

УДК 631.41

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ОЦЕНКУ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ ПОЧВ НА КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

© 2024 г. Е. В. Ванчикова<sup>а</sup>, Е. В. Шамрикова<sup>а, \*</sup>, Е. В. Кызьюрова<sup>а</sup>, Е. В. Жангуров<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,  
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

\*e-mail: shamrik@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 11.04.2024 г.

Принята к публикации 15.04.2024 г.

Динамизм пулов и потоков углерода в ландшафтах требует особого внимания к методам и средствам измерения всех углеродсодержащих компонентов. Важной составной частью бюджета углерода карбонатных геосистем является растворенный неорганический углерод, часть которого выносится поверхностными и латеральными потоками в водные объекты, что актуализирует внимание к оценке общей щелочности (ОЩ) почв, сформированных на карбонатных породах. Анализ образцов почв и почвообразующей породы Полярного Урала с содержанием  $\text{CaCO}_3$  от 0 до 100% выявил факторы, влияющие на значение их ОЩ: а) способ подготовки почвы и водной вытяжки (отношение массы почвы и объема дистиллированной воды  $m_{\text{п}} : V_{\text{H}_2\text{O}}$ , качество разделения твердой и жидкой фаз); б) вариант фиксации точки конца титрования вытяжек кислотой; в) присутствие органических кислот с  $\text{pK}_a$  менее 4.4. Последние снижают содержание гидрокарбонат-иона посредством его перевода в угольную кислоту, не измеряемую титриметрически. Данный механизм подтвержден: а) анализом модельных растворов гидрокарбоната натрия и муравьиной ( $\text{pK}_a = 3.75$ ), винной ( $\text{pK}_{a1} = 3.04$ ,  $\text{pK}_{a2} = 4.37$ ), яблочной ( $\text{pK}_{a1} = 3.46$ ) кислот; б) катионно-анионным балансом водных вытяжек из почв; в) отрицательным смещением результатов титриметрического измерения ОЩ (суммы карбонатной и органической щелочности) относительно количества эквивалентов растворенного неорганического углерода, определенного высокотемпературным каталитическим окислением при одинаковом  $m_{\text{п}} : V_{\text{H}_2\text{O}}$  в обоих методах. Сопоставление результатов измерений ОЩ почв, полученных в разных лабораториях, возможно лишь при строгом соблюдении всех условий, которые можно экспериментально осуществить. Для разделения твердой и жидкой фаз карбонатных почв рекомендовано использование центрифуги, для фиксации точки конца титрования – рН-метр или титратор.

**Ключевые слова:** водные вытяжки, гидрокарбонат-анионы, органические кислоты, потенциометрический метод, высокотемпературное каталитическое окисление, Полярный Урал

**DOI:** 10.31857/S0032180X24090026, **EDN:** WMDWRZ

### ВВЕДЕНИЕ

Углерод неорганических соединений ( $\text{C}_n$ ) почвы является частью глобального углеродного цикла, а почвенная карбонатная система может быть, как источником, так и поглотителем углекислого газа [30, 33, 36, 50, 51]. В массовых балансах углерода значительное внимание уделяют латеральному экспорту из почв в водные объекты мобильных форм  $\text{C}_n$  – продуктов выветривания и растворения [8, 32, 37, 40, 45,]. Устойчивый рост карбонатной щелочности вод крупных рек, в том числе рек Российской Арктики, связанный с

климатическими сдвигами и сменой трендов снегонакопления, подчеркивает важность учета этого компонента круговорота углерода [39, 44].

Масштабы выноса элемента с суши в океан, например, в мангровых экосистемах могут многократно превышать его стабилизацию [28]. Значительная потеря растворенного углерода неорганических соединений выражена и в карбонатных почвах естественных и сельскохозяйственных экосистем [51]. В горных карбонатных ландшафтах интенсивность выноса продуктов выветривания карбонатов (как и собственно мелкодисперсного

карбонатного материала) текучими наземными и подземными водами с образованием пустот [43] наиболее значительна в период активного снеготаяния и выпадения большого количества осадков. Растворению карбонатов в экосистемах Субарктики и Арктики способствует естественное [23, 24] и антропогенное подкисление. Последнее связано с трансграничным переносом кислотообразующих поллютантов из промышленно развитых регионов Центральной Европы, загрязнением атмосферы электро- и тепловыми станциями близлежащих промышленных и урбанизированных центров [11].

Таким образом, для оценки потенциального риска потери углерода неорганических соединений, а также прогнозирования таких глобальных процессов как динамика  $\text{CO}_2$  в атмосфере и подкисление почв на карбонатных породах все более актуальными становятся сведения об общей щелочности (ОЩ) почв [29, 47].

Как известно, ОЩ почв обусловлена карбонат- и гидрокарбонат-анионами (карбонатная щелочность), а также анионами органических кислот, титруемых до  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  4.4 (органическая щелочность). Первые упоминания об обусловленности некарбонатной щелочности почв анионами карбоновых кислот датированы началом XX в. [14, 48]. Вклад органической щелочности в ОЩ почв может быть существенным (до 90%) [3–6, 12, 15, 16, 34, 35, 38, 41]. В отдельных случаях говорят также о фосфатной, боратной и сульфидной щелочности, связанной с присутствием солей соответствующих минеральных кислот [3].

