

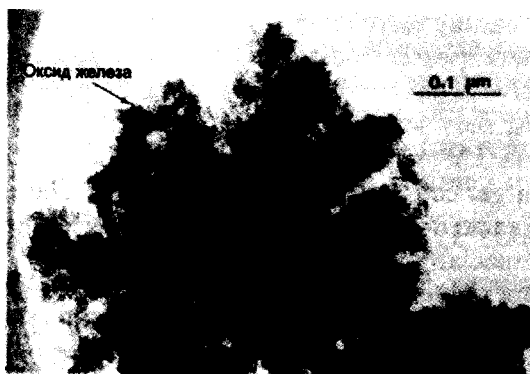
Глава 4

СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЧВЫ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Чем занимаются специалисты по химии почв

Химики представляют себе почву как открытую многокомпонентную биогеохимическую систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз. Под *многокомпонентностью* понимается наличие в почве разных химических соединений, вступающих в многочисленные реакции друг с другом. Под *открытостью* системы имеется в виду способность всех фаз почвы обмениваться веществом и энергией (солнечной радиацией и теплом) с окружающими ее земными системами - атмосферой, гидросферой и биосферой. Характер такого обмена непостоянен, он сильно изменяется во времени и пространстве. Для почвовед-химика почва - неоднородный пористый материал, в котором непрерывно идут химические реакции, инициированные экосистемой, в которой развивается почва. Нередко эти реакции изменяются под влиянием живых организмов, поэтому определение "*биогеохимический*" особенно удачно по отношению к почвенным системам. Сложность почв выдвигает не только исследовательские задачи беспрецедентной трудности для химической науки, но и интеллектуальные проблемы не меньшей сложности, которые дают шанс открыть новые вещества и реакции, не воспроизводимые в колбах с синтетическими соединениями. Они ждут пытливого химика почв, который бы их обнаружил, выделил, охарактеризовал и воспроизвел в контролируемых условиях. Таков основной путь приложения знания по химии почв для сельского хозяйства, медицины, промышленности. Нередко новый химический процесс в почве возникает как ответная реакция на внешнее воздействие - привнос вредных для биосферы соединений (например, токсичных металлов в промышленных стоках или сильных кислот в загрязненных атмосферных осадках). Выявляя ход подобных новых процессов, почвовед-химик способствует поиску естественных способов самоочищения почвы, что помогает улучшить качество окружающей среды (см. гл. 3 об этих способах).

Гетерогенность состава почвы в отношении его органических и минеральных компонентов определяет многоаспектность исследований протекающих в ней химических процессов. Неорганическая часть почвы обычно содержит частицы диаметром от нескольких миллиметров до



Микрокристаллические оксиды железа

десятих долей микрона, причем минералы - ее ингредиенты, весьма различны по химизму и реакционной способности. Большая часть почв стран умеренного климата содержит в основном *первичные минералы*, сформировавшиеся задолго до начала почвообразования при высоких температурах и потому неустойчивых в условиях дневной поверхности. *Вторичные мине-*

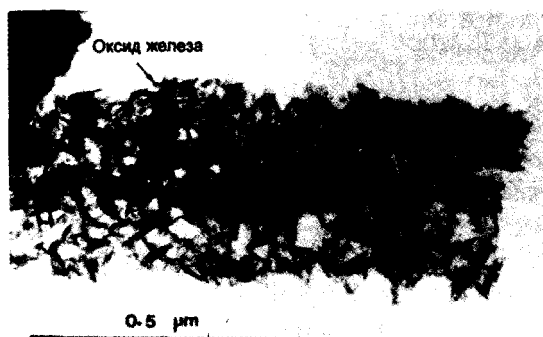
ралы либо образовались синтетическим путем в ходе почвообразования, либо унаследованы от выветрелых геологических субстратов, из которых формируются многие почвы. Вторичные глинистые минералы обеспечивают большую часть активной поверхности почвенных частиц и поэтому важны для понимания процессов сорбции многих металлов. Вторичные оксиды алюминия (Al) и железа (Fe) образуются в почвах в виде мельчайших частичек диаметром менее 2 мкм с различной структурой. Некоторые минеральные компоненты почвы находятся в *аморфном* состоянии, что означает, что они состоят из неупорядоченных скоплений молекул и не имеют развитых кристаллических структур. Почвы содержат и органические компоненты, образующие *гумус* - темно-окрашенный гетерогенный органический материал, отличный от живой фито- или зоомассы. Самая устойчивая в биологическом и химическом отношениях часть гумуса - *гумусовые* вещества состоят из беспорядочных макромолекулярных структур, которые непосредственно не обеспечивают жизненные циклы почвенной биоты. Они включают как ароматические, так и алифатические соединения с разнообразными функциональными группами. Благодаря этим группам гумус служит наиболее мощным источником химически активных электронов и протонов в почве, наиболее активно связывает металлы и чаще других веществ образует пленки на вторичных минералах.

Химики почв далеко продвинулись в изучении отдельных выделенных изолированных компонентов почвенной массы. Однако представления о выделенном чистом соединении непригодны для работы с гумусом, поскольку он состоит из множества беспорядочно расположенных взаимодействующих макромолекул. Более того, и вторичные минералы не могут быть разделены на группы, однородные по химическому составу и физическим свойствам. Отдельные минеральные зерна геологического субстрата изучались методами химии почв весьма успешно, однако не следует забывать, что они сформировались в условиях, существ-

венно отличных от существующих в почвах в настоящее время. В ходе изучения почвенного гумуса исследовались и синтезированные органические соединения, но они послужили лишь определенным этапом в познании сложности почвенного органического вещества. Минералы и органическое вещество почвы представляют широкий спектр природных соединений, знание которых полезно для будущих исследований по синтезу и моделированию.

