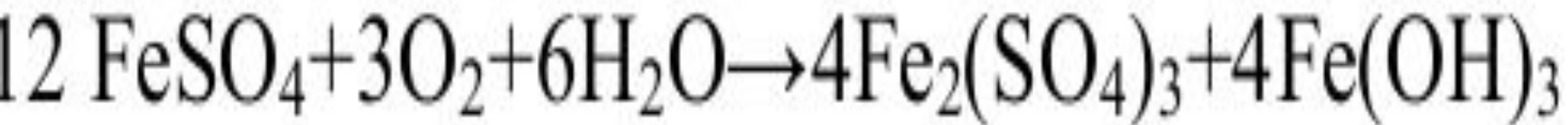
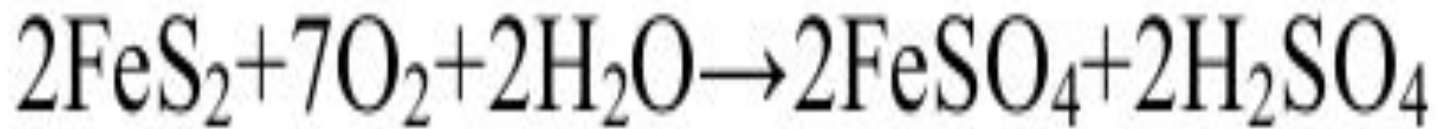
Обычные катионы в почвенном растворе: Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , NH_4^{+} , Na^{+} . Анионы: HCO_3^{-} , SO_4^{-2} , NO_3^{-} , Cl^{-} .

Вода является основным фактором, обеспечивающим процесс химического выветривания минералов. В процессе растворения разрушается кристаллическая структура растворяемого вещества. Теплота растворения состоит из суммы теплоты соответствующего фазового перехода $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ и теплоты сольватации (гидратации) $\Delta H_{\text{сол.}}$:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{сол.}}$$







Образование раствора. Гидратация

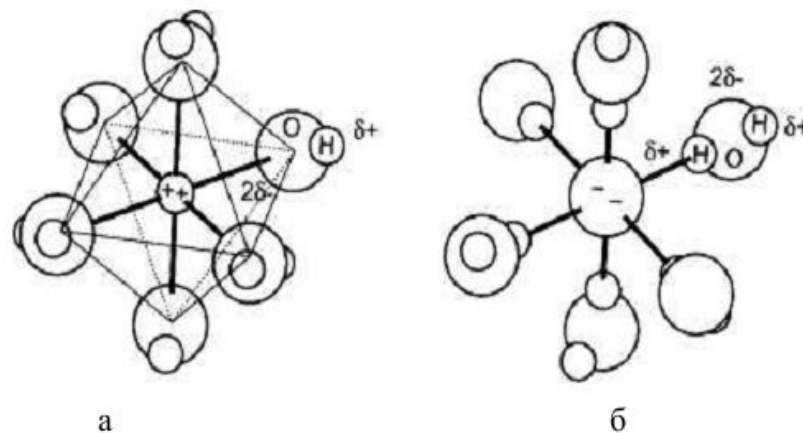


Рис. 3. Первичная (внутренняя) гидратная оболочка молекул воды вокруг катиона (а) и аниона (б) (по: Essington, 2004)

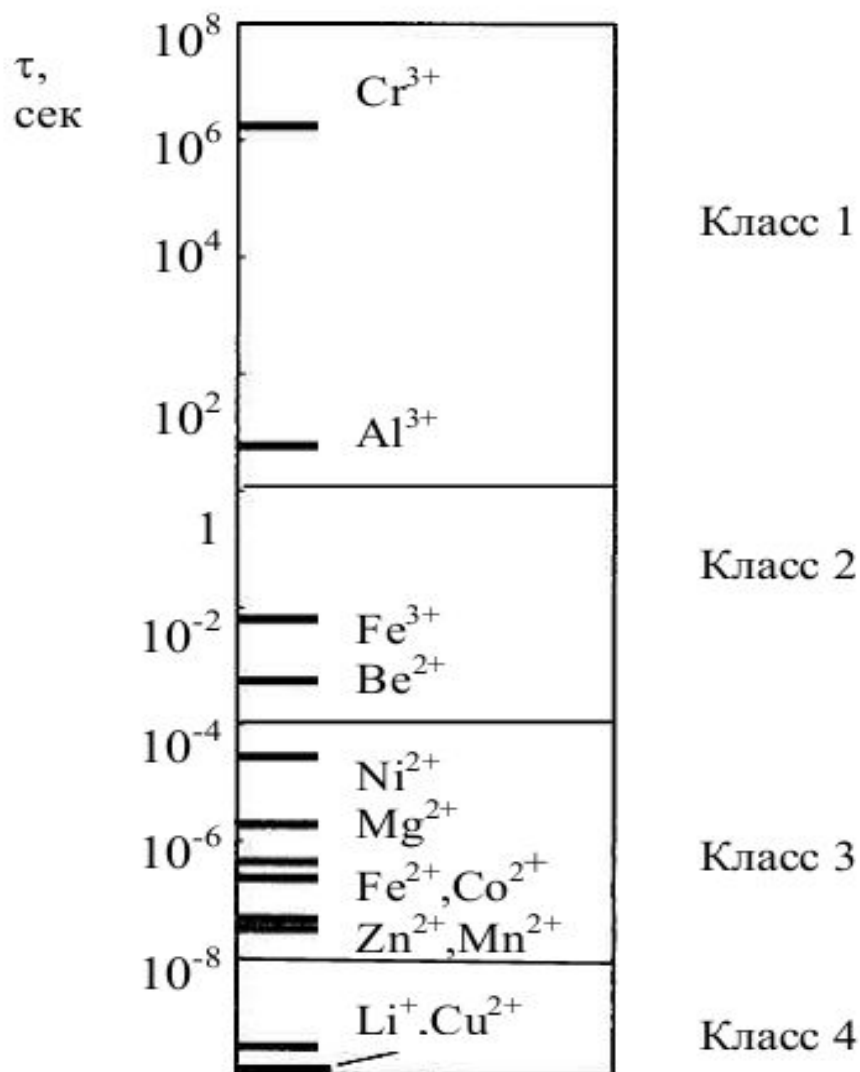


Рис. 4. Среднее время существования молекул воды в гидратной сфере катионов, τ , сек (по: Essington, 2004)

Образование раствора электролитическая диссоциация.

Электролитической диссоциацией называется распад молекул вещества в растворе с образованием положительно- и отрицательно заряженных ионов – катионов и анионов.

Для характеристики межионных взаимодействий концентрация растворенного вещества C не пригодна. В таких случаях вводится понятие активности. ***Активность а можно рассматривать как величину, характеризующую степень связанности частиц в растворе.*** Она является эффективной (действующей) концентрацией, проявляющей себя в химических процессах в качестве реально действующей массы в отличие от общей концентрации вещества в растворе.

В идеальном растворе энергетическое состояние вещества определяется химическим потенциалом

$$\mathbf{M = M^0 + RT \ln C,}$$

где M^0 – химический потенциал в стандартном состоянии, C – концентрация вещества, T – температура, R – газовая постоянная.

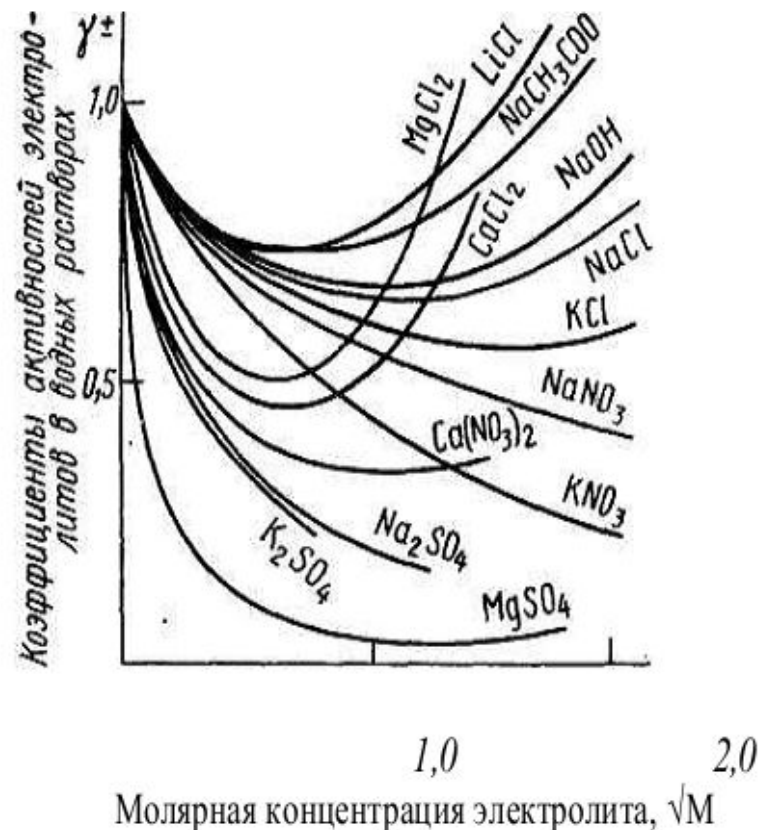
В реальных растворах величина химического потенциала определяется не концентрацией компонента, а его активностью. $\mathbf{M = M^0 + RT \ln a}$, где a – активность компонента.

Это влияние может выражаться: 1) в форме электростатических взаимодействий заряженных частиц; 2) в форме химических взаимодействий компонентов с образованием малорастворимых или слабодиссоциирующих веществ. В обоих случаях меняется форма существования элемента в растворе и его активность.

Чтобы их учесть, правильно оценить состав раствора и состояние веществ в нем, вводится понятия коэффициент активности и коэффициент конкурирующей реакции.

$$a_M = \gamma [M]$$

$$[M] = \alpha_M \cdot C_M$$



Коэффициент конкурирующей реакции можно определить как мольную долю конкретной ионной формы от общего содержания иона в растворе:

$$a_M = \frac{[M]}{[C_M]}$$



Это уравнение материального баланса.

Протекание химической (конкурирующей) реакции оказывает влияние на активность соответствующего иона одновременно с ионной силой. Поэтому активность ионов в почвенном растворе рассчитывается как:

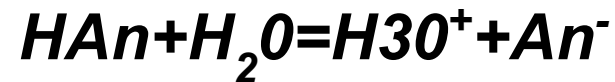
$a_M = C_M \cdot \alpha_M \cdot \gamma_M$ Иногда используют обратную величину $1/\alpha$, которая называется *коэффициентом конкурирующей реакции*.

Ионные реакции, протекающие в почвенных растворах

Диссоциация кислот и оснований.

В результате взаимодействия, например, иона алюминия с водой образуется гидроксокомплекс, продуктом реакции является протон: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$.

Сила протолитов (кислот и оснований) определяется величинами их констант ионизации (диссоциации):



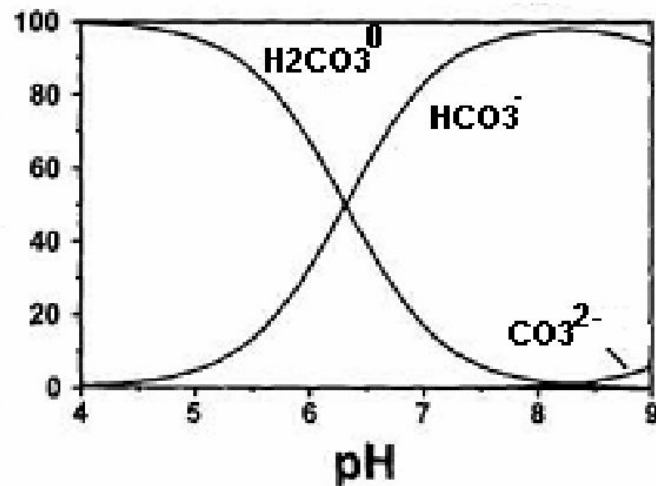
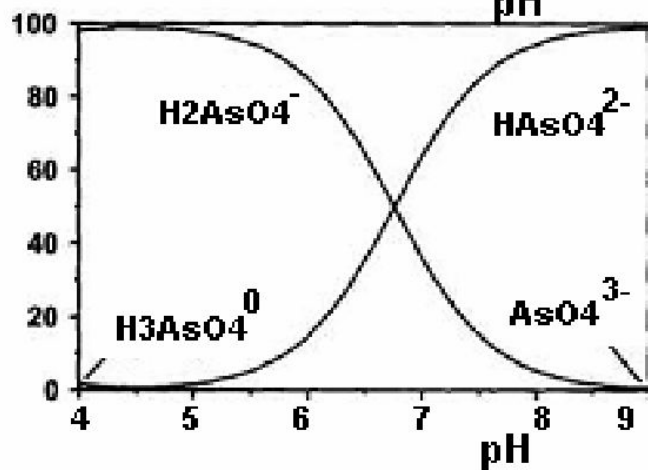
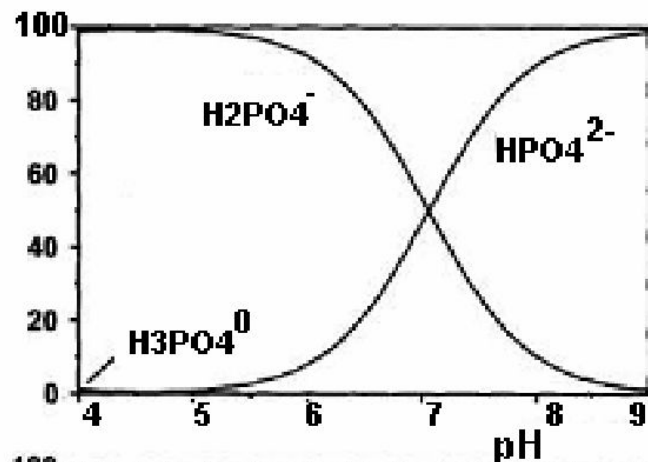
Константа этой реакции

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$

называется

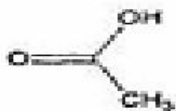
константой кислотности.