Методика измерения ОЩ почв приведена во многих руководствах [1, 2, 20]. Измерение показателя проводят титриметрически, точку конца титрования определяют по смене окраски индикаторов (фенолфталеина и метилового оранжевого). Фиксации изменения окраски индикаторов может препятствовать темный цвет водных вытяжек из почв [9]. Для приготовления водных вытяжек рекомендованы разные отношения массы почвы и объема дистиллированной воды ( $m_{\text{п}} : V_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 1 : 1, 1 : 2.5, 1 : 5, в отдельных случаях подобная рекомендация отсутствует [1, 2, 5, 19, 20, 29]. Вместе с тем количество карбонатных ионов, переходящих в раствор, зависит от  $m_{\text{п}} : V_{\text{H}_2\text{O}}$  [2, 7].

Аналогичный прием (индикаторное титрование) предлагает и стандарт [10], предназначенный для измерения концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  в водной вытяжке из почв (соотношение 1 : 5). Накопленный опыт работы с почвами Полярного Урала, формирующимся при близком подстилании карбонатных пород, показывает, что  $\text{CaCO}_3$  может присутствовать и в верхних горизонтах, представляющих собой органогенный и органо-минеральный субстрат. Для таких объектов даже соотношение 1 : 5 не позволяет собрать достаточного объема

фильтрата для оценивания ОЩ почв. Опорным документом в подобных случаях служит аттестованная методика, разработанная коллективом Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН [13]. Методика предусматривает значения  $m_{\text{п}} : V_{\text{H}_2\text{O}}$ , равное 1 : 50 для органогенных горизонтов и 1 : 5 – для минеральных. Фиксацию точки конца титрования проводят с помощью рН-метра.

Названные факторы влияют на конечный результат титриметрического анализа, и, соответственно, на значение ОЩ почвы. Отсутствие единых подходов в подготовке водных вытяжек почв объективно затрудняет сопоставление результатов, полученных в разных лабораториях.

Цель работы – выявить факторы, влияющие на оценку общей щелочности на примере почв Полярного Урала, сформированных на карбонатных породах.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

**Объекты исследований.** Район отбора почв находится в южной части циркумполярной зоны и охватывает горную ландшафтную область Полярного Урала. На территории широко развиты выходы на дневную поверхность массивных мраморизованных известняков нижнедевонского возраста [21]. Коренные карбонатные породы в пределах исследуемого склона северо-восточной экспозиции образуют маломощный чехол различных по гранулометрическому составу отложений элювиально-делювиального генезиса. Климат района – гумидный континентальный, характерны резкие колебания сезонных и суточных температур. Количество осадков в зависимости от высоты горных массивов сильно варьирует и составляет 600–800 мм/год [27].

В качестве объектов исследований выбраны почвы катены в северной части хребта Большой Пайпудынский. Участки (уч.) расположены на высотном профиле от коренного берега ручья Развильный (уч. 1) до плато в верхней части склона (уч. 8). Объекты характеризуются разным соотношением углерода органических и неорганических соединений. Содержание карбоната кальция колеблется в диапазоне от 0 до 100% (углерода неорганических соединений 0–12%), углерода органических соединений от 0–35% [26]. Индексация почвенных горизонтов (гор.) и классификация почвенных профилей даны в соответствии с [18, 49].

**Методы исследований.** Значения рН водных растворов (рН), водных суспензий ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O-c}}$ ) и вытяжек ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) из почв измеряли на иономере универсальном Анион-4100 (Россия). Погрешность измерений  $\pm 0.1$  рН.

Общую щелочность оценивали потенциометрическим титрованием (ПТ) аликвотной части фильтрата водных вытяжек из трех навесок каждой

почвы. Использовали  $m_n : V_{H_2O}$ , равное 1 : 50 для органогенных, 1 : 5 — для минеральных горизонтов (ОЩ<sub>1</sub>) [13], а также 1 : 25, 1 : 2.5 соответственно (ОЩ<sub>2</sub>). Относительная погрешность измерения равна 25%. Регистрацию точки конца титрования проводили с помощью рН-метра при рН 4.4, в отдельных случаях — одновременно с помощью индикаторов. Выборочно, при титровании водных вытяжек из почв фиксировали промежуточные значения рН и исследовали кривые титрования рН  $f(V_T)$ , где  $V_T$  — объем добавленного титранта.

Для выявления особенностей поведения анионов угольной кислоты в разбавленных водных растворах, в которых молярные концентрации  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  сопоставимы с содержанием анионов в водных вытяжках из почв, исследовали модельные водные растворы и вытяжки. Для их приготовления использовали реактивы, качество которых соответствует нормативным документам: карбонат натрия (ГОСТ 83-79), гидрокарбонат натрия (ГОСТ 4201-79), муравьиная (ГОСТ 5848-73), винная (ГОСТ 5817-69) и яблочная (Е296) кислоты, карбонат кальция (ГОСТ 4530-76).