Смеси твердых фаз почвы

Почвенные частички всегда состоят из смеси элементов твердой фазы различных форм и размеров. Минералы твердой фазы почвы одновременно служат первичным источником и временным хранилищем многих химических элементов, как необходимых биосфере (кальция [Ca], железа [Fe]), так и вредных для нее - кадмия (Cd), свинца (Pb). Минералы в почве давно уже изучаются с помощью микроскопа; в ряде случаев можно определить минерал по его морфологии и основным внешним свойствам. В других случаях требуется применение более точных методов (например, спектральный анализ методом рентгеновской спектроскопии) в сочетании с электронной микроскопией для определения новообразованных минералов. Минералы оксидов железа, формирующиеся в почве путем осаждения, нередко содержат оксиды Al в качестве примесей, снижающих их растворимость и служащих химическим индикатором условий выветривания в среде, где происходило осаждение оксидов Fe. Примеси оксидов Al ограничивают рост кристаллов Fe до



Неустойчивые минералы оксидов железа в почве

субмикронных размеров; в результате чего оксиды Fe имеют большую активную поверхность и сорбируют фосфаты (PO_4^{3-}) и другие анионы. Некоторые оксиды Fe формируются в меняющихся условиях почвенной среды, например, сезонного затопления при паводках или в рисовых чеках. В течение года такие оксиды железа осаждаются и мобилизуются вновь, свидетельствуя о

динамичности взаимодействий между частицами почвы и водой. В связи с исключительно малым размером свежесосажденных оксидов железа при их химическом анализе возникает немало проблем, решению кото-

рых способствует применение электронных микроскопов с высокой разрешающей способностью и отчасти - спектроскопии.

Алюминий играет важную роль в процессах выветривания силикатов. В кислых почвах комплексы гидроксидов алюминия удерживаются в межпакетных пространствах глинистых минералов, раздвигая их. Более того, гидроксиды Al поддерживают расширенные межпакетные пространства, представляя таким образом прообраз модели синтетических глинистых минералов с колоннообразными прослойками гидроксида Al, весьма перспективных для производства химических катализаторов. Колоннообразные прослойки из гидроксидов алюминия фиксируют межпакетные объемы таким образом, что в них могут проникать извне и сохраняться там только молекулы определенного диаметра, так что глинистый минерал приобретает селективность в отношении химических реакций в зависимости от размеров молекул.

В наших знаниях о составе различных минералов твердой фазы почвы еще немало пробелов, равно как и в представлениях о взаимодействиях химических элементов, входящих в состав этих минералов, с почвенными растворами (водной фазой почвы) и с биотой. Достаточно хорошо изучено поведение кальция, магния, кремния, алюминия, калия и фосфора. Что же касается многих других элементов, в частности таких экологически опасных, как цинк, медь, хром, свинец, ртуть и бор, то сведения об их химических формах в составе твердой фазы и взаимодействии этих форм с почвенным раствором очень фрагментарны. Очень мало известно о тонких реакциях с участием большинства химических элементов в почвах; как правило, определены лишь их валовые содержания.

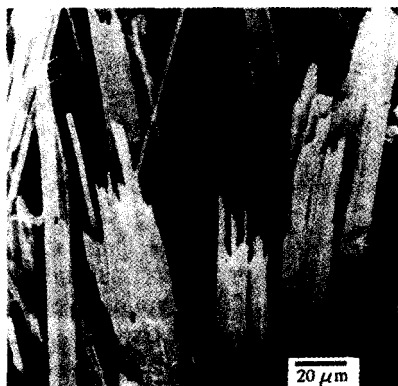
Строение твердых фаз почвы

Особенности строения почвенных минералов преимущественно известны по результатам минералогического и рентгеноструктурного анализов. Тем не менее, эти классические аналитические методы недостаточно чувствительны для исследований смешанных твердых фаз, при их малом содержании в почвах. В отношении химического состава они дают лишь самую общую информацию. Дифракционно-контрастная электронная микроскопия с ее высокой разрешающей способностью показала, что глинистые минералы в почвах относятся к смешанно-слоистым силикатам, о чем уже упоминалось в связи с гидроксидом алюминия в глинах. Выветрелые слюды встречаются вместе со смешанно-слоистыми глинистыми минералами, а глинистые минералы могут содержать гидроксиды металлов. Подобное переслаивание, которое, как известно, влияет на реакционную способность перечисленных основных минералов, изучается с известными трудностями классическим рентгеновским методом.

Применение новых физических методов к исследованию молекулярных структур минеральных смесей твердой фазы начинает быстро развиваться. Наиболее перспективны Фурье-преобразования инфракрасных спектров (FTIR), ядерный магнитный резонанс твердофазных компонентов (NMR), электрон-спиновый резонанс (ESR), метод поглощения рентгеновских лучей тонкими структурами (EXAFS), методы непосредственного анализа изображения, например, электронная микроскопия на просвет высокого разрешения (HRTEM), сканирующая электронная микроскопия туннеля (STM), микроскопия супервысокого разрешения (AFM). Четыре спектроскопических метода обеспечивают подробную информацию о химической среде вблизи иона, где образуются химические связи, свойственные твердофазному субстрату. Применение спектроскопии к образцам минералов, аналогичных почвенным минералам, показало ее эффективность для химии почв на молекулярном уровне. Помимо спектроскопических, можно говорить о просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), описывающей структуры минерала в масштабе нанометра, тогда как STM и AFM дают картины распределения отдельных атомов или групп атомов на поверхности минерального зерна.

Взаимодействия в системе "твердая фаза - раствор"

Новые подходы к изучению гетерогенной минеральной твердой фазы почвы на молекулярном уровне можно в общем виде разделить на две группы: ориентированные на получение информации о почвенном растворе и, следовательно, о взаимодействиях жидкости с твердой фазой, и ориентированные на непосредственное изучение твердой фазы с помощью спектроскопических методов.



Волокна гипса, осажденные на поверхности минерала

Совершенствование аналитического оборудования, приведшее к возможности выявления индивидуальных типов молекул, например, использование ионообменных мембран, насадочных колонн, или электроаналитической техники для разделения ионов, впервые внесло в химию почв идеи определяющей роли молекул в специфике почвенных растворов, что улучшает понимание взаимодействий между твердой и жидкой фазами, а также представления о строении твердой фазы.