Соответствующий процесс диссоциации основания характеризует константа основности K_b : $B + H_2O = BH^+ + OH^-$
 $K_b = [OH^-] \cdot [BH^+] : [B]$

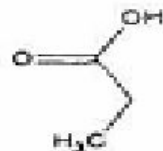




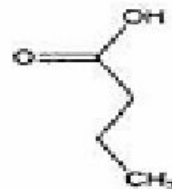
МУРАВЬИНАЯ



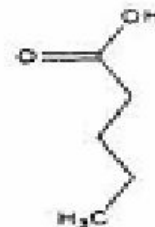
УКСУСНАЯ



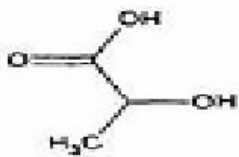
ПРОПИОНОВАЯ



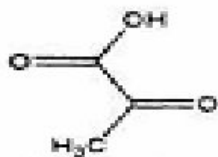
МАСЛЯНАЯ



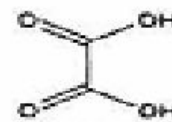
ВАЛЕРЬЯНОВАЯ



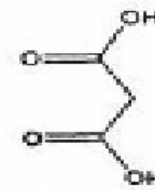
МОЛОЧНАЯ



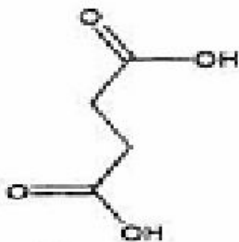
ПИРОВИНОГРАДНАЯ



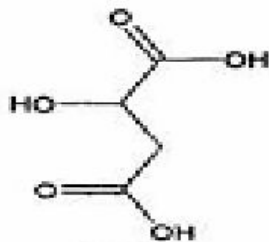
ЦВЕТЕВАЯ



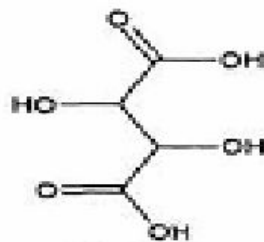
МАЛОНОВАЯ



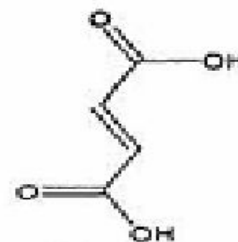
ЯНТАРНАЯ



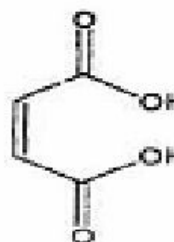
МАЛИКОВАЯ



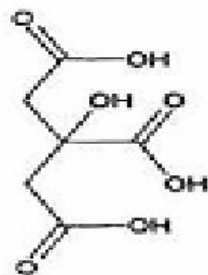
ВИННАЯ



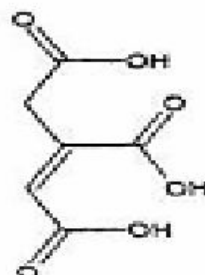
ФУМАРОВАЯ



ЛИМОННАЯ



ЯБЛОНОВАЯ



Гидролиз

Гидролиз (от греч. hydor-вода и lysis - разложение, распад) – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом, сопровождающаяся нарушением равновесия электролитической диссоциации воды и изменением рН.

Соли, образованные катионом сильного основания и слабой кислоты (ацетат натрия), гидролизуются по аниону, следствием чего является сдвиг рН раствора в щелочную область:



а соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (хлорид алюминия) – по катиону:



поэтому происходит подкисление раствора.

Гидролиз ионов металлов является источником кислотности в растворе:



Возможность и глубина протекания гидролиза, а значит и форма существования ионов в растворе зависит от ионного потенциала **IP**, то есть соотношения заряда иона **Z** к его радиусу **r**.

$$\mathbf{IP=rZ} .$$

При величине ионного потенциала **IP**<0,03 ионы мало подвержены гидролизу и присутствуют в растворе как аквакомплексы.

Алюминий и железо, ионный потенциал которых больше 0,03, но меньше 0,10, подвергаются в растворе гидролизу и формируют смешанные гидроксоаквакомплексы.

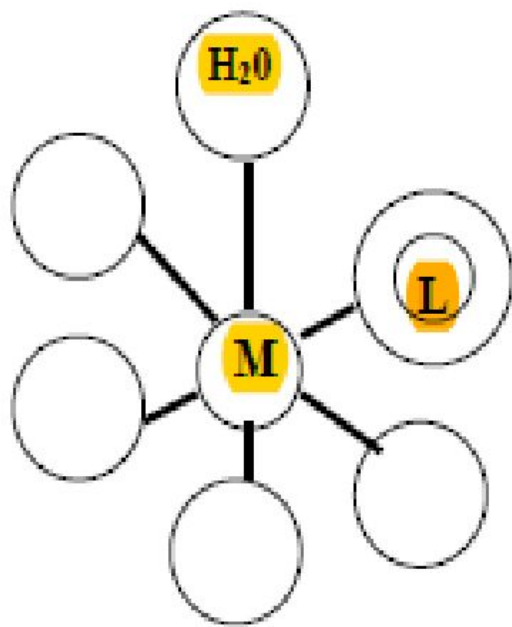
Элементы с наиболее высоким ионным потенциалом (>0,10) образуют оксианионы (CO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.) или гидроксоанионы (Si(OH)_4^0 , $(\text{OH})_3^0$).

Комплексообразование

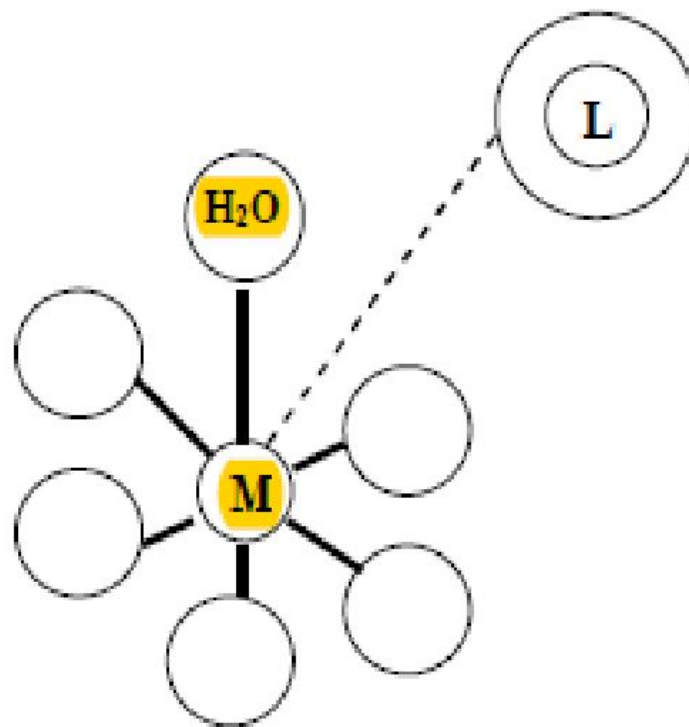
Комплексные ионы представляют собой структуру, состоящую из **центрального иона** (атома) и связанных с ним молекул или ионов - **лигандов**. Центральный ион (комплексобразователь) - обычно **акцептор**, а лиганды - **доноры** электронов, и при образовании комплекса между ними возникает **донорно-акцепторная, или координационная, связь**.

Число атомов лигандов, координированных центральным ионом атомом называется **координационным числом**.

У железа в соединении **[Fe(CN)₆]³⁻** координационное число равно 6.



Внутрисферный комплекс



Внешнесферный комплекс

Рис. 11. Внутри- и внешнесферные комплексы металла (M) с лигандами (L)

В растворах постоянно протекают как процессы образования комплексов, так и их распада. В общем виде формирование комплекса протекает по схеме:



где M^{m+} - катион с зарядом m^+ , L^{n-} - лиганд (ион или молекула) с зарядом n^- , $M_aL_b^q$ - комплексный ион или ионная пара с зарядом q . a и b - стехиометрические коэффициенты.

Если при взаимодействии катиона M^+ с анионом L^- образуются комплексы состава ML^0 , ML^- , ML_n^{n-1} , уравнения соответствующих реакций характеризуются концентрационными константами устойчивости β_1^c ; β_2^c ; β_n^c

$$\beta_1^c = \frac{[ML]}{[M^+][L^-]}$$

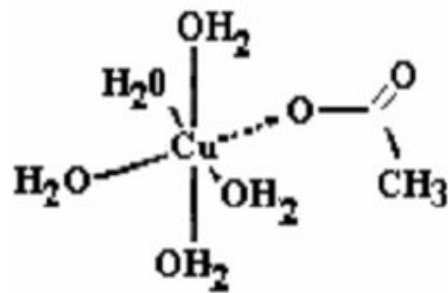
$$\beta_2^c = \frac{[ML_2^-]}{[M^+][L^-]^2}$$

$$\beta_n^c = \frac{[ML_n^{n-1}]}{[M^+][L^-]^n}$$

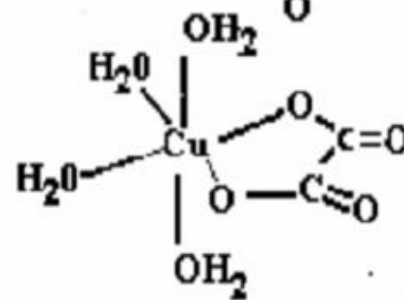
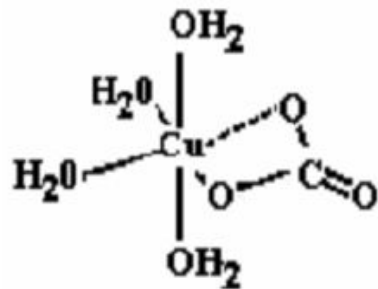
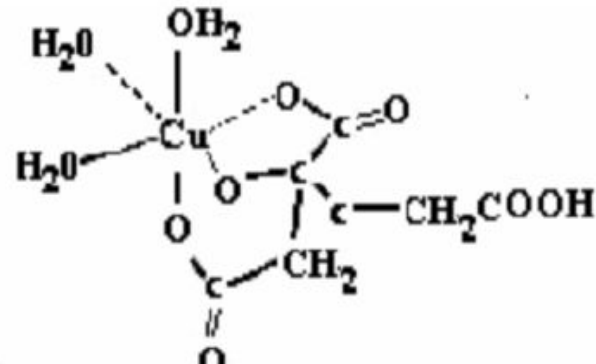
Общая концентрация всех форм соединений катиона М (СМ) в растворе выражается уравнением материального баланса:

$$C_M = [M^+] + [ML^0] + [ML_2^-] + \dots + [ML_n^{n-1}]$$

монодентатный [Cu-ацетат]⁺



полидентатный [Cu-цитрат]⁻



CuCO₃

[Cu-оксалат]⁰

бидентатные

Рис.13. Моно-, би- и полидентатные лиганды

Межфазовые взаимодействия.

Взаимодействие жидкой и газообразной фазы почв.

Одним из важнейших процессов, регулирующим как состав почвенного воздуха, так и раствора, является растворение газов в жидкости (почвенном растворе). Данный процесс подчиняется закону Генри:

$$C_i = K_H P_i,$$

где C_i – концентрация растворенного газообразного компонента i ,

P_i – парциальное давление пара i -компонента над раствором,

K_H – константа Генри.

Так, для углекислого газа, который растворяется в воде с образованием угольной кислоты (H_2CO_3), закон Генри имеет

вид: $[CO_2]_{\text{раств}} = [H_2CO_3] = K_{H,CO_2} P_{CO_2}$, где $K_{H,CO_2} = 0,0344$ (при $25^{\circ}C$)

В почве, содержащей карбонаты, концентрация кальция в растворе регулируется произведением растворимости кальцита:

$$IP_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2CO_3]}{[H^+]^2}$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной кислоты по 1 и 2 ступени, а концентрация угольной кислоты в растворе определяется законом Генри.