Готовили исходные растворы гидрокарбоната натрия, винной, яблочной ( $c_0 = 0.0100$  моль/дм<sup>3</sup>) и муравьиной ( $c_0 = 0.0124$  моль/дм<sup>3</sup>) кислот. Состав водного раствора смесей: 10 см<sup>3</sup> раствора гидрокарбоната натрия, 2.5 см<sup>3</sup> — органической кислоты и 12.5 см<sup>3</sup> — бидистиллированной воды ( $n(HCO_3^-) = 0.100$  ммоль,  $n(H_2A) = 0.025$  ммоль,  $n(HCOOH) = 0.031$  ммоль). Для получения водной вытяжки из карбоната кальция смесь 3 г CaCO<sub>3</sub> и 75 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды встряхивали 3 мин на электромеханической мешалке. Карбонат кальция использовали в воздушно-сухом и абсолютно-сухом состояниях (порцию карбоната кальция выдерживали в сушильном шкафу в течение 2 ч при  $T = 105^\circ C$ ).

Титрование вытяжек и модельных растворов выполняли раствором серной кислоты (молярная концентрация эквивалентов  $c(1/2H_2SO_4) = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>). Применяли разные способы отделения жидкой фазы от почвы для получения прозрачных растворов: отстаивание, фильтрование, центрифугирование (центрифуга Hettich EBA-200, Hettich GmbH & Co. KG, Германия). Исследовали влияние скорости титрования на равновесие в вытяжках и растворах, используя разное время взаимодействия компонентов анализируемых растворов с раствором серной кислоты. В первом случае добавляли новую аликвотную часть титранта через каждые 30 с ( $\vartheta_1 = 2$  мкмоль/мин), во втором — через 2 ч ( $\vartheta_2 = 1$  мкмоль/ч).

В водных вытяжках из почв оценивали содержание общего углерода неорганических соединений  $(C_n)_{H_2O}$  методом высокотемпературного каталитического окисления (ВКО) с бездисперсионной

ИК-регистрацией на анализаторе ТОС VCPH (Shimadzu) по методике, предназначенной для анализа природных вод [17]. Относительная расширенная неопределённость измерений  $(C_n)_{H_2O}$  составляет 15%. Ранее показана возможность использования данной методики при анализе водных вытяжек из почв [22]. Соотношения  $m_n : V_{H_2O}$  аналогичны условиям при измерении ОЩ<sub>2</sub>.

Значения  $(C_n)_{H_2O}$  использовали для расчета исходной молярной концентрации гидрокарбонат-анионов  $c(HCO_3^-)_0$ , перешедших в водную вытяжку из почвы. Основанием для этого были малая растворимость оксида углерода (IV), поступающего из воздуха в водную вытяжку, а также тот факт, что угольная кислота в основном образуется за счет гидролиза  $HCO_3^-$ , а также взаимодействия  $HCO_3^-$  с более сильными чем  $H_2CO_3$ , кислотами. Далее  $c(HCO_3^-)_0$  использовали для построения расчетных кривых титрования водных вытяжек (рис. 1).

Находили относительное расхождение  $\theta(\delta)$  значений ОЩ<sub>2</sub> относительно опорного (аттестованного). За опорное значение принимали удельное количества эквивалентов  $(C_n)_{H_2O}$  представлено в табл. 1. При ОЩ<sub>2</sub> <  $(C_n)_{H_2O}$  значения  $\theta(\delta)$  — отрицательны, в противном случае  $\theta(\delta) > 0$ .

$$\theta(\delta) = \frac{(\text{ОЩ}_2 - (C_n)_{H_2O})100}{(C_n)_{H_2O}}. \quad (1)$$

Вывод о наличии/отсутствии карбонатов в почвах делали по результатам волюмометрического анализа почв с помощью кальциметра 08.53 Eijkelkamp (SA07, США-Нидерланды). Предельное значение массовой доли CaCO<sub>3</sub>, измеряемой на приборе, составляет 0.5% (0.06% для углерода неорганических соединений почв) [24].

Измерения проводили в Экоаналитической лаборатории Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, аккредитованной в Системе аккредитации аналитических лабораторий Росстандарта России (аттестат РОСС RU.0001.511257 от 16.04.14).