Концентрацию химических элементов в почве можно определить

либо по реакциям сорбции/десорбции в связи с поверхностью твердой фазы, либо по реакциям растворения/осаждения, связанным со всей твердой фазой. Адсорбция элементов с очень малыми содержаниями (называемых микроэлементами) происходит в реакционно-активных точках глинистых минералов, оксидов металлов, гумуса. Микроэлементы, содержания которых определяются реакциями осаждения/растворения, чаще всего встречаются не в однородной твердой фазе, а в форме "чужих" ионов ("гостей") в твердой фазе, состоящей из других ионов (напр., $Сг$ в минерале оксида марганца $[Mn]$). Стимулом для изучения таких элементов служит надежда на то, что понимание причин присутствия "чужих" ионов в минералах даст информацию об условиях образования минеральных смесей твердой фазы и растворимости микроэлементов. Наше понимание механизма образования *идеальных твердых растворов* (прекрасно гомогенизированных минеральных смесей) как внедрение "чужака" в минерал достаточно обосновано, однако, типичность ионного обмена далека от идеальной. Соответствие "чужака" структурным позициям "хозяина" обычно ниже желаемого. Химическая кинетика (скорость реакции) важна в том смысле, что она в большей степени может определять состав гетерогенной минеральной фазы, чем факторы химического равновесия.

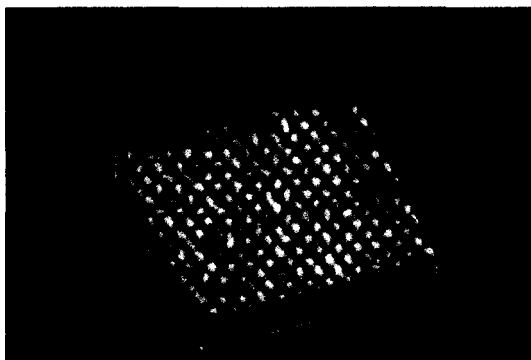
Сведения о растворимости неидеальных твердофазных смесей крайне необходимы, однако получить их в условиях обычных в почве температур трудно (хотя и весьма заманчиво), в связи с неустойчивостью кинетических эффектов. Эти эффекты порождают метастабильные, даже в геологической шкале времени, минералы, и тем самым создают дополнительные трудности в аналитических исследованиях. Однако неустойчивость метастабильных фаз не следует считать недостатком почвы как объекта исследования, поскольку основные носители информации на молекулярном уровне в нашем мире представляют собой метастабильные, и даже нестабильные вещества, что прекрасно известно в молекулярной биологии. Прогресс в освоении нами подобной информации, заключенной в твердофазных минеральных смесях, образование которых управляется законами кинетики, потребует изменений существующих концепций устойчивости минералов в почвах, которые базируются сейчас главным образом, на представлениях о химическом равновесии.

Исследования твердофазных минеральных смесей - первый шаг к осознанию детальных процессов, идущих под контролем формирующихся определенных концентраций ионов в почвенных растворах. Дальнейший прогресс предполагает анализ на молекулярном уровне процессов поглощения растениями элементов питания и токсичных соединений, наряду с совершенствованием прогнозов по поведению этих веществ в растениях. Например, определение молекулярных форм Al в растворе и их взаимодействий с быстро приходящими в равновесие метастабильными соединениями твердой фазы, такими как ферригидрит ($Fe_{10}O_{15}9H_2O$), микрокристаллический гиббсит $[Al(OH)_3]$ или каолинит

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ МИКРОСКОПИИ СУПЕРВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Микроскоп супервысокого разрешения (AFM) относится к представителям новейшего поколения оборудования, дающего возможность получить изображение рельефа поверхности твердой фазы на молекулярном уровне. С момента изобретения AFM в 1986 г. появилось несколько модификаций растровых микроанализаторов, основанных на тех же принципах. Главной особенностью этих микроскопов является использование *физического анализатора* (сканирующего щупа молекулярных размеров из алмаза или нитрида кремния) вместо светового луча для выявления структурных черт поверхности твердого тела. Как и электронный микроскоп, AFM отличается очень высокой разрешающей способностью, не ограниченной длиной световой волны. Один тип AFM работает в контактом режиме, при котором сканирующий щуп слегка касается твердой поверхности. Такие микроскопы применяются для изучения структуры поверхности минералов, биологических полимеров, клеток крови, бактерий. Подготовка образца для анализа поверхности минерала очень проста и, в отличие от электронных микроскопов, поверхность изучается в воде или водном растворе. Поскольку сканирование участка занимает несколько секунд, метод позволяет проследить развитие какого-либо химического процесса на поверхности твердого тела.

Первые изображения поверхностей глинистых минералов были опубликованы через 4 года после изобретения микроскопа. Они



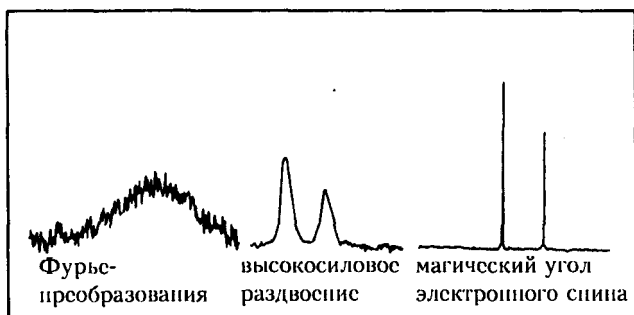
Изображение поверхности глинистого минерала монтмориллонита (6,6х6,6 нм), полученное с помощью атомно-силового микроскопа

были получены для кислородных базальных плоскостей минералов в воздушной среде при относительной влажности воздуха 80%, что соответствует нескольким слоям поглощенных поверхностью молекул воды. Поле обзора представляло собой квадрат со стороной 6,6 нм, т.е. около 90 клеточек-ячеек при разрешающей способности 0,5-0,6 нм. Интересной характеристикой поверхности на картинах, полученных с помощью AFM, был гексагональный рисунок "светлых пятен". Если обратиться к известным данным о молекулярных структурах базальных плоскостей, нетрудно предположить, что каждое "светлое пятно" - отдельное кольцо кислородных ионов, в сумме они дают рисунок шестигранников. Дальнейшие исследования с помощью этого замечательного прибора позволяют увидеть молекулы, сорбированные поверхностями почвенных минералов.