Взаимодействие твердой и жидкой фазы почвы

процессы ионного обмена и адсорбции/десорбции, протекающие на границе с твердой фазой почв.

Основная роль в формировании свойств **поверхности раздела фаз** принадлежит органическому веществу – в органогенных горизонтах и в минеральных горизонтах – глинистым минералам, минералам группы оксидов и гидрооксидов железа и алюминия.

Формирование постоянного заряда глинистых минералов

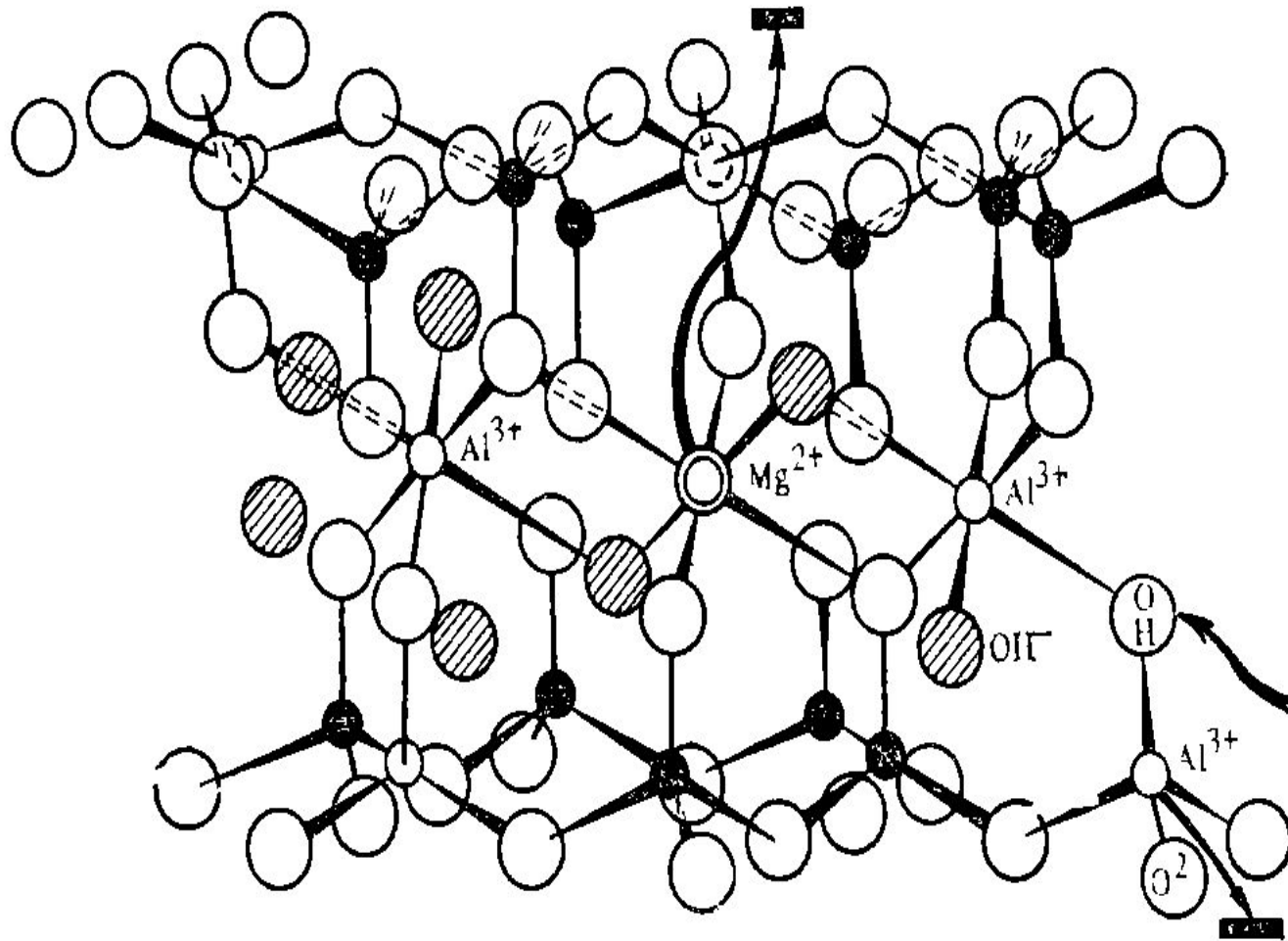


Рис. 17. Схема появления свободных отрицательных зарядов в решетке монтмориллонита в результате замещения алюминия магнием, кремния алюминием (по Ф. В. Чухрову).

Формирование переменного (рН зависимо) заряда.

Переменный заряд может быть отрицательным, положительным или нулевым. Основное значение в формировании переменного заряда принадлежит **гидроксильным группам** на поверхности минеральных коллоидов. На поверхности органических коллоидов это **карбоксильные группы, фенольные гидроксилы, спиртовые гидроксилы, аминогруппы**. Эти коллоиды несут преимущественно отрицательный заряд. У Аллофанов и аморфных гидрооксидов железа и алюминия может быть как отрицательный, так и положительный заряды. Это зависит от кислотно-основных свойств почвенного раствора.

Формирование и свойства ДЭС

Заряды, возникающие на поверхности коллоидной частицы создают электрический потенциал поверхности ϕ . При этом заряды носят название – *потенциалопределяющие*.

Поведение ионов вблизи поверхности частицы и их концентрация определяются тремя факторами: **1.** Межмолекулярными силами (силы Ван-дер-Вальса), **2.** Электростатическим взаимодействием ионов с зарядами поверхности и друг с другом (кулоновское взаимодействие), **3.** Тепловым движением ионов (броуновское движение). В результате действия этих сил заряд поверхности компенсируется ионами противоположного знака – противоионами из раствора, образуя слой противоионов.

Поверхностное разделение зарядов противоположного знака в результате образования потенциалопределяющего слоя и слоя противоионов создает двойной электрический слой **ДЭС**

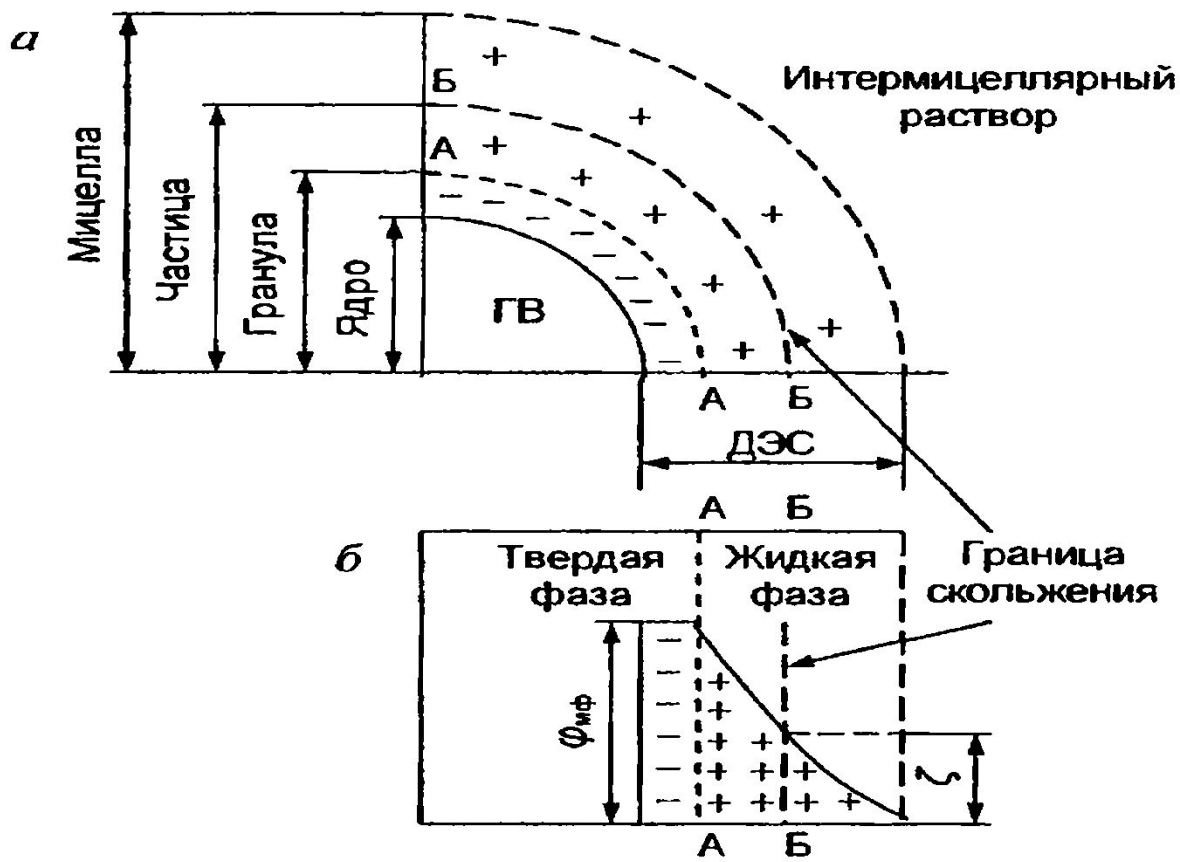


Рис. 14. Строение ДЭС-мицеллы гуминовых веществ и ее двойного электрического слоя (по: Н. И. Горбунов, 1967; В. И. Слесарев, 2001):

a — схема строения ДЭС-мицеллы; *b* — схема строения двойного электрического слоя; ГВ — гуминовые вещества; ДЭС — двойной электрический слой; АА — граница раздела между твердой и жидкой фазами; ББ — граница скольжения между адсорбционной и диффузионной частями ДЭС-мицеллы; $\varphi_{\text{мф}}$ — межфазный потенциал; ζ — электрокинетический потенциал

Между гранулой и раствором, окружающим коллоид, возникает термодинамический потенциал, под влиянием которого из раствора притягиваются ионы противоположного знака (компенсирующие ионы).