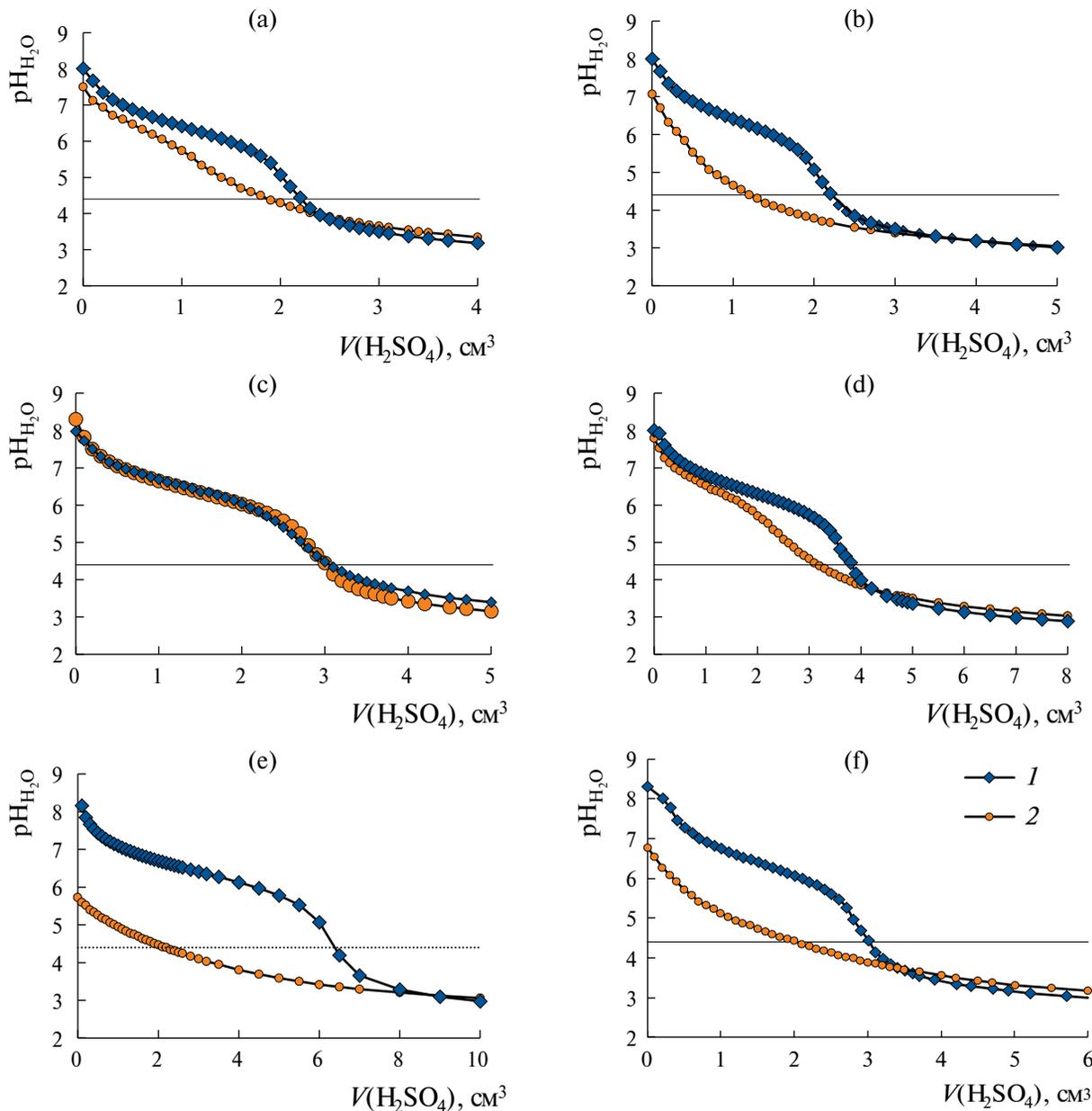
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### *Исследование модельных водных систем, содержащих углерод неорганических соединений*

**Водные растворы гидрокарбонат-анионов.** В водных растворах гидрокарбоната натрия равновесную концентрацию  $[H^+]$  рассчитывают по формуле (2):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}c(NaHCO_3) + K_w)}{K_{a1} + c(NaHCO_3)}}, \quad (2)$$

где  $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$  — константы диссоциации угольной кислоты.



**Рис. 1.** Кривые титрования водных вытяжек из почв раствором серной кислоты, объем аликвотной части вытяжки  $V_a = 25 \text{ см}^3$ : расчетная 1, экспериментальная кривая вытяжки 2: (а) – уч. 6 О(0–1), (б) – уч. 3 Оа(2–4), (с) – уч. 2 Вwca1(30–55), (д) – уч. 3 Аhca(15–20), (е) – уч. 7 О(0–2), (ф) – уч. 8 Оа(5–10).

Данная формула получена при условии  $c(\text{NaHCO}_3) > 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Если  $c(\text{NaHCO}_3) > 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, то  $K_w \ll K_{a2}$  и  $K_{a1} \ll c(\text{NaHCO}_3)$ ,  $K_w$  – ионное произведение воды,  $K_w = 10^{-14}$ . Следовательно, в растворах гидрокарбоната натрия рН не зависит от  $c(\text{NaHCO}_3)$ :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = 4.6 \cdot 10^{-9}, \text{ рН } 8.3 \quad (3)$$

При меньшей молярной концентрации гидрокарбонат-анионов в растворе  $c(\text{NaHCO}_3) < 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{рН} f(c(\text{NaHCO}_3))$ .