[$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$], а также изучение Al-замещенных оксидов Fe и комплексных алюмосиликатов, внесли большой вклад в прогноз поведения Al в экосистемах, подвергшихся воздействию кислотных дождей. Исследования соосаждения кадмия с Ca в карбонатах кальция (CaCO_3) помогли лучше оценить роль этого токсиканта в орошении щелочных почв сточными водами. Кадмий также энергично поглощается оксидами Fe, есть даже доказательство того, что смешанные твердофазные соединения Cd с Fe, близки по строению магнетиту (Fe_3O_4). Замещения Fe хромом в гидроксидах [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] лежит в основе связанных с pH реакций растворения хрома, поступающего в отстойные пруды при выбросах золы в атмосферу.

Структуры поверхности почвенных минералов

Многие важные процессы в почвах контролируются химическими реакциями на поверхностях раздела и взаимодействия (интерфейсах) почвенных минералов и почвенных растворов. Главные среди них - выветривание минералов и перемещение химических элементов и соединений. Выветривание минералов, поставляющее ионы для синтеза вторичных минералов и высвобождающее химические элементы - элементы питания (или токсиканты), начинается с "атаки" протонами или органическими анионами поверхности твердофазного субстрата. Перенос элементов и соединений в почве часто ограничивается *адсорбцией* (аккумуляцией вещества на интерфейсе "минерал-раствор"). Элементы и соединения могут поступать в почвы в результате выветривания, внесения удобрений и пестицидов, сброса токсичных отходов (легальных и нелегальных) или аварийных выбросов. Удержание подобных соедине-



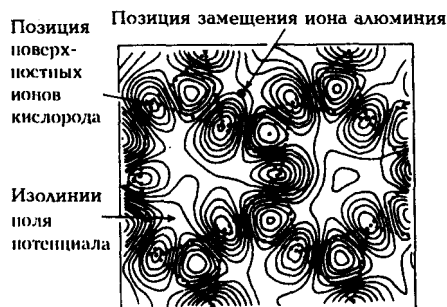
Ядерный Магнитный Резонанс: увеличение разрешающей способности на молекулярном уровне с развитием приборных технологий

ний, даже и временное, поверхностью частиц способствует их вовлечению в последующие химические реакции, а также их трансформации в результате биodeградации. Таким образом, понимание процессов сорбции на уровне молекул служит ключевым моментом для оптимизации поведения элементов и соединений в почвенной среде. Успехи последнего десятилетия в области химии твердого тела и поверхностной спектроскопии предоставляют исключительные возможности почвоведом-химикам для изучения строения поверхностей минералов. Прямое наблюдение химических процессов на поверхностях с помощью AFM и STM дает возможность надежных количественных оценок. Среди методов поверхностной спектроскопии, используемых для изучения поверхностей почвенных минералов, можно назвать мультиядерный магнитный резонанс твердого вещества, Фурье-преобразования инфракрасных спектров с внутренним отражением ИК лучей и EXAFS спектроскопию. Все методы ориентированы на изучение почти на уровне атома молекулярных структур поверхности минерала, контактирующей с водным раствором.

Метод ЯМР твердой фазы дает возможность осуществлять прямое наблюдение молекулярных структур и связей на поверхности минерала. Применение изотопа кремния Si-29 позволило установить характер влияния кремния на соседние и окружающие его молекулы в твердо-жидком субстрате и проверить гипотезу, описывающую распределения замещений кремния алюминием непосредственно под поверхностью глинистого минерала. Совсем недавно был использован метод ЯМР для изотопа цезия -133 (^{133}Cs) для поиска точек катионного обмена глинистых минералов при разных температурах. Спектр изотопа ^{27}Al также отражает изменения в структурах минералов. Новый метод "двумерного ЯМР" дает возможность исследовать молекулярное окружение Al, что считалось раньше недостижимым. Двумерный твердофазный ЯМР еще слабо освоен химиками применительно к почвам, хотя он, по-

видимому, очень перспективен для рассмотрения пространственной картины распределения атомов на поверхности минерала. В этом случае спектр играет роль "топографической карты", созданной различными видами взаимодействий между ядрами, спектральные максимумы которых развиваются в двух направлениях. Дополнительное измерение дает информацию о взаимодействиях протекающих ближе всего к ядрам. Таким образом, определение молекулярных обстановок, их характеристики и рассмотрение пространственного расположения атомов на поверхности минерала оказываются вполне реальными сюжетами исследований.

Информация, получаемая с помощью Фурье-преобразования инфракрасных спектров с внутренним отражением ИК лучей по спектрам, измеряемым в водных растворах без нарушения строения объекта, касается химических связей на поверхностях минералов. Метод *вычитания фона* предполагает детальный анализ изменений спектра, вызванных реакциями сорбции, и характеризует факторы формирования химических связей в интерфейсе "минерал-раствор". Например, методом FTIR были проверены структуры связей анионов салицилатов ($C_7H_4O^3$) с поверхностями гетита ($FeOON$). (Салицилат - модель для изучения реакций растворимых органических анионов в почвах). Были также получены ясные доказательства протолиза анионов фосфатов, сорбированных поверхностью гетита. Другими словами, новые пути применения спектроскопических методов полезны в изучении как органических, так и неорганических анионов, сорбированных оксидами металлов.



Расчетное поле электростатического потенциала над поверхностью глинистого минерала

потенциала, существующего над поверхностью глинистого минерала, в значительной мере зависят от конфигурации ионов кислорода на поверхности и от присутствия Mg, заместившего Al в структуре минерала непосредственно под кислородными ионами.

Таковы лишь некоторые примеры новых веяний в химии твердофаз-

К характеристике поверхностей минералов были применены и достижения теоретической физической химии в области твердого тела. Так, с помощью квантовой химической теории и электростатических моделей выявлялось влияние изменений в химическом составе на распределение электрических зарядов на поверхностях глинистых минералов. С помощью расчетных моделей было показано, что контуры поля электростатического

ного субстрата и поверхностной спектроскопии, обеспечивающие понимание на молекулярном уровне поведения почвенных минералов в химических реакциях. Подобные фундаментальные подходы в области химии почв могут быть применены к решению большого круга проблем, в том числе выветривания и минералообразования, сорбции и десорбции органических соединений в почве, перемещения неорганических соединений.