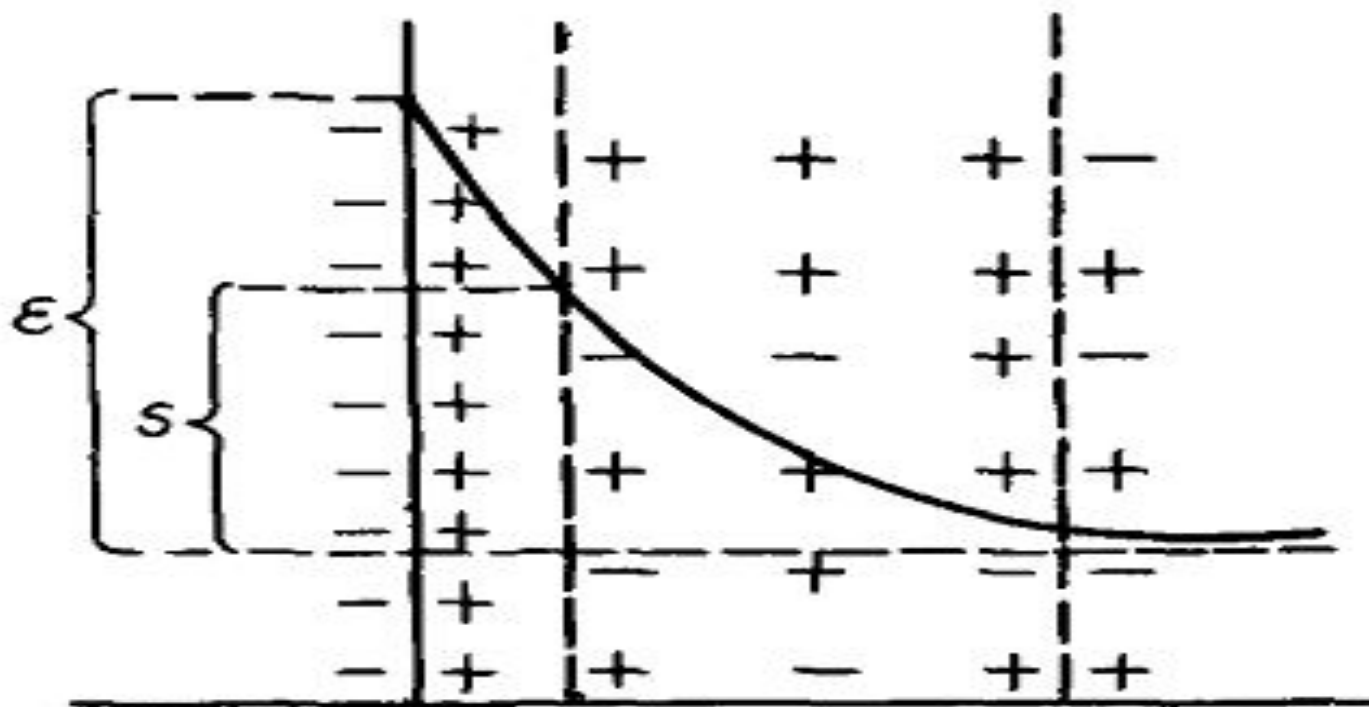
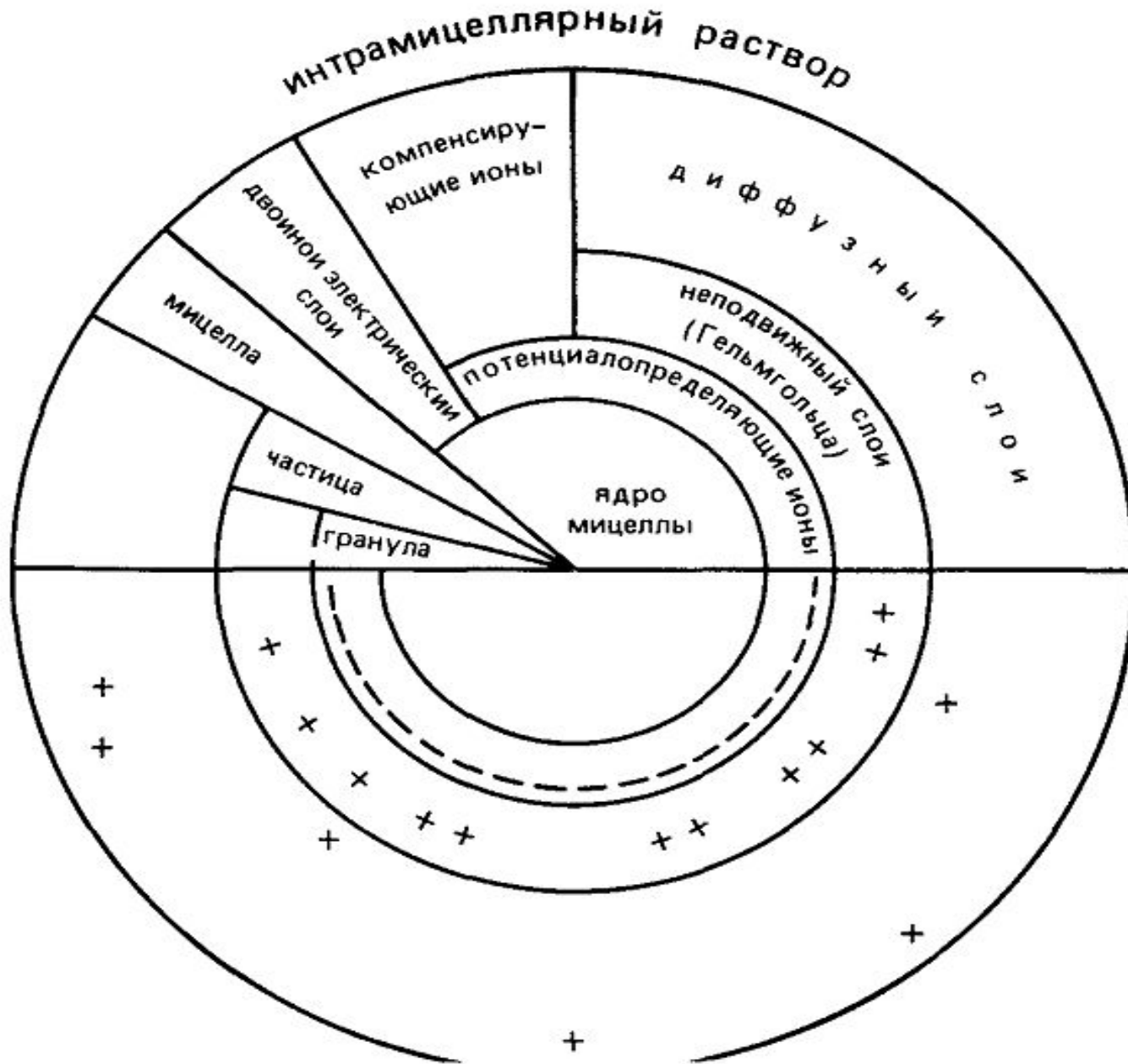


Рис. 36. Схематическое изображение возникновения электрокинетического потенциала:

E —термодинамический потенциал; S — электрокинетический потенциал

Строение и заряд почвенных коллоидов



Точка нулевого заряда

На границе раздела твердофазных компонентов почвы и почвенного раствора можно выделить серию адсорбционных поверхностей, обусловленных наличием соответствующих плотностей заряда.

σ_0 – плотность заряда, обусловленная изоморфным замещением и создающая постоянный заряд, как правило отрицательный.

σ_{H} -плотность чистого протонного заряда (связанная с адсорбцией протонов и формирующая рН зависимый заряд). При этом заряд может быть положительным, отрицательным или нулевым в зависимости от рН и свойств поверхности минерала. Сумма ***постоянного и рН зависимого*** зарядов **$\sigma_{\text{in}} = \sigma_0 + \sigma_{\text{H}}$** зависит от внутренних, присущих данному минералу свойств: степени изоморфного замещения и количества функциональных групп.

σ_{is} -плотность заряда, обусловленная образованием внутрисферных комплексов. При специфической адсорбции могут адсорбироваться как катионы, так и анионы. Поэтому плотность заряда может быть положительной, отрицательной или нулевой.

σ_{os} -плотность заряда, обусловленная образованием внешнесферных комплексов. Заряд при этом может быть положительной, отрицательной или нулевой.

Плотности зарядов внутрисферных и внешнесферных комплексов

($\sigma_{is} + \sigma_{os}$) возникают вследствие адсорбции ионов из раствора и зависят от свойств раствора, а не от свойств минерала. Возникают они только при наличии внутреннего заряда σ_{in} минерала.

Сумма перечисленных плотностей зарядов обуславливают величину σ_p - чистый полный заряд частицы: $\sigma_p = \sigma_o + \sigma_{in} + \sigma_{is} + \sigma_{os}$.

Поскольку почвы являются электрически нейтральными, заряд частицы σ_p нейтрализуется ионами противоположного знака, расположенными в диффузном слое, так что $\sigma_p + \sigma_d = 0$.

Точка нулевого заряда поверхности минерала – это значение pH, при котором одна или несколько плотностей принимают нулевое значение $pH_{pzc} = pH$, при котором $\sigma_p = \sigma_d = 0$

Если значение pH больше pH_{pzc} , то $\sigma_p \leq 0$, тогда почва проявляет катионнообменную способность и наоборот, если значение pH меньше pH_{pzc} , то $\sigma_p \geq 0$, тогда почва проявляет анионообменную способность.

Значение pH при котором $\sigma_{in} = 0$ обозначается pH_{pznpc} .

В отсутствие внутрисферных поверхностных комплексов $pH_{pzc} = pH_{pznpc}$.

Точку нулевого заряда находят с помощью потенциометрического титрования почвенных коллоидов.

Механизмы и закономерности ионообменных процессов

Влияние свойств катионов на селективность ионообменных процессов.

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

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

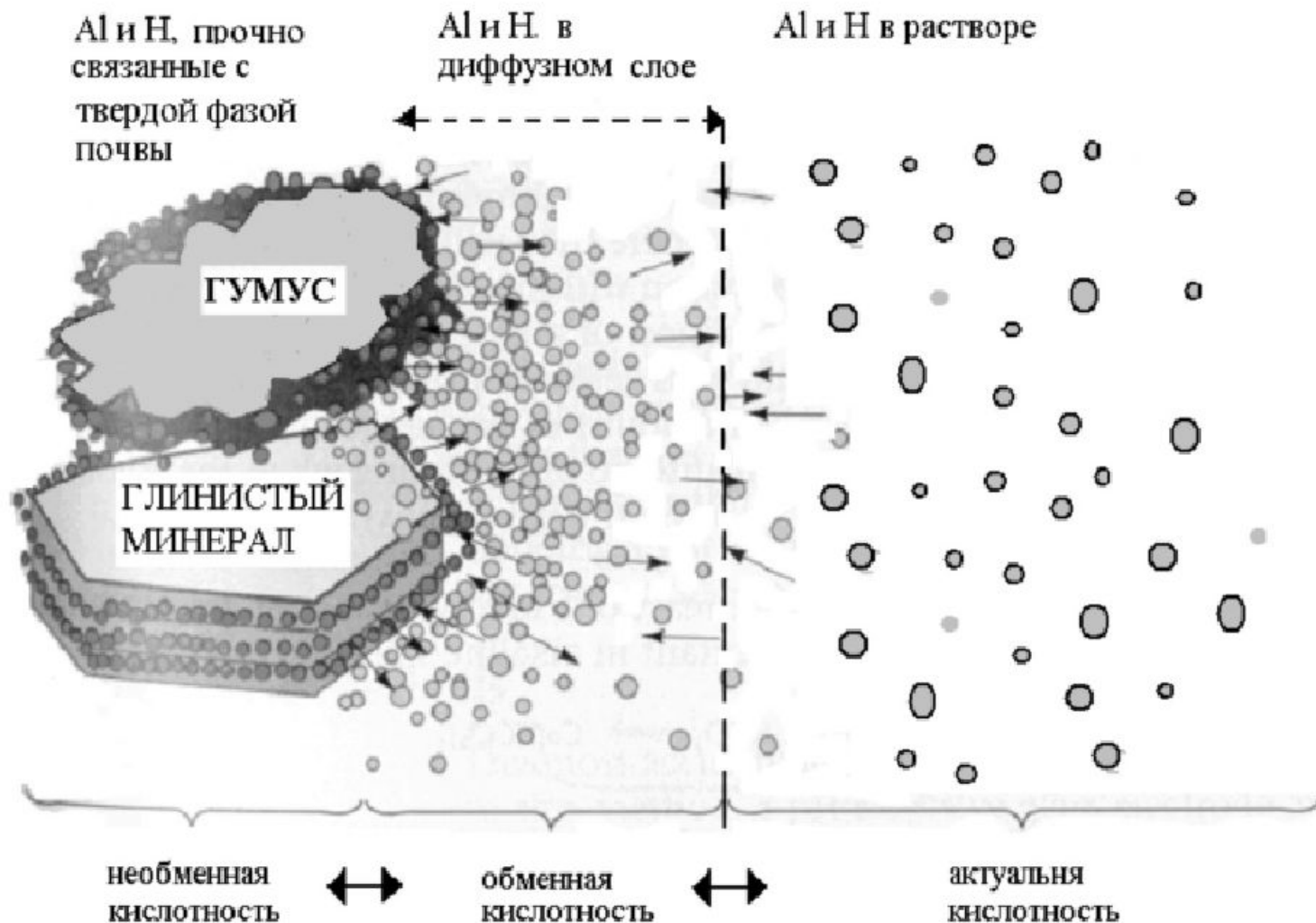


Рис. 4. Соотношение между обменными и необменными кислотными компонентами и кислотными компонентами в почвенном растворе (составлено по Brady, 2002)