В большинстве водных вытяжек из почв молярная концентрация гидрокарбонат-анионов менее 0.01 моль/дм<sup>3</sup> (рис. 2). Завышенные измеренные значения  $c(\text{NaHCO}_3)$  обусловлены несоответствием конца титрования рН точке эквивалентности. Первая точка на кривой рис. 2 соответствует пределу измерений  $c(\text{NaHCO}_3) = 0.008$  ммоль/дм<sup>3</sup> при титровании раствором серной кислоты ( $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02 \text{ см}^3$ ,  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>). Следовательно, если рН раствора  $\text{NaHCO}_3$  менее 5.5, оценить содержание в нем гидрокарбонат-анионов

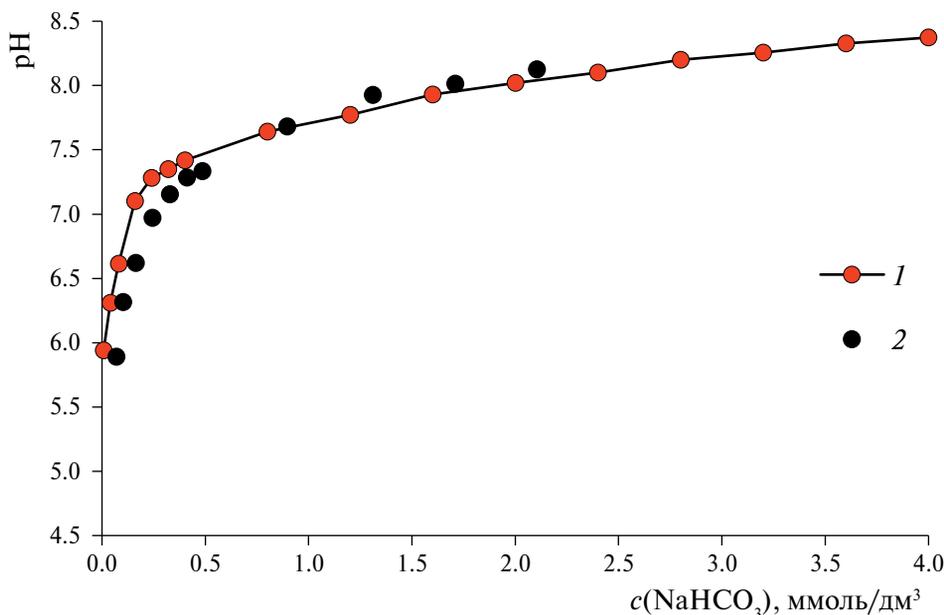
Таблица 1. Характеристика почв

Горизонт	Глубина, см	pH <sub>H<sub>2</sub>O-c</sub>	C <sub>орг</sub> <sup>1</sup>	C <sub>н</sub> <sup>2</sup>	ОЩ <sub>1</sub> <sup>3</sup>	ОЩ <sub>2</sub> <sup>4</sup>	(C <sub>н</sub> ) <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>5</sup>	θ(δ) <sup>6</sup> , %	n(1/z Kt) / n(1/z An) <sup>7</sup>
			%		ммоль/кг				
Участок 1. Дерново-криометаморфическая (Calcaric Mollic Stagnosol (Skeletal))									
O	0–1	6.67	17.7	0.0 <sup>8</sup>	27	15	16	–6.3	1.26
Ah1	1–5	6.99	3.3		3.5	2.1	2.1	0.0	1.22
Ah2	5–15	7.33	3.2	0.1	3.9	2.0	2.6	–23	1.20
Bwca1	15–35	7.72	0.6	0.6	4.6	3.2	3.0	6.7	1.10
Bwca2	35–60	7.90	0.2	0.5	3.7	3.4	3.0	13	1.07
Пятно без растительности (правая часть передней стенки разреза 1-ПУ) (Spot without vegetation)									
Cca	0–1	7.84	1.2	0.2	4.4	3.0	3.5	–14	1.08
Ah1@	1–5	7.87	1.1	0.0	3.3	2.6	2.4	8.3	1.08
Ah2@	5–20	7.57	1.0		3.2	2.0	2.3	–13	1.09
Bwca	20–30	7.89	0.5	0.2	3.0	3.0	3.1	–3.2	1.08
Cca	30–60	8.05	0.3	0.6	3.2	3.2	3.1	3.2	1.19
Участок 2. Дерново-криометаморфическая (Calcaric Mollic Stagnosol (Skeletal))									
O	0–2	7.00	24.6	0.0	39	20	32	–38	1.20
Ah	2–5	6.71	13.1	0.1	–	11	20	–45	1.95
A1	5–15	7.47	3.8	0.5	4.4	2.7	3.7	–27	1.15
A2	15–30	7.62	3.5	0.9	4.6	2.9	4.0	–28	1.00
Bwca1	30–55	7.98	0.3	0.6	2.3	2.8	2.9	–3.4	1.00
Bwca2	55–70	7.95	0.2	0.1	2.3	2.7	2.3	17	0.88
Cca	70–100	8.10	0.0	0.4	2.8	2.5	2.6	–3.8	1.03
Участок 3. Карболитозем перегнойно-темногумусовый (Calcaric Mollic Folic Leptosol (Humic))									
O	0–2	7.22	24.0	0.1	41	17	21	–19	1.12
Oa	2–4	7.40	18.5	0.3	30	9.8	14	–30	1.16
Ah	4–15	7.50	5.7	0.6	5.4	3.2	4.3	–26	1.47
Ahca	15–20	7.69	5.3	0.4	6.6	3.1	3.7	–16	1.27
Участок 4. Перегнойно-темногумусовая (Leptic Skeletic Calcaric Regosol)									
O	0–2	7.00	25.7	0.0	42	20	40	–50	1.21
Ah1	2–10	7.34	8.9		6.9	3.9	4.1	–4.9	1.21
Ah2	10–30	7.48	4.7	1.6	5.2	3.2	4.0	–20	1.29
Ah3	30–45	7.62	4.1		5.4	2.8	4.0	–30	1.03
Bwca	45–55	7.80	0.6	6.1	5.2	2.9	3.5	–17	1.08
Cca	55–65	7.69	4.5	1.6	4.8	3.1	4.0	–23	1.13