Скорости растворения минералов в почвах

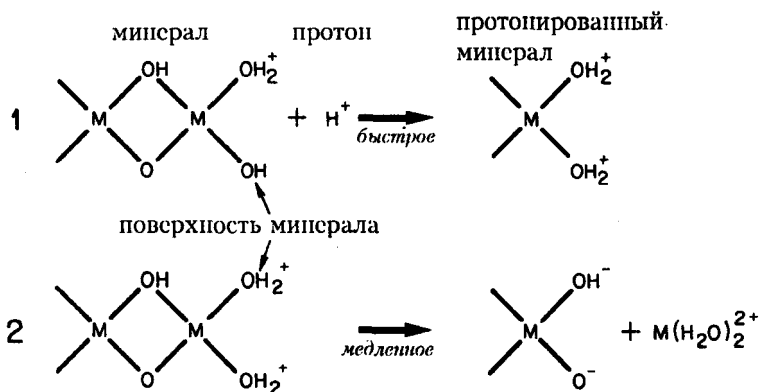
Сведения о скоростях растворения минералов в почвах необходимы почвоведу-химику для рассмотрения процессов выветривания. Ранние натурные определения скоростей выветривания минералов имели целью объяснить почвообразовательные процессы и их отражение в строении почвенного профиля. Методы датировки различных почвенных субстратов обосновывались исключительно полевыми и лабораторными данными по интенсивности выветривания при отсутствии точных сведений о скоростях растворения минералов почв. Различия в мощности корок выветривания на обломках, степени корродированности зерен минералов, сохранности некоторых первичных минералов в почвах все еще остаются важными показателями при полевых оценках возраста субстрата. Однако, благодаря новым фундаментальным лабораторным исследованиям процессов растворения на образцах минералов эти явления стали более понятными. Исследования по выветриванию минералов привлекают все больше внимания в связи с биогеохимическими циклами элементов питания растений (см. гл. 3), а также - с важной ролью выветривания в процессах нейтрализации поступающих в почву кислотных дождей. Значение точных расчетов скоростей выветривания возрастает параллельно нашему стремлению прогнозировать последствия интенсивных технологий в земледелии и лесоводстве, а также оценить ущерб от загрязнения в регулируемых экосистемах.

Геохимические масс-балансовые методы (анализ поступления-выноса веществ) обычно широко применяются в натурных исследованиях при расчетах растворимости минералов в природных экосистемах. На небольших водосборах или делянках ведется учет биогеохимического круговорота и уязвимости экосистем к антропогенным воздействиям (например, кислотным дождям). Можно написать геохимическое уравнение баланса вещества (в почве):

$$\text{Привнес} - \text{Вынос} = \text{Изменения запаса}$$

Привнес в данном уравнении подразумевает аккумуляцию вещества из атмосферы и его поступление в результате процессов растворения. *Вынос* - объемы вещества, выносимые в растворе, измеряются либо в

жидком стоке с водосбора, либо в водах дренирующих почвы на небольших участках или делянках. Под *запасом* понимается чистая разница между биологическим потреблением и возвратам + изменения в величине накопления в почве. Члены уравнения можно переставлять, чтобы подсчитывать количества разных элементов, высвобождающихся при выветривании. Метод позволяет представить себе средние скорости растворения минералов в данном месте и за данный период времени. Главным достоинством метода можно считать реальность количественных оценок потоков вещества, образованного в ходе выветривания в ненарушенной экосистеме, т.е. получение приблизительной оценки скоростей растворения минералов. Однако неразрешенной все еще остается проблема интерпретации этих данных с позиций понимания процессов, контролирующих скорости выветривания и возможности моделирования скоростей выветривания на иерархическом уровне зерен минералов.



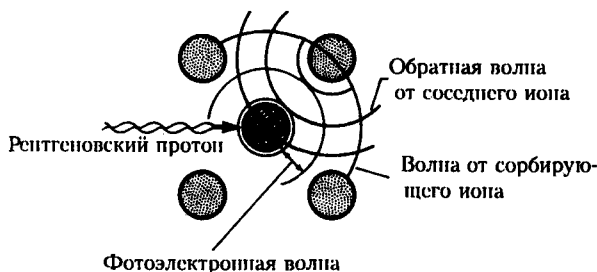
Двухступенчатая реакция растворения минерала

В последние годы проводились серьезные лабораторные исследования скоростей растворения минералов с целью выяснения химических механизмов воздействия протонов и анионов органических кислот на поверхности минеральных зерен. Для многих минералов оксидов металлов и для алюмосиликатов было обнаружено, что реакции их растворения далеки от равновесия на молекулярном уровне и содержат 2 стадии: сравнительно быстрое внедрение протона или органической молекулы в поверхностный слой, сменяющееся постепенным переходом молекулярных структурных единиц минерала в водный раствор. Вместе с тем, попытки оценок скоростей выветривания по полученным лабораторным и полевым данным обнаружили, что в первом случае скорости не менее чем на 3 порядка выше. Одной из возможных причин столь резкого несоответствия может быть использование для лабораторных

оценок легкодоступной выветриванию поверхности, не скрытой под уже выветрелой корочкой. В задачу современных исследований входит получение лабораторных данных для достоверных прогнозов, а также для прогноза зависимости скоростей выветривания от концентраций протона и от свойств растворов.

Идентификация индивидуальных соединений в водной фазе и на поверхности твердых частиц

Знание химического состава (различных форм химических элементов) почвенных растворов и поверхности почвенных частиц имеет большое значение т.к. именно химические формы определяют как подвижность элементов, так и их роль в биологическом круговороте. Последний изучался на первых этапах только в отношении элементов питания, позднее круговорот и формы элементов стали предметом разносторонних исследований. Например, ионная форма Al^{3+} (сольватированный катион Al) токсичен для корней растений и отличается ограниченной подвижностью в почвах, в то время как Al^{3+} , связанный с растворимыми органическими молекулами почвенного гумуса, нетоксичен и весьма подвижен. Если известны соответствующие константы равновесия, то распределение форм элементов в почвах может быть рассчитано с помощью известных компьютерных программ, разработанных в последние 15 лет. Однако, для многих обычных в почве форм элементов (напр, растворимого гумуса, связанного с Al) не удастся определить одно значение константы равновесия, которое необходимо для введения в программу. Возникают и новые проблемы, в частности, устойчивости некоторых форм, только при очень низких содержаниях. Другие формы являются всего лишь метастабильными с позиций кинетики и не могут изучаться только на основе теории химического равновесия. Тем не менее, лабораторные аналитические методы позволяют достаточно определенно выделять те или иные формы. Эти методы включают: 1) выявление с помощью спектроскопии *in situ*; 2) идентификацию соединений с помощью сравнения скоростей реакций со специальными твер-