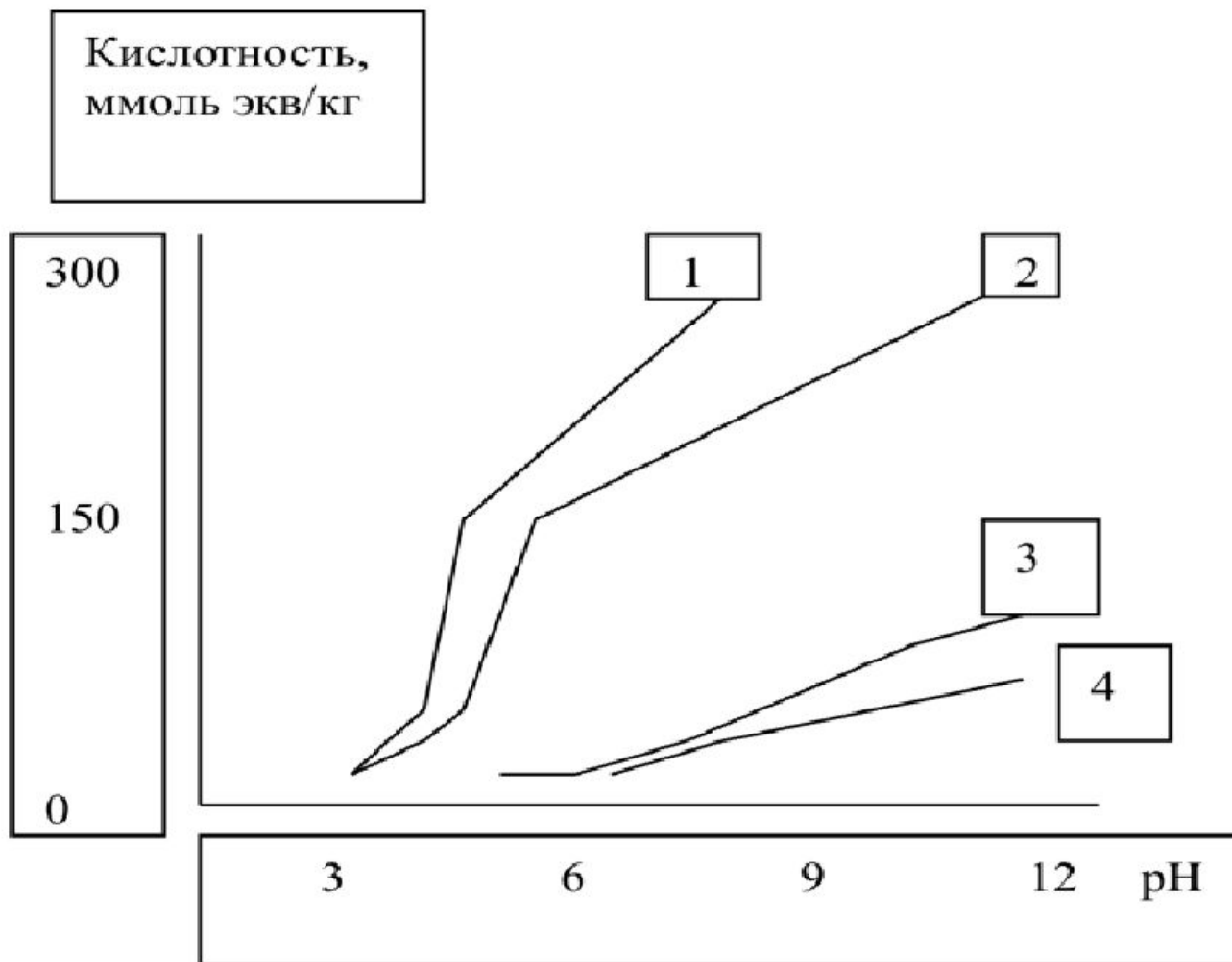
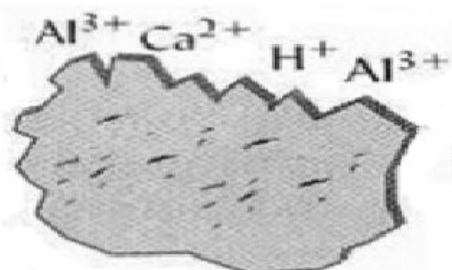
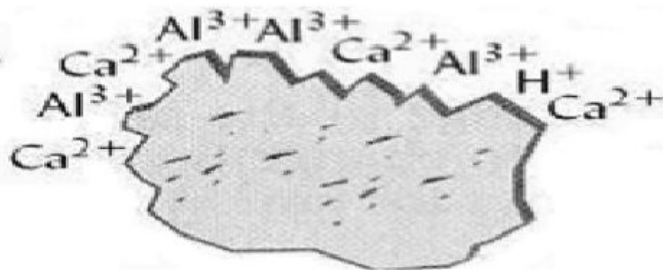


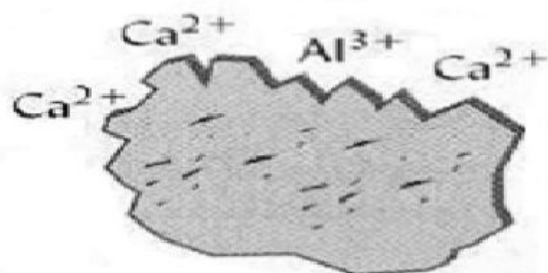
Рис. 5. Зависимость кислотности почв в NaCl-вытяжки от равновесного значения pH (составлено по Воробьевой, Авдонькину, 2003) в разных горизонтах торфянисто-подзолисто-глеевой почвы. 1 – горизонт H, 2 – горизонт AE_{ih} , 3 – горизонт E, 4 – горизонт IBD_a



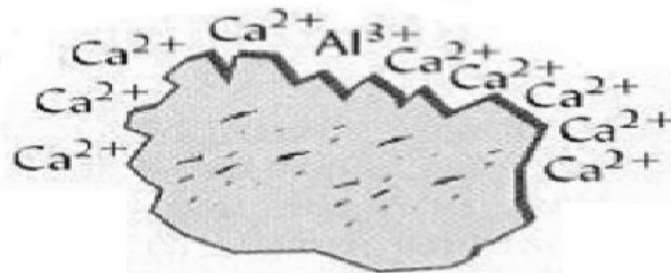
ЕКО = 9 сМ/кг
 ненасыщен -
 ность = 78 %
 рН 4,2



ЕКО = 21 сМ/кг
 ненасыщен -
 ность = 62 %
 рН 4,4



ЕКО = 9 сМ/кг
 ненасыщен -
 ность = 33 %
 рН 4,7



ЕКО = 21 сМ/кг
 ненасыщен -
 ность = 14 %
 рН 5,1

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

Сорбционные процессы в почвах

Неспецифическая, или обменная, сорбция катионов — способность катионов диффузного слоя почвенных коллоидов обмениваться на эквивалентное количество катионов соприкасающегося с ним раствора.

. В обменном состоянии в почвах обычно находятся Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , F^{3+} , Al^{3+} .

В незначительных количествах могут встречаться и иные катионы (Li^+ , Sr^{2+} и др.)

в ряду разновалентных ионов энергия поглощения возрастает с увеличением валентности иона: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$

Таблица 33. Диаметр катионов без гидратационных оболочек и в гидратированном состоянии

Катионы	Диаметр, нм			Гидратация (в молях воды на 1 моль катиона)
	негидратированных (В М Гольдшмит, 1926-1927)	гидратированных		
		(Х Пальман, 1933)	(Г Йенни, 1935)	
Li+	0,078	0,73	1,003	11—13
Na+	0,098	0,56	0,790	9—11
K ⁺	0,133	0,38	0,532	5—6
NH ⁺ ₄	0,143		0,537	2—3
Rb ⁺	0,149	0,36	0,509	—
Cs ⁺	0,165	0,36	0,505	—
Mg ²⁺	0,078	1,08	—	20—23
Ca ²⁺	0,106	0,96	—	19—20
Sr ²⁺	0,127	0,96	—	—
Ba ²⁺	0,143	0,88	—	18—20
Al ³⁺	0,057	—	—	—
H ₂ O (оксоний)	—	0,135	—	—

ряды поглощения ионов

одновалентные: $7\text{Li} < 23\text{Na} < 18(\text{NH}_4) < 39\text{K} < 89\text{Pb}$

двухвалентные: $27\text{Mg} < 40\text{Ca} < 59\text{Co} < 12\text{Cd}$

трехвалентные: $27\text{Al} < 56\text{Fe}$

Ион H^+ или H_3O^+ (оксоний) сорбируется аномально прочно, что обусловлено его малым размером и способностью давать со многими анионами слабо диссоциированные соединения.

Пять последовательных стадий обмена катионов:

- 1) перемещение вытесняющего иона из раствора к поверхности твердой фазы
- 2) перемещение вытесняющего иона внутри твердой фазы к точке обмена;
- 3) химическая реакция двойного обмена;
- 4) перемещение вытесняемого иона внутри твердой фазы от точки обмена к поверхности;
- 5) перемещение вытесняемого иона от поверхности в раствор.

**Таблица 35. Обменные катионы и емкость поглощения (ЕКО)
основных типов почв, мг-экв/100 г (Н. И. Горбунов, 1978)**

Почва	Горизонт и глубина, см		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	H ⁺ +Al ³⁺	ЕКО
	Горизонт	Глубина, см						
Дерново-среднеподзолистая	A	1—5	28,1	6,6	Нет	Нет	10,5	45,2
	E	20—30	1,9	1,4	»	»	1,2	4,4
	B	50—60	6,2	2,1	»	»	6,5	14,8
	C	180—190	4,4	2,9	»	»	1,0	8,3
Темно-серая лесная	A	0—7	35,4	3,5	Следы	«	Нет	38,9
	AE	20—30	14,3	2,0	»	»	»	16,3
	B	70—80	11,9	3,0	»	»	1,0	15,9
	BC	170—180	14,9	3,0	»	»	0,8	18,7
Чернозем типичный	A	0—10	43,9	9,6	0,2	0,1	Нет	53,7
	AB	70—80	27,8	9,6	0,1	0,05	»	37,5
	C	160—170	27,6	9,5	0,1	0,05	»	37,2
Солонец степной	A	0—5	10,3	5,1	1,5	0,5	»	17,2
	Впа	18—23	16,1	9,3	1,3	2,4	»	29,1
	B2	45—50	17,1	8,0	1,4	2,5	»	29,4
	C	95—100	14,0	6,5	1,5	2,7	»	24,7
Солонец осолоделый	A	0—10	11,5	2,5	1,6	0,4	»	16,0
	E	20—25	7,4	2,0	0,8	0,4	»	10,6
	BC	50—60	17,5	5,7	2,3	0,9	»	26,4
	C	100—110	18,0	8,9	2,5	0,9	»	30,3
Серозем	A	0—5	7,8	0,4	0,1	0,2	»	8,5
	AB	20—25	6,8	0,9	0,1	0,2	»	8,0
	C	70—75	4,1	4,2	0,1	0,2	»	8,6
Желтозем	A	0—8	7,2	4,7	Нет	Нет	0,2	12,1
	B	45—55	6,6	2,5	»	»	4,4	13,5
	C	120—130	6,5	3,0	»	»	7,3	16,8
Краснозем	A	0—10	2,4	1,7	»	»	7,2	11,4
	B	30—40	2,8	1,3	»	»	5,1	9,3
	C	150—200	0,3	0,9	»	»	10,8	12,0

Таблица 34. Состав почвенного поглощающего комплекса

Минералы, химические соединения	Ёмкость поглощения, мг-экв/100 г	Гидрофильность коллоидов	Знак заряда коллоида	Схематическая формула мицеллы	Физическое состояние в почве
Глинистые минералы группы каолинита	3-20	Гидрофобные	Ацидоид		Гели
Глинистые минералы группы монтмориллонита	80-120	Гидрофильные	Ацидоид		Легко обратимые гели
Гумусовые кислоты и их соли	200-300	Гидрофильные	Ацидоид	$nR_{гум} \begin{cases} (COOH) COO^- \\ (OH) \dots O^- \end{cases}$	Легко обратимые гели, пленки на более крупных фракциях
Гидроксид алюминия	2-3	Гидрофобные	Ацидоид при $pH > 8,1$	$[(Al_2O_3 \cdot nH_2O) \dots Al(OH)_2O^-] H^+$	
			Базоид при $pH < 8,1$	$[Al_2O_3 \cdot nH_2O \dots Al(OH)_2^+] OH^-$	
Гидроксид железа	2-3	Гидрофобные	Ацидоид при $pH > 7$	$[Fe_2O_3 \cdot nH_2O \dots Fe(OH)_2O^-] H^+$	Трудно обратимые гели, пленки на более крупных фракциях
			Базоид при $pH < 7,1$	$[(Fe_2O_3 \cdot nH_2O) \dots Fe(OH)_2^+] OH^-$	
Белковые вещества	Не определялось	Гидрофильные	Ацидоид при $pH > 7$	$[(R_{бел} - COOH \cdot NH_3) \dots COO^-] H^+$	Гели
			Базоид при $pH < 7$	$[(R_{бел} - COOH \cdot NH_2) \dots NH_3H^+] Cl^-$	
Гидроксид кремния	0	Гидрофильные	Ацидоид	$[(SiO_2 \cdot nH_2O) \dots SiO_3^{2-}] 2H^+$	В щелочной среде золи