Окончание табл. 1

Горизонт	Глубина, см	pH <sub>H<sub>2</sub>O-c</sub>	C <sub>орг</sub> <sup>1</sup>	C <sub>н</sub> <sup>2</sup>	ОЩ <sub>1</sub> <sup>3</sup>	ОЩ <sub>2</sub> <sup>4</sup>	(C <sub>н</sub> ) <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>5</sup>	θ(δ) <sup>6</sup> ,	n(1/z Kt) /
			%		ммоль/кг			%	n(1/z An) <sup>7</sup>
Участок 5. Перегнойно-темногумусовая криометаморфическая (Calcaric Mollic Leptic Stagnosol (Skeletal))									
О	0–2	6.90	30.2		40	21	38	–45	1.12
Ah1	2–5	6.59	11.0	0.0	5.8	2.8	3.7	–36	1.18
Ah2	5–15(20)	6.97	7.6		3.6	1.7	2.7	–37	1.25
Bwca1	15(20)–30	7.40	1.8		2.6	1.3	1.7	–23.5	1.19
Bwca2	30–45	7.73	0.9	0.7	4.7	3.1	3.0	3.3	1.17
Участок 6. Перегнойно-темногумусовая (Calcaric Skeletic Leptic Regosol)									
О	0–1	7.57	16.6	7.0	36	20	21	–4.8	1.11
Ah1	1–10(15)	8.04	3.5	8.1	5.1	3.0	2.8	7.1	1.05
Ah2	10(15)–25	8.08	7.4	5.0	6.2	3.5	4.1	–15	1.02
Ah@	25–35	7.98	7.7	4.4	5.8	3.6	3.7	–2.7	1.12
Bca	35–45	8.32	1.4	10.4	1.8	1.1	1.2	–8.3	1.26
Cca	45–...	8.50	0.0	12.2	3.5	1.9	2.3	–17.4	1.07
Пятно без растительности (левая часть передней стенки разреза 6-ПУ) (Spot without vegetation)									
О	0–1	7.76	1.9	9.1	4.3	2.8	2.8	0.0	1.36
Ah1	1–10	7.93		9.3	4.6	2.7	2.9	–6.9	1.16
Ah2	10–25	7.89	3.8	7.7	5.6	3.1	3.3	–6.1	1.13
Ah@	25–35	8.00	5.9	6.7	7.3	3.8	3.7	2.7	0.98
Участок 7. Перегнойно-криометаморфическая глееватая (Calcaric Stagnosol (Humic, Skeletic))									
О	0–2	5.58	33.1		17	20	63	–68	2.46
H1	2–10	6.30	24.3	0.0	19	11	12	–8.3	1.52
H2	10–20	6.49	16.7		15	–	–	–	1.35
Bg	20–27	6.61	2.1		1.8	1.1	1.0	10	1.32
Bwca1	27–50	7.61	0.9	0.7	4.6	3.3	3.8	–13	1.12
Bwca2	50–65	7.97		2.5	4.8	3.4	3.0	13	1.08
Cca	65–80	8.04	0.0	2.4	4.6	3.1	3.0	3.3	1.07
Участок 8. Перегнойно-темногумусовая квазиглеевая криометаморфическая (Calcaric Follic Gleysol (Skeletal))									
Oa	5–10	6.77	34.5		31	18	27	–33	1.50
Ah1	10–12	6.91	19.8	0.0	1.6	5.8	4.5	29	1.71
Ah2	12–20	6.95	15.6		1.4	4.1	4.1	0.0	1.36
Ghca	20–35	7.72	2.1	0.6	4.2	3.1	2.1	48	1.39
Cca	35–55	7.99	0.8	0.8	4.3	3.5	2.9	21	1.16

<sup>1,2</sup> – Массовая доля углерода органических и неорганических соединений соответственно [25]. Общая щелочность, измеренная потенциометрически при соотношении массы почвы и объема дистиллированной воды для органогенных и минеральных горизонтов соответственно: <sup>3</sup> – 1 : 50 и 1 : 5; <sup>4</sup> – 1 : 25 и 1 : 2.5. <sup>5</sup> – Удельное количество эквивалентов углерода неорганических соединений в водных вытяжках из почв, измеренное методом высокотемпературного каталитического окисления. <sup>6</sup> – Относительное расхождение количества эквивалентов (C<sub>н</sub>)<sub>H<sub>2</sub>O</sub> и ОЩ<sub>2</sub>. <sup>7</sup> – Отношение суммарного количества эквивалентов катионов и анионов в водных вытяжках из почв [24]. <sup>8</sup> – ниже предела обнаружения прибора.