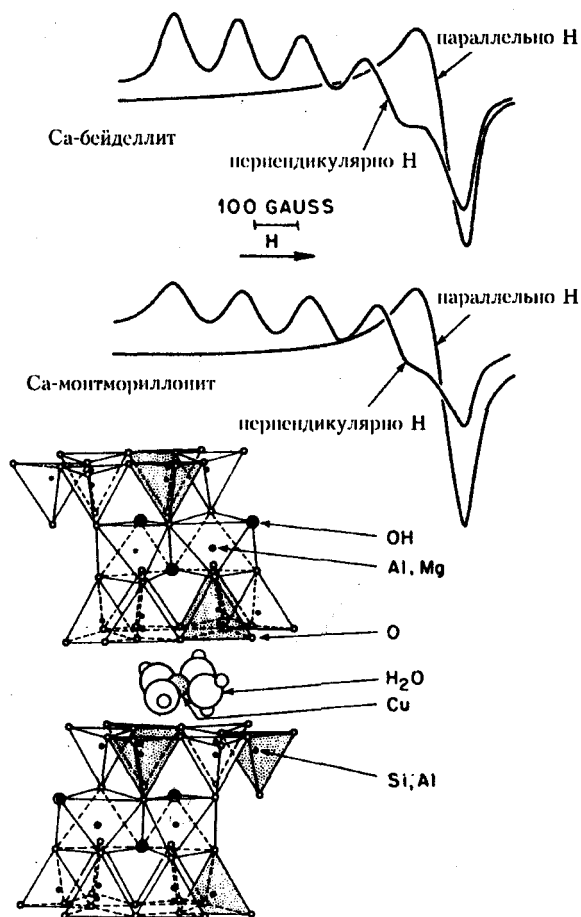


EXAFS: Интерференционный рисунок фотоэлектронной волны характеризует локальную молекулярную среду

дофазными стандартами или синтетическими сорбентами; 3) выделение форм на основе определения размеров или электрического заряда молекул. В лабораторных анализах часто комбинируют различные спектроскопические методы (NMR, ESR, EXAFS) с электроаналитическими или хроматографией. Полученные результаты можно сравнивать с данными, рассчитанными по соответствующим компьютерным программам.

Формы металлов (Al, Cu, Cd, Zn) в водных растворах определяются ион-хроматографическими методами, основанными на различиях в скоростях реакций. Таким путем анализируются формы Al, оказывающие

определенные воздействия на окружающую среду: фторид, оксалат и цитрат. Результаты ионной хроматографии проверялись компьютерными программами для тех случаев, когда были известны константы равновесия, а также ^{27}Al NMR. Применение этого метода к изучению кинетики трансформации форм Al позволило измерить скорости связывания Al в многокомпонентных (сложных) растворах и количественно определить промежуточные формы Al в ходе реакции. Так, стало известно, что реакции алюминия в разных его соединениях протекают сравнительно медленно. Например, время достижения равновесия формами Al, связанными с фтором при низких значениях pH может достигать 12 часов. Более того, трансформации форм



ESR: Характерные спектры Са-сметита, активизированного Cu, выявляет распределение ионов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ на межплоскостных поверхностях

Al в природных водных системах не согласуется с общепринятым представлением о том, что скорости параллельных реакций не зависят от присутствия конкурентных молекул (т.е., что конкурирующие формы образуются независимо друг от друга). Напротив, выясняется, что конкурентные молекулы способствуют ускорению реакций. Например, скорость формирования AlF^{2+} возрастает приблизительно в 2 или 4 раза в присутствии молекул оксалата и цитрата, соответственно.

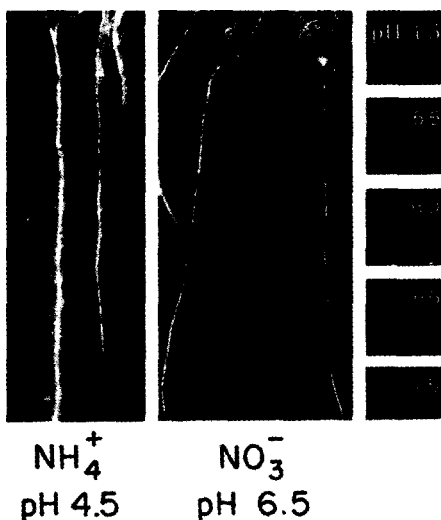
Формы сорбированных соединений изучались методами ESR и NMR в водных суспензиях глинистых минералов, оксидов металлов и в клеточных стенках растений. Так, с помощью ЯМР было выяснено, что Al, сорбированный стенками клеток пшеницы, как и Cs с Cd, сорбированные глинистыми минералами, существуют в различных молекулярных средах. Аналогичные результаты были получены при изучении меди, сорбированной глинами и оксидами металлов.

Мы знаем, что химическая активность и поступление элемента в растения зависят от форм, в которых элемент находится. Успехи в изучении распределения форм (как растворимых, так и сорбированных) углубят наши представления о химических реакциях, протекающих в почвах. Методы, рассмотренные в этой главе, представляют собой наиболее современные подходы к решению сложной проблемы идентификации форм соединений. Результаты применения этих и других методов послужат основанием для описания химического переноса элементов, их биодоступности и токсичности на молекулярном уровне; вместе с тем, они обогатят наши знания о выветривании и новообразовании минералов в почвах на молекулярном уровне, который всегда является конечной целью любой области химической науки.