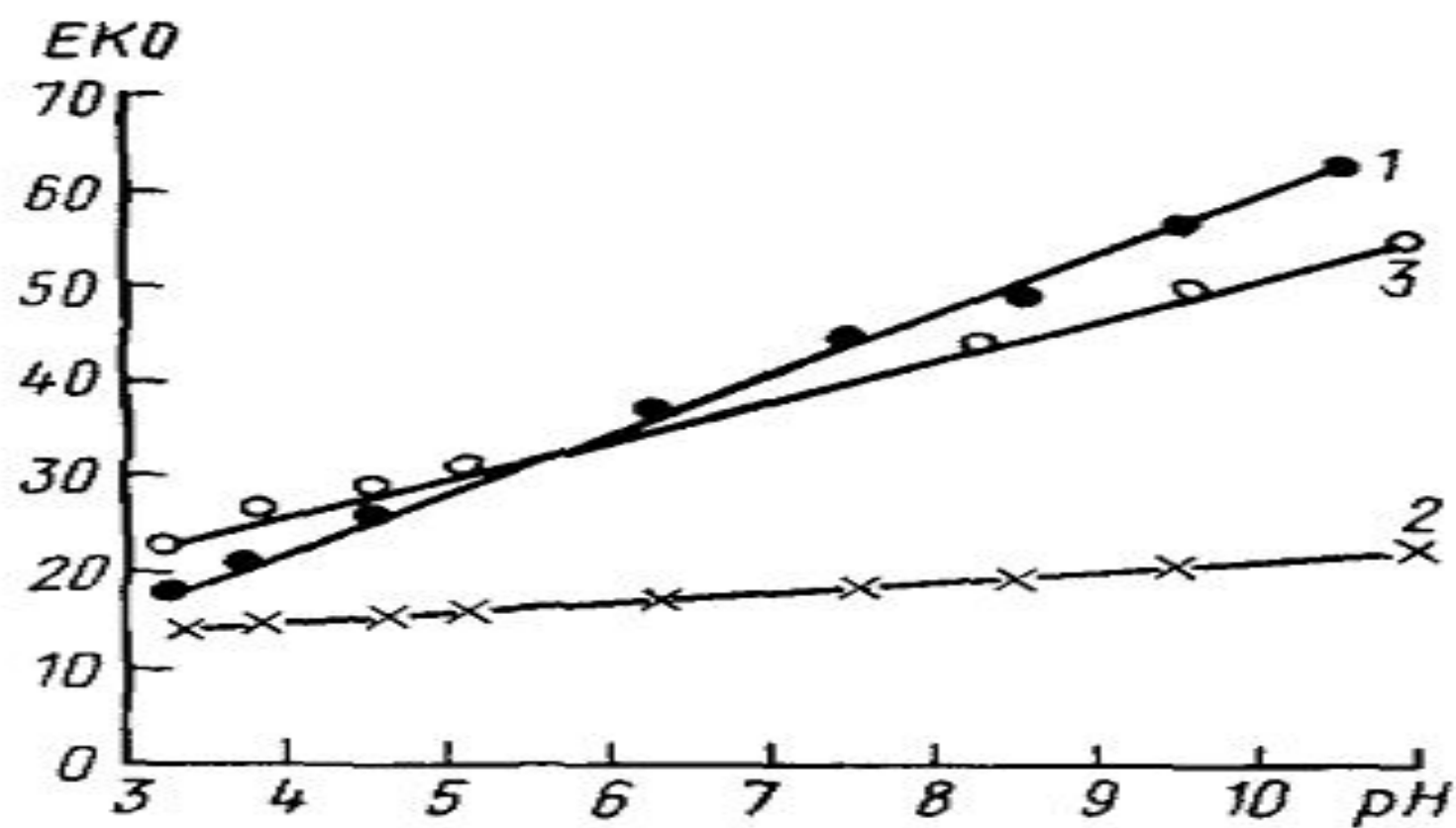
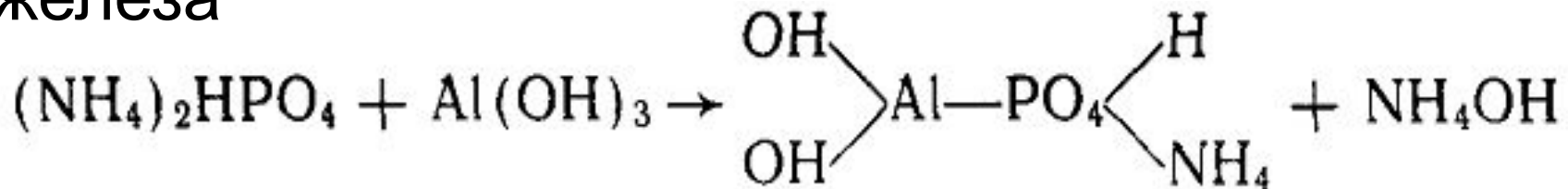


Рис. 38. Зависимость ЕКО от рН равновесного раствора (М. Б. Минкин и др., 1981):
 1—чернозем обыкновенный (0—20 см);
 2 — солонец степной средний (0—12 см);
 3—солонец степной средний (13—21 см)

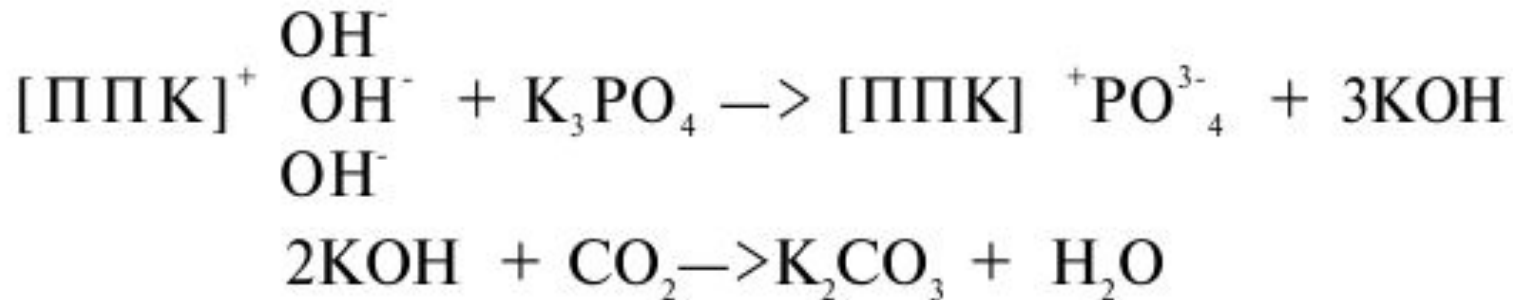
Сорбция анионов почвами

По способности сорбироваться на почвенных частицах анионы располагаются в следующий ряд: $Cl^- \sim NO_3^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < SiO_4^{4-} < OH^-$.

хемосорбция фосфат-ионов гидроксидами алюминия и железа



возможна обменная сорбция анионов на положительно заряженных участках коллоидной мицеллы:



Т а б л и ц а 36. Поглощение фосфат-иона различными минеральными сорбентами из раствора $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$, содержащего 600 мг/л P_2O_5

Сорбент	Поглощено P_2O_5 , мг/100г	Сорбент	Поглощено P_2O_5 , мг/100 г
Гель гидроксида алюминия	1700	Хлорит	600
Гель гидроксида железа	1100	Монтмориллонит натриевый	197
Окристаллизованная форма гидроксида железа (гематит)	760	Монтмориллонит кальциевый	300
Кварц	0	Каолинит	127
Кварц, покрытый пленкой $\text{Fe}(\text{OH})_3$	296	Гипс	249
Аморфный кремнезем	46	Кальцит	165
		Гидрослоуда	170

СОСТАВ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ, КИСЛОТНОСТЬ, ЩЕЛОЧНОСТЬ И БУФЕРНОСТЬ ПОЧВ

Содержание обменных катионов Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ называют суммой обменных оснований. Содержание в составе ППК ионов водорода и алюминия определяют почвенную кислотность.

Ионы Na^+ в поглощенном состоянии формируют щелочность и оказывают негативное влияние на физические и водно-физические свойства почв вследствие пептизации почвенных коллоидов.

Кислотно-основная характеристика почвы

Реакция почвы обусловлена наличием и соотношением в почвенном растворе водородных (H^+) и гидроксильных (OH^-) ионов и характеризуется $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ отрицательным логарифмом активности водородных ионов в растворе.

Реакция почвы зависит от совокупного действия ряда факторов:

1. химического и минералогического состава минеральной части почвы,
2. наличия свободных солей,
3. содержания и качества органического вещества,
4. состава почвенного воздуха,
5. влажности почвы,
6. жизнедеятельности организмов.

Кислотность почв

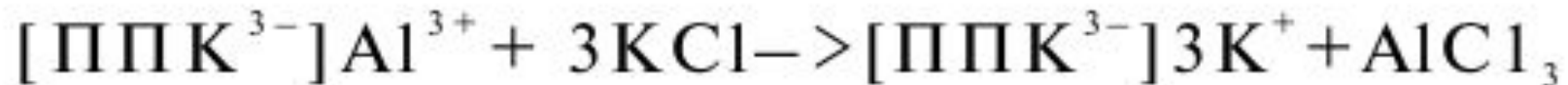
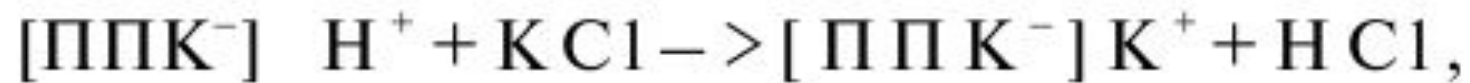
Различают **актуальную** и **потенциальную** кислотность почв.

Актуальная кислотность почвы обусловлена наличием водородных ионов (**протонов**) в почвенном растворе, активность которых зависит от свойств (ионной силы) раствора, влияющих на коэффициент активности иона.

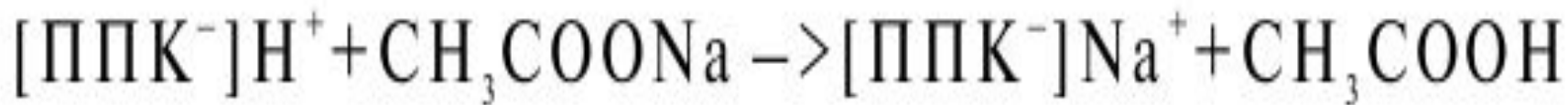
Потенциальная кислотность — способность почвы при взаимодействии с растворами солей проявлять себя как слабая кислота.

В зависимости от характера взаимодействующего с почвой раствора различают *две формы потенциальной кислотности почв* — **обменную** и **гидролитическую**

Обменная кислотность обнаруживается при взаимодействии почвы с растворами нейтральных солей. При этом происходит эквивалентный обмен катионами нейтральной соли на ионы водорода, алюминия, находящиеся в поглощающем комплексе



Гидролитическая кислотность обнаруживается при воздействии на почву раствора гидролитически щелочной соли (соли сильного основания и слабой кислоты), при котором происходит более полное вытеснение поглощенного водорода.



Степень насыщенности почв основаниями — это количество обменных оснований (обычно $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), выраженные в процентах от емкости поглощения.

$$V = S/E \cdot 100 = S/(S+H) \cdot 100,$$

Основным методом снижения кислотности почв служит известкование.



*Величина степени насыщенности
основаниями %*

Ниже 50
От 55 до 70
» 70 до 80
Более 80

Нуждаемость в известковании

сильно нуждаются в извести
средне » » »
слабо » » »
не нуждаются в извести

Щелочность почв

Щелочная реакция почвенных растворов обусловлена соединениями: карбонатами и гидрокарбонатами щелочных и щелочно-земельных элементов, силикатами, алюминатами, гуматами натрия.

Щелочная реакция, может быть обусловлена анионами слабых кислот, которые могут проявлять основные свойства.

$$K_b = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-14}/K_{a_2} = 2.14 \cdot 10^{-4},$$

$$K_b = [\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]/[\text{HCO}_3^-] = 10^{-14}/K_{a_1} = 10^{-14}/4.5 \cdot 10^{-7} = 2.24 \cdot 10^{-8},$$

pK_b		pK_a
1.4	$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS + OH^-$	12,6
2.0	$PO^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$	12,0
4.1	$H_3SiO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 + OH^-$	9,9
4.8	$H_2BO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + OH^-$	9,2

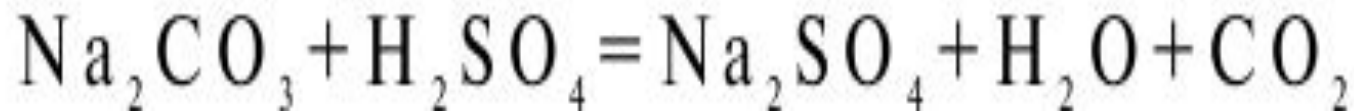
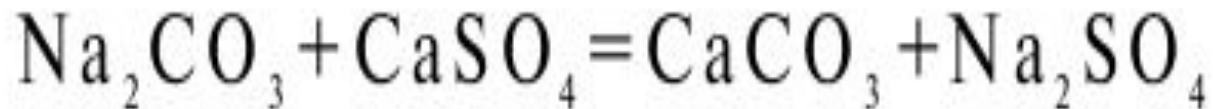
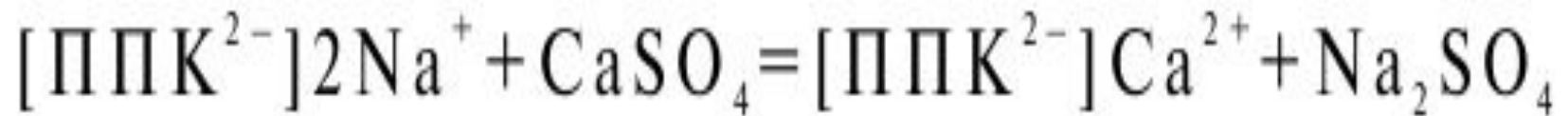
Актуальная щелочность обусловлена наличием в почвенном растворе гидролитически щелочных солей, при диссоциации которых образуется в значительных количествах гидроксильный ион (OH^-)

При характеристике актуальной щелочности природных вод и почвенных растворов различают общую щелочность, щелочность от нормальных карбонатов и щелочность от гидрокарбонатов. Эти виды щелочности различаются по граничным значениям рН.