**Рис. 2.** Зависимость pH водных растворов гидрокарбоната натрия от молярной концентрации  $c(\text{NaHCO}_3)$ , ммоль/дм<sup>3</sup>: расчетная (1), измеренная молярная концентрация  $c(\text{NaHCO}_3)$  титрованием 25 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NaHCO}_3$  раствором серной кислоты до pH 4.4 (2).

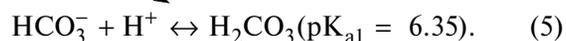
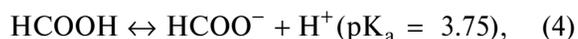
титриметрическим методом не представляется возможным.

При титровании раствора гидрокарбоната натрия раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется буферная система  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ . Скорость титрования определяет значения pH буферной смеси (рис. 3). При добавлении аликвотных частей титранта, содержащих по 0.001 ммоль  $\text{H}^+$ , со скоростью  $\vartheta_1 = 2$  мкмоль/мин, форма кривой повторяет расчетную кривую с учетом образования буферной системы. Однако равновесие в растворе неустойчиво. При более медленном титровании  $\vartheta_2 = 1$  мкмоль/ч, pH раствора каждый раз постепенно возвращается к значению, соответствующему раствору, содержащему только гидрокарбонат-анионы. В растворе равновесие  $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  смещается в сторону образования оксида углерода (IV), который не участвует в формировании буферной смеси. Поэтому pH раствора стремится к значению 8.0–8.3.

Следует отметить, что точка перегиба на кривых (точка эквивалентности) при медленном титровании смещается с pH 4.4 до 5.5. Однако даже на кривой 3 при pH 4.4 количество кислоты в титранте соответствует введенному количеству гидрокарбонат-анионов. Следовательно, в однокомпонентном растворе ( $c(\text{HCO}_3^-) = 0.004$  моль/дм<sup>3</sup>) скорость титрования не оказывает влияния на результаты измерений содержания гидрокарбонат-анионов.

#### Водные растворы смеси гидрокарбонат-анионов и органических кислот

**Водный раствор смеси гидрокарбонат-анионов и муравьиной кислоты.** При добавлении к раствору гидрокарбоната натрия раствора муравьиной кислоты (более сильной, чем угольная) в равновесии находятся анионы и молекулы обеих кислот:



Примечание. Приведены значения констант диссоциации кислот, а не равновесий.

В данной системе после установления равновесия должно остаться количество гидрокарбонат-анионов  $n(\text{HCO}_3^-) = 0.069$  ммоль. При титровании со скоростью  $\vartheta_1 = 2$  мкмоль/мин усредненная кривая проходит точку эквивалентности ( $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7.2$  см<sup>3</sup>) на 4% дальше рассчитанного значения. Можно считать, что в данном объеме титранта количество серной кислоты (в пределах погрешности) эквивалентно количеству гидрокарбонат-анионов, оставшихся после взаимодействия с протонами муравьиной кислоты (равновесия (4) и (5)) (рис. 4). Значение pH исходной смеси гидрокарбонат-анионов и муравьиной кислоты равен 8.2. Форма кривой титрования свидетельствует об образовании буферной смеси. При медленном титровании так же, как в растворе

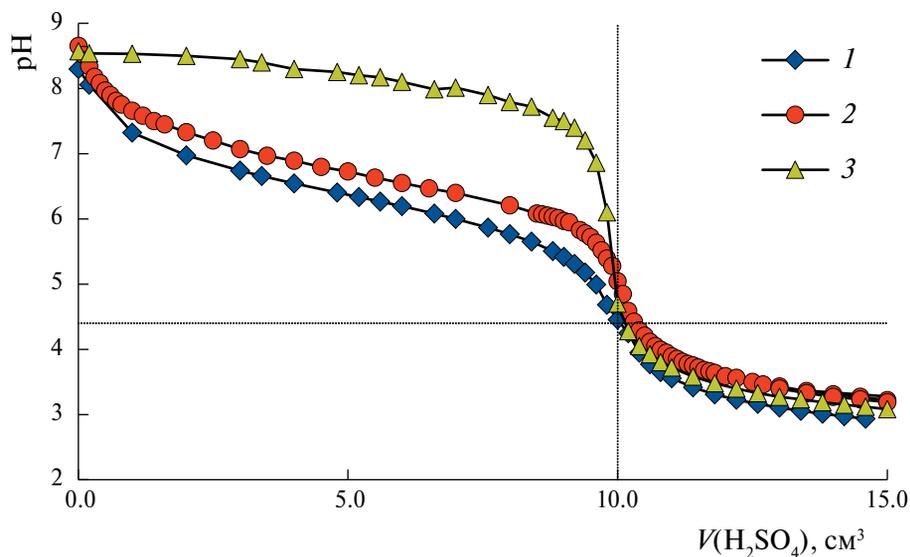


Рис. 3. Расчетная (1) и экспериментальные кривые титрования раствора гидрокарбоната натрия раствором серной кислоты со скоростью  $\vartheta_1 = 2$  мкмоль/мин (2),  $\vartheta_2 = 1$  мкмоль/ч (3).