Химия ризосферы

Воздействие корней на химические процессы в ризосфере (о самой ризосфере см. гл. 3) заключается в накоплении и изъятии ионных форм элементов, сдвигах pH, изменениях ОВ режимов, выделении органических лигандов (комплексобразователей в водных растворах), которые могут способствовать растворению и биологическому поглощению элементов питания. Подобные процессы, в сочетании с сорбцией металлов клеточными стенками или мембранами корней, являются важным звеном, или посредником в биогеохимических циклах, участвуют во взаимодействиях растений с микроорганизмами (как полезными, так и патогенными), способствуют выветриванию минералов. Исследования в области ризосферы недавно сильно продвинулись благодаря открытию специфических адаптивных механизмов у растений и микроорганизмов и, безусловно, благодаря развитию спектроскопических, электрометрических, хроматографических и электронно-микроскопических методов.

Значения pH почвенного раствора в ризосфере определяется соотно-



pH в ризосфере зависит от формы азота, поглощенного растением

шением поглощаемых корнями катионов и анионов, поскольку растения выделяют протоны или бикарбонат-ионы (HCO_3^- для сохранения баланса заряда в клетке. Различия в значениях pH, среднего для почвы и измеренного микроэлектродами или химическими индикаторами на агаре, вблизи корня достигали 2 единиц pH (например, от 6,5 до 4,5). Подобное подкисление в ризосфере ускоряет растворение слаборастворимых минералов, содержащих элементы питания. Так, поглощение фосфора, возрастало по мере поглощения растением аммония (NH_4^+) по сравнению с поглощением нитратных (NO_3^-) форм N. (Поглощение аммония вызывает ответный выброс про-

тонов, тогда как нитраты способствуют выделению бикарбонат-иона). Подкисление может изменить также микробные сообщества, связанные с ризосферой: вероятность грибкового выпревания пшеницы и ячменя ниже при внесении аммиачных удобрений, чем нитратных, поскольку плесневый грибной патоген не переносит низких значений pH. Особенности распределения pH в ризосфере использовались при разработке приспособительных механизмов растений к токсичному Al, когда генетические факторы определяли преимущественное поглощение NO_3^- по сравнению с NH_4^+ и, соответственно, менялись значений pH по отдельным локусам.

Окислительный режим ризосферы (относительное преобладание активных электронов) отличается от ОВ режима почвы в целом за счет дыхания корней, поступления кислорода из остатков болотных растений, приспособившихся к доставке кислорода к корням, а также активности связанных с мембранами ферментов - редуктаз, образовавшихся вследствие дефицита Fe в двудольных и нетравянистых однодольных растениях. Осаждение оксидов Fe и Mn вокруг корешков риса в рисовых чеках - пример защитной окислительной реакции растения на потенциальную токсичность растворимых форм Fe и Mn.

Особый интерес в химии ризосферы вызывают корневые выделения. Их изучение стало возможным благодаря новым методам определения ничтожных количеств ("следов") органических соединений. Эти соединения служат не только питательным субстратом для микрофлоры ризосферы (или, точнее, сигналом взаимодействия "растение-микроорга-



ХИМИЯ РИЗОСФЕРЫ:

бактерии (b), слизь (m), остатки клетки (d), почвенные частицы (s)

чивает градиент их просачивания через клеточные мембраны, т.е. диффузия этих соединений протекает активнее. Каянус голубиный, (в России - мышинный горошек) поглощает фосфор из Fe-фосфатных минералов, содержащихся в почвах, путем экстрагирования его р-гидроксibenзойной винной кислотой, содержащейся в корневых выделениях.

Выделение корнями трав органических соединений происходит в ответ на стрессовые условия питания при недостатке железа в почвах. Корни выделяют органические молекулы, известные как *фитосидерофоры*, с высокой способностью связывать Fe, тем самым, усиливать его проникновение в корень и потребление корнем растения. Эти же соединения выделяются и при недостатке цинка, что позволяет предположить, что они вообще служат фактором переноса необходимых растений микроэлементов, хотя поглощение поверхностью корешков осуществляется только в комбинации "Fe-сидерофоры". Еще одним приспособительным механизмом считается усиленное выделение цитрата люпином в стрессовой по фосфору ситуации. В высококарбонатных бедных фосфором почвах люпин выделяет до 23% своего фотосинтезированной углерода в виде цитрата; в его тканях были также обнаружены фитолиты цитрата кальция. Сходным образом в отдельных микролокусах лесных почв у эктомикоризных гифов осаждается оксалат кальция.

Очевидно, что корни растений и их мембранные переносчики элементов питания постоянно сталкиваются с динамичной средой, которая изменяется ими самими в ответ на повышение уровня токсичности или недостаток элементов питания. Таким образом, в исследованиях как процессов питания растений, так и процессов выветривания минералов на молекулярном уровне ключевое значение имеет химия ризосферы и химия поверхности корневых клеток и мембран.

низм"), но и влияют на растворимость, распределение и потребление элементов питания. Корневые выделения могут быть адаптивной реакцией растения на какие-либо внешние изменения, либо могут появляться в результате недостатка необходимого элемента питания. Так, дефицит Zn и P вызывает проникновение растворов через клеточные мембраны, следовательно, возрастание объема выделений. Дефицит калия проявляется в аккумуляции в клетках низкомолекулярных органических соединений, что увеличи-

Взаимодействие органических ксенобиотиков и почвенного органического вещества

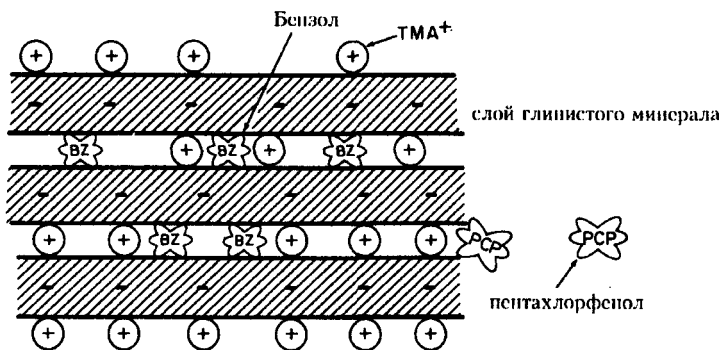
Судьба органических *ксенобиотиков* (веществ, чуждых биологическим системам) в почвах чрезвычайно тревожит общество, поскольку многие из этих соединений либо считаются непосредственно канцерогенами, либо подозреваются в наличии канцерогенных свойств, либо аккумулируются в экосистемах, вызывая в них неблагоприятные изменения. На человека ксенобиотики могут влиять через питьевую воду или воздух, поэтому пути их попадания в организм во многом зависят от их подвижности и взаимодействия с почвой.