Потенциальная щелочность проявляется у почв, содержащих поглощенный натрий. При взаимодействии почвы с углекислотой поглощенный натрий в почвенном поглощающем комплексе замещается водородом и появляется сода, которая подщелачивает раствор:

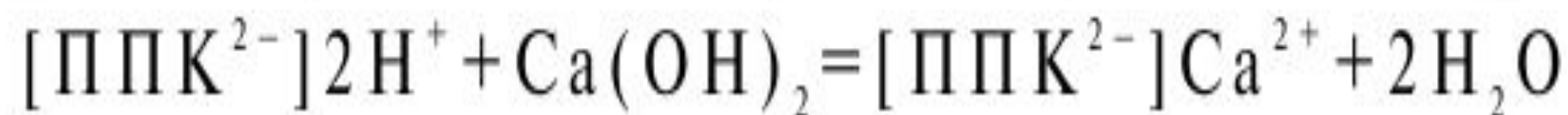
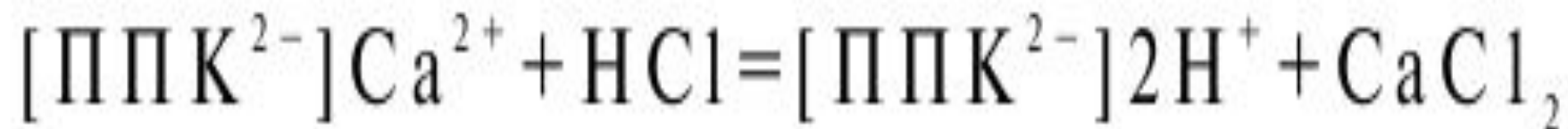
$$[\text{ППК}^{2-}]2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons [\text{ППК}^{2-}]2\text{H}^+ + \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Для химической мелиорации щелочных содово-засоленных почв необходимы замещение **обменного натрия на кальций** и нейтрализация свободной соды:



Буферность почвы

Буферностью называется способность почвы противостоять изменению ее актуальной реакции под воздействием различных факторов



Почвы	Буферность против кислот	Буферность против щелочей
Подзолы и красноземы	1—2	10
Слабоподзолистые	2—3	5—8
Черноземы и серые лесные	5—8	2—3
Каштановые	8—10	2
Солонцеватые	10	1
Пески	1	1

Буферная система это совокупность разных форм соединений (ионы, молекулы, ионные пары, комплексные ионы и т. д.) какого либо химического элемента, находящегося в разных фазах почв, чаще всего учитывают жидкую и твердую фазы.

Буферность элементарной системы складывается из буферности почвенного раствора, т.е. способности почвенного раствора поддерживать определенную концентрацию химических элементов в виде разных активных форм ((ионы, молекулы, ионные пары, комплексные ионы и т. д.) и буферности твердой фазы, т.е. способности твердой фазы участвовать в процессах адсорбции и десорбции.

Потенциометрическое титрование – основной метод изучения и количественной оценки кислотно-основной буферности почв. При изучении и количественной оценке буферности почв к кислотам и основаниям наиболее распространенным методом является *потенциометрическое титрование кислотой и основанием водных почвенных суспензий и водных вытяжек из почв.*

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

НПТ позволяет регистрировать только быстро протекающие буферные реакции

При РПТ дополнительно регистрируются более полно реакции катионного обмена и медленно протекающие реакции растворения некоторых труднорастворимых компонентов.

Способы представления результатов непрерывного потенциометрического титрования.

По результатам титрования водной суспензии почвы или вытяжки из почвы можно построить *кривую НПТ*,

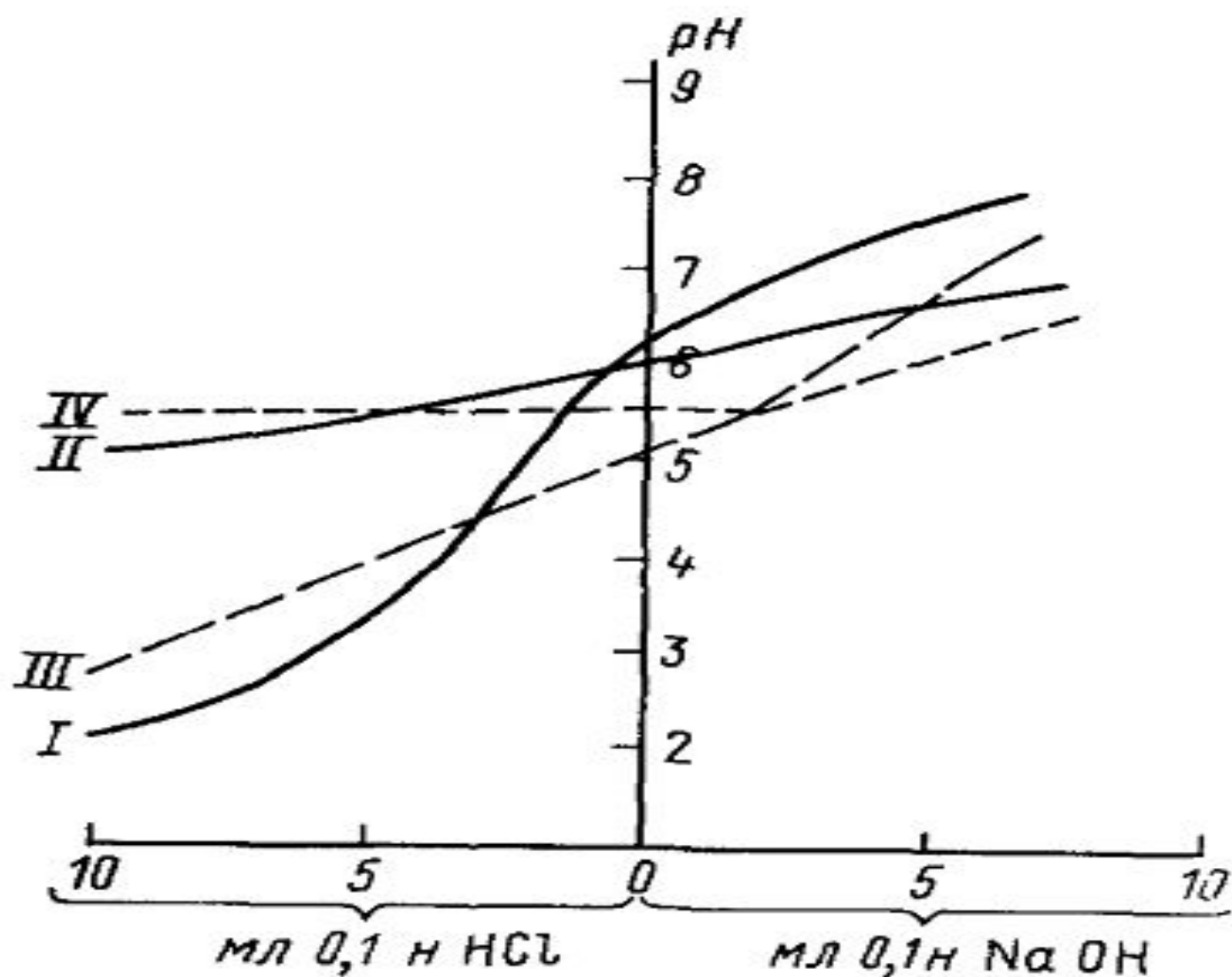
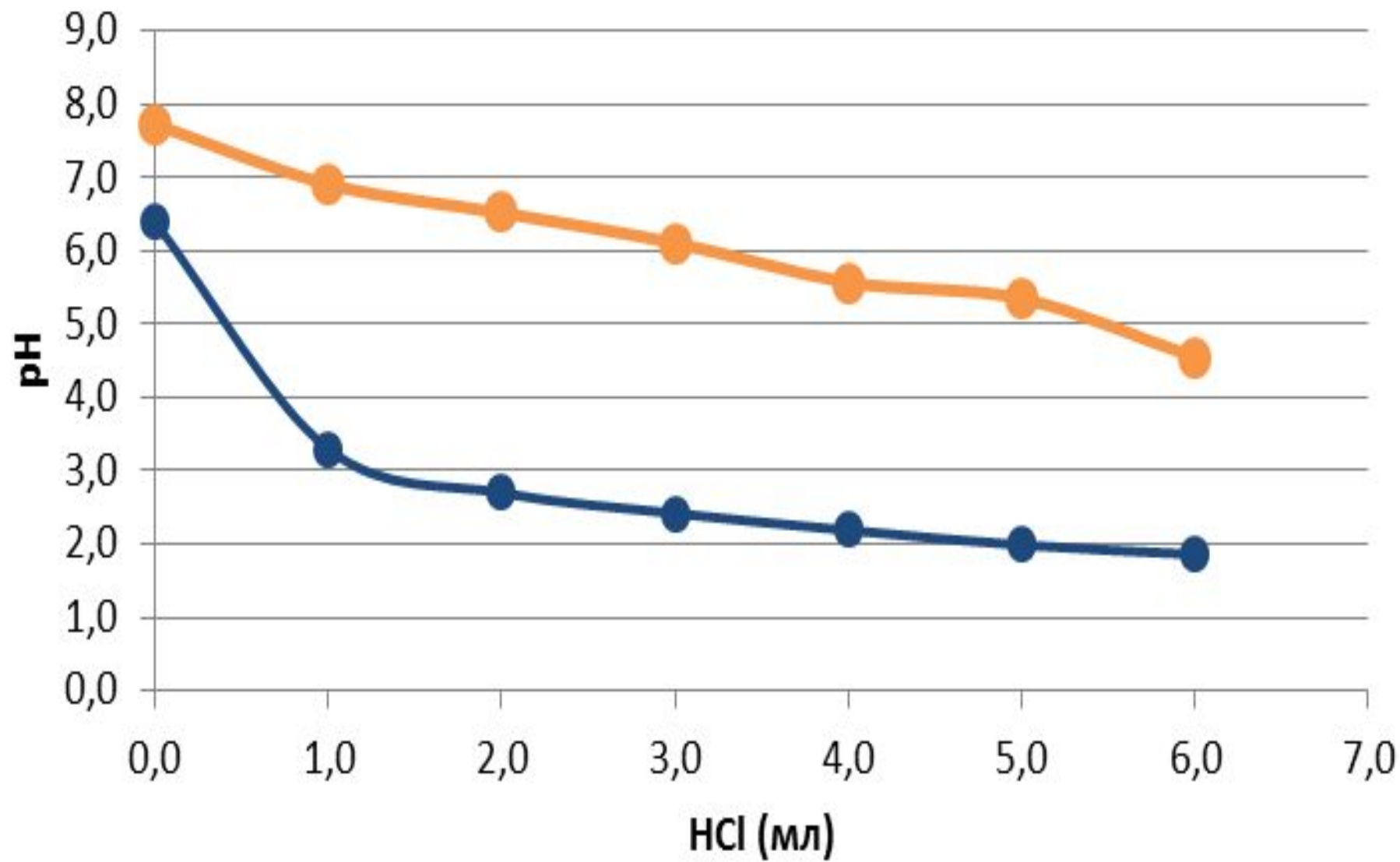


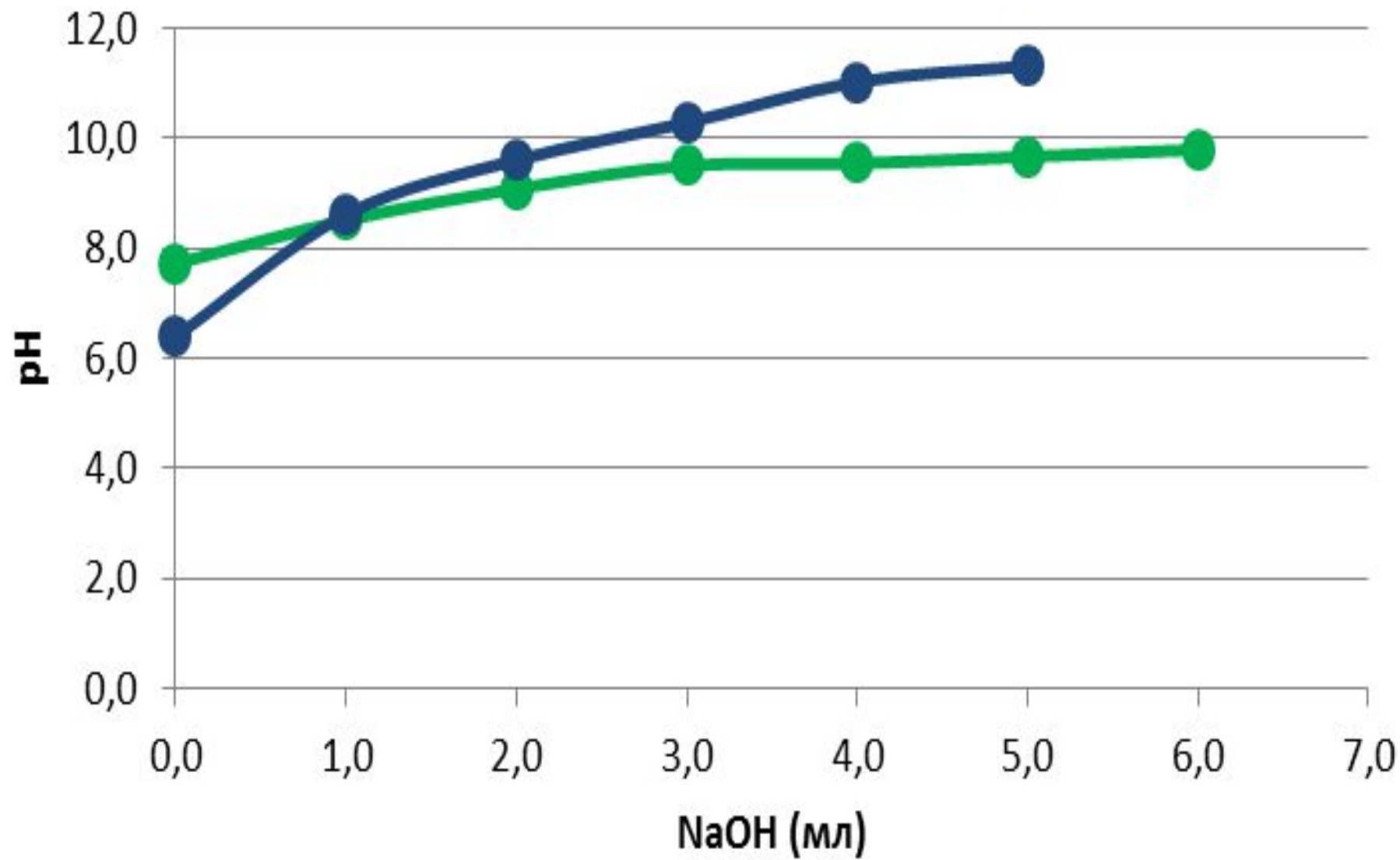
Рис. 40 Кривые буферности почв (А. Е. Возбуждая, 1968).

I — дерново-подзолистая супесчаная почва, *II* — оподзоленный чернозем, *III* — дерново-сильноподзолистая почва, *IV* — выщелоченный чернозем

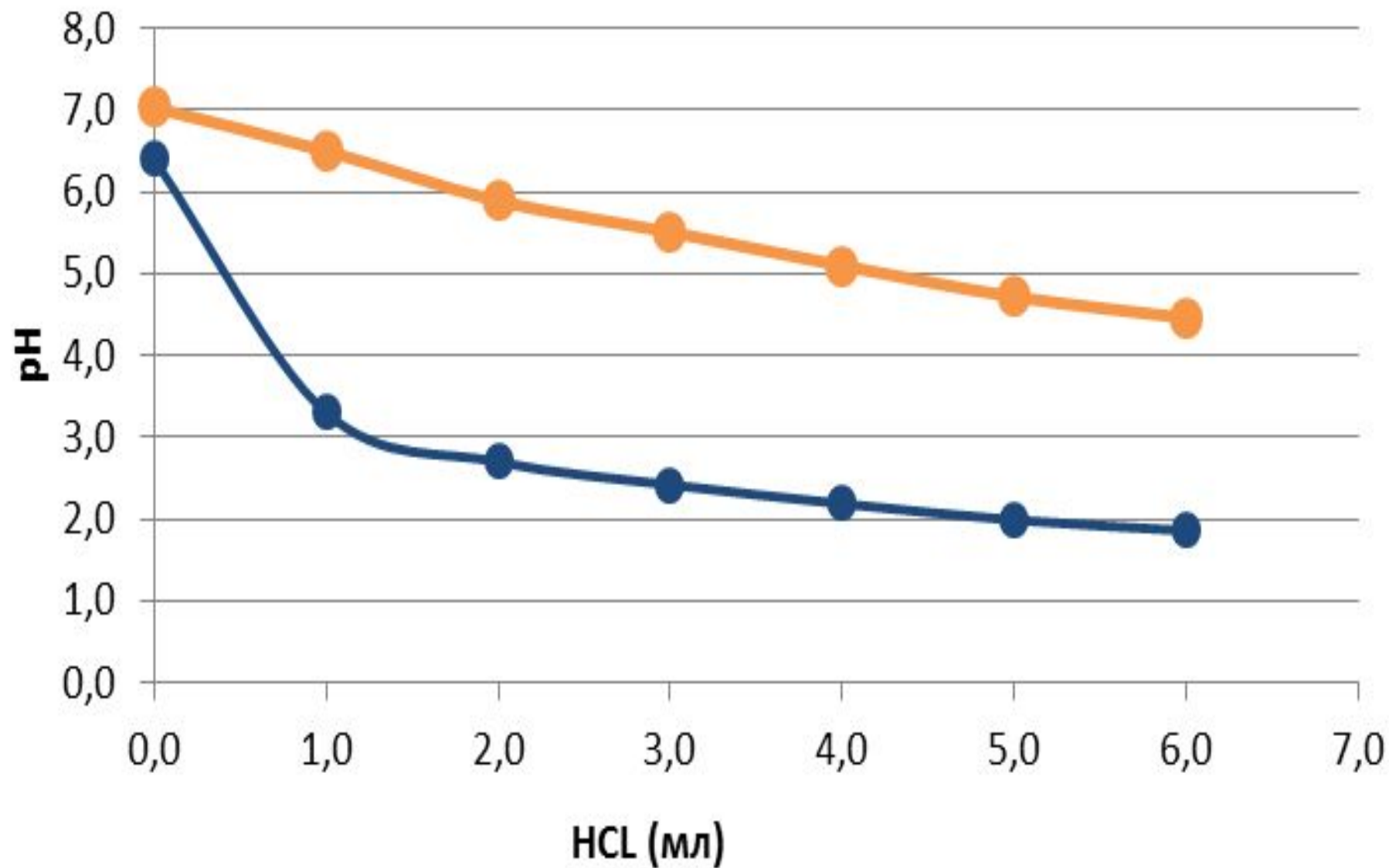
Кислотное крыло №1



Щелочное крыло №1



Кислотное крыло №2



ПОЧВЕННЫЙ РАСТВОР И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЧВЕ

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЧВЕННОГО РАСТВОРА:

1. методы отпрессовывания, т. е. выжимание раствора под давлением на специальных прессах
2. методы центрифугирования
3. методы замещения (вытеснения) другой жидкостью.

СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ПОЧВЕННОГО РАСТВОРА

Минеральные соединения почвенного раствора: анионы HCO_3^{-} , CO_3^{-} , NO_3^{-} , SO_4^{2-} , Cl^{-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$, HPO_4^{2-} и катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , NH_4^{+} , K^{+} , H^{+} . В сильноокислых почвах могут быть также Al^{3+} , Fe^{3+} , а в заболоченных — Fe^{2+} .

Органические соединения почвенного раствора: органические кислоты, сахара, аминокислоты, спирты, ферменты, дубильные вещества и др., а также гумусовые вещества.

Органо-минеральные соединения представлены комплексными соединениями различных органических веществ кислотной природы (гумусовые кислоты, полифенолы, катионами).

Коллоидно-растворимые формы представлены органическими и органо-минеральными веществами, золями кремнекислоты и полутораокисей железа и алюминия.

В почвенных растворах засоленных почв содержится много Cl^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ .

Осмотическое давление почвенного раствора

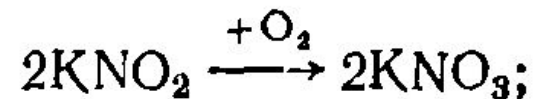
42. Осмотическое давление почвенного раствора (А. Г. Гебгард)

Почва	Гори- зонт	Осмотическое давление поч- венного раст- вора, Па	Почва	Горизонт	Осмотическое давление поч- венного раст- вора, Па
Чернозем	A + B ₁	$2,05 \cdot 10^5$	Мокрый со- лончак	Первый	$11,2 \cdot 10^5$
	B ₂	$1,68 \cdot 10^5$		Второй	$13,6 \cdot 10^5$
	B ₃	$3,80 \cdot 10^5$		A ₂	$0,20 \cdot 10^5$
Солонец столбчатый	A	$1,56 \cdot 10^5$	Солодь	B ₂	$1,90 \cdot 10^5$
	B ₁	$0,40 \cdot 10^5$		B/C	$1,56 \cdot 10^5$
	B ₂	$6,38 \cdot 10^5$			

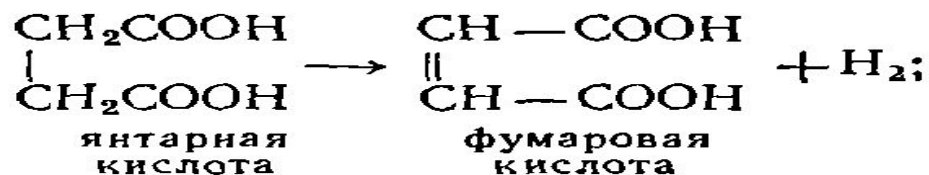
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

Процессами окисления называются:

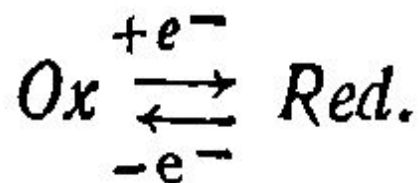
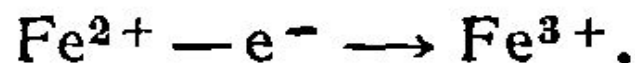
1) присоединение кислорода:

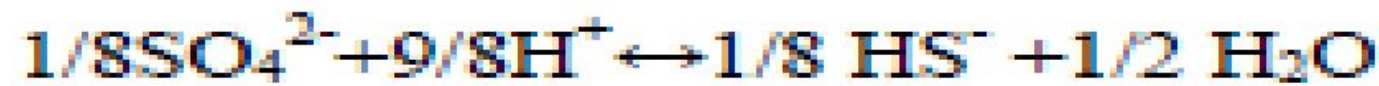


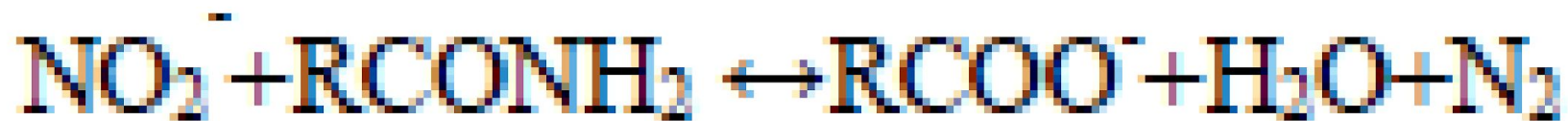
2) отдача водорода:



3) Отдача электронов без участия водорода
и кислорода







Большинство реакций окисления органических веществ почвы относится к группе необратимых. Обратимыми окислительно-восстановительными реакциями являются широко развитые в почве реакции окисления и восстановления железа ($\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$), марганца ($\text{Mn}^{+4} \leftrightarrow \text{Mn}^{+2}$), азота ($\text{N}^{+5} \leftrightarrow \text{N}^{+3}$). В почве происходит окисление и восстановление кислорода и водорода ($\text{O} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$); ($\text{H} \leftrightarrow \text{H}^+$), серы ($\text{S}^{+6} \leftrightarrow \text{S}^{+4}$). Окислительно-восстановительный (ОВ) потенциал характеризуется, по Петерсу, следующим уравнением (мВ):

$$E_{\text{ОВ}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]},$$

Если активные концентрации окислителя и восстановителя равны, то отношение

$$\frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]} = 1 \text{ и тогда } E_{\text{ОВ}} = E_0.$$

Окислительно-восстановительный потенциал по отношению к водороду называют E_h :

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]^2}{[H_2]}.$$

По отношению к нормальному водородному электроду формула после подстановки числовых значений R , T и F и замены натуральных логарифмов десятичными приобретает следующий вид (для температуры 18°C) (В):

$$E_h = 0,029 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}$$

Кларк предложил ввести показатель r_{H_2} , который представляет отрицательный логарифм давления молекулярного водорода |

$$r_{H_2} = \frac{E_h}{30} + 2pH.$$