Натурные наблюдения выявили некоторые естественные механизмы самоочищения почвы от ксенобиотиков путем детоксикации, сорбции, осаждения, химических трансформаций, биологической иммобилизации или деградации. Для большинства ксенобиотиков перечисленные процессы особенно активны в поверхностном слое (обычно не глубже 1 м), и особенное значение в этих процессах имеет почвенный гумус. Мы давно знаем о роли гумуса в плодородии почвы, и лишь недавно узнали о замечательной способности гумуса к детоксикации вредных соединений, что еще больше усилило интерес к исследованиям этого необыкновенного природного феномена.

Накоплено уже немало данных о связывании металлов гуминовыми кислотами, значительно меньше известно о реакциях гумуса с все растущим потоком синтетических органических ксенобиотиков. Химики часто уподобляют реакции органических молекул ксенобиотиков с гумусом явлениям фракционирования молекул между водным и гидрофобным растворителями (например, углеводородным спиртом). Предполагалось, что фракционированию способствует комбинация сил отталкивания между молекулами воды и близкими к углеводам молекулами гумуса с силами притяжения между молекулами ксенобиотика и гумуса. Однако недавно выяснилось, что в взаимодействие гумуса с ксенобиотиками регулируется специфическими химическими и пространственными факторами. В частности, стало известно, что активность взаимодействия пропорциональна размеру органической молекулы ксенобиотика и степени выраженности ароматических структур гумуса. Эти сведения вызвали необходимость перейти на молекулярный уровень исследований, тем более, что уже стало возможным применение высокочувствительной спектроскопии. Были использованы инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованиями, флуоресцентная спектроскопия, субмикроскопическое сканирование (STM и AFM), которое позволяет наблюдать изменения в конфигурации органических молекул, поглощенных гумусом.

ОБРАБОТКА СМЕКТИТОВЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ "ИСКУССТВЕННОГО СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА"

Многие токсичные органические ксенобиотики (бензол, толуол, хлорорганические соединения) крайне слабо сорбируются чистой минеральной поверхностью; сорбция в основном протекает за счет почвенного гумуса. Таким образом минеральные поверхности остаются существенно неактивными как адсорбенты до тех пор пока они сорбируют органические соединения с ясной полярной природой (спирты) или электрическим зарядом (анионы органических кислот). Для повышения сорбционной способности глинистым минералам с расширяющейся решеткой называемых *сметитами* можно придать гидрофобные или органофильные свойства, если заменить заключенные между слоями катионы металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) органическими катионами или гидроксидными полимерами Al. В результате заметно возрастает способность глинистых минералов к сорбции органических ксенобиотиков типа бензола.



Сметит с оболочкой из аммоний-тетраметила (TMA⁺): уютное убежище для бензола, но не для пентахлорфенола!

Сметитовые пакеты, покрытые тетраметилом аммония (TMA⁺) способны сорбировать бензол или фенол непосредственно из водных растворов, при почти полной неспособности к подобным реакциям природных сметитов. С другой стороны, неполярные соединения с молекулярными размерами большими, чем у бензола, например, пентахлорофенол, не сорбируются сметитами с

ТМА⁺ покрытием. Возможной причиной такой выборочной сорбции может быть разница в размере молекул, т.е. такие обработанные глинистые минералы обнаруживают эффект "селективных молекулярных сит", что может быть использовано в промышленности и медицине. Когда органические катионы находятся на поверхностях минералов, активно развивается адсорбция ферментов, причем она не зависит от pH в отличие от ситуации со смектитами без ТМА⁺ покрытия. Сорбированные ферменты удерживаются очень прочно даже при повторных водных вытяжках. Биологическая активность сорбированных ферментов сильно варьирует от практически нулевой до такой же высокой как в растворах в зависимости от природы сорбированного ферментом органического катиона и природы самого фермента.

Поскольку можно создать почти бесконечное количество вариантов органо-смектитовых поверхностей, а среди ферментов изучались лишь несколько, то дальнейшие исследования с модифицированными смектитами могут продолжаться достаточно долго. До сих пор применялись однородные органические покрытия, в дальнейшем можно вносить в межpacketные пространства смектитов смеси с различными свойствами, и они будут вести себя как биологические мембраны. Исследования такого рода прольют свет на молекулярные механизмы активности ферментов, равно как и на их поведение в почвах, где гумус и минералы образуют сложные смеси.

Кроме этого, на связывание электронейтральных органических загрязнителей с водорастворимым гумусом влияют неорганические компоненты почвенного раствора. Наиболее сильное связывание органических молекул ксенобиотиков подвижными формами гумуса имеет место в щелочном плече pH, при низком содержании легкорастворимых солей и в присутствии одновалентных катионов (например, Na⁺). В этих условиях молекулы водорастворимого гумуса можно представить себе как свободно скрученные или линейные полимеры с обращенной к почвенному раствору обширной химически активной поверхностью, способной к связыванию органических молекул. Такие полимеры свертываются в кольцо или частично коагулируют в присутствии поливалентных катионов металлов (например, Ca²⁺ или Al³⁺), при низких значениях pH раствора или при высоких концентрациях солей, что приводит к сокращению реакционно-способной поверхности, взаимодействующей с почвенным раствором.

Исключительно интересные результаты были получены в отношении сорбции органических молекул ксенобиотиков минералами, покрытыми

гумусовыми пленками. Они позволяют подвергнуть сомнению уже упоминавшуюся идею простого фракционирования как фактора адсорбции молекул ксенобиотиков комплексными минеральными твердофазными смесями. Соответственно, неправильны представления о гумусе как об однородной массе с точки зрения его способности связывать электро-нейтральные органические молекулы.

Сорбция зависит также от специфических химических реакций взаимодействия между молекулами ксенобиотиков и поверхностями минералов, между последними и гумусовыми пленками. В результате, сейчас зарождаются представления о том, что простая концепция фракционирования применима к связыванию ксенобиотиков только в первом приближении. Далее требуется более глубокое понимание - на молекулярном уровне - роли гумуса в контроле детоксикации органических ксенобиотиков в почвах.