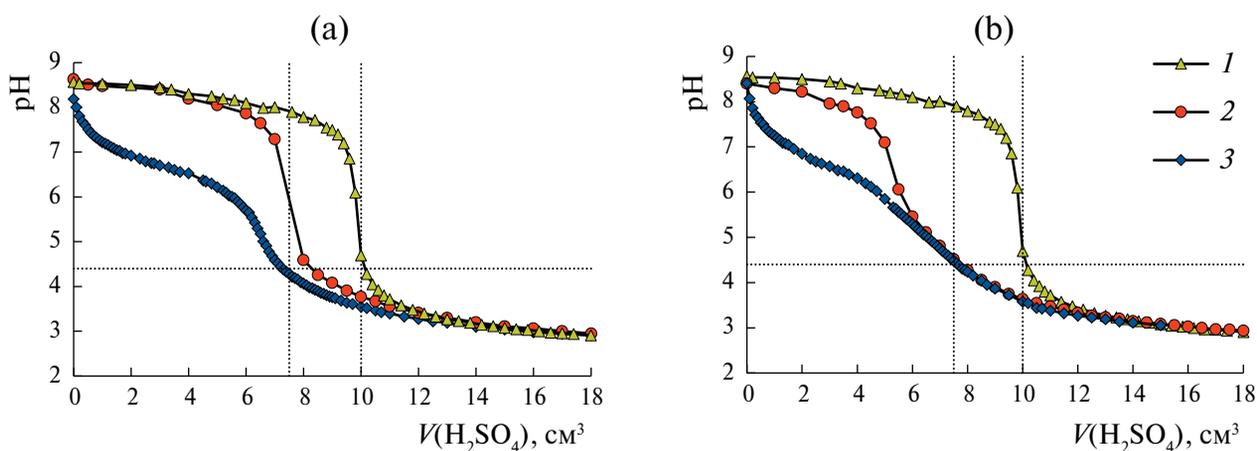


Рис. 4. Экспериментальные кривые титрования смеси растворов гидрокарбоната натрия с муравьиной (а) и яблочной (б) кислотами раствором серной кислоты со скоростью  $\vartheta_1 = 1$  мкмоль/ч (1),  $\vartheta_2 = 2$  мкмоль/мин (2), гидрокарбоната со скоростью  $\vartheta_2 = 1$  мкмоль/ч (3).

гидрокарбонат-анионов, pH раствора постоянно возвращается к 8.0–8.3.

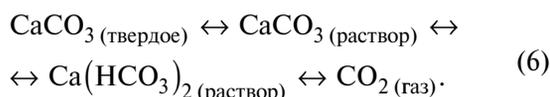
**Водный раствор смеси гидрокарбонат-анионов и винной или яблочной кислот.** По результатам быстрого титрования водного раствора смеси гидрокарбонат-анионов и двухосновной винной кислоты ( $pK_{a1} = 3.04$ ,  $pK_{a2} = 4.37$ ) в исходной смеси после установления равновесия осталось гидрокарбонат-анионов  $n(\text{HCO}_3^-) = 0.068$  ммоль. Следовательно, на образование угольной кислоты затрачено  $n(\text{H}^+) = 0.032$  ммоль. Это соответствует расчетному количеству протонов, образовавшихся при диссоциации винной кислоты по первой

ступени и 30% – по второй ступени. В такой же исходной смеси гидрокарбонат-анионов и яблочной кислоты осталось  $n(\text{HCO}_3^-) = 0.075$  ммоль, т.е. количество протонов, образующихся в результате диссоциации яблочной кислоты по второй ступени ( $pK_{a1} = 3.46$ ,  $pK_{a2} = 5.05$ ) не участвуют в установлении равновесия. При титровании аликвотной части данной смеси значение pH постоянно изменяется – “плывет”. Равновесие устанавливается медленно и в области pH, близкой к эквивалентной точке, нет четкого перегиба кривой.

Следует подчеркнуть, что на всех кривых титрования смесей гидрокарбонат-анионов с анионами органических кислот ( $pK_a < 5$ ) второго скачка

титрования, соответствующего взаимодействию анионов органических кислот с серной кислотой, не наблюдается.

**Водная вытяжка из карбоната кальция.** В высушенной почве углерод неорганических соединений может находиться в составе следующих соединений:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и карбонатов других металлов. Основным источником поступления гидрокарбонат-анионов в водные вытяжки исследуемых почв являются карбонатные породы, содержащие  $\text{CaCO}_3$  [24]. Поскольку гидрокарбоната кальция в твердом (сухом) состоянии не существует в природе, то в водную вытяжку углерод неорганических соединений поступает в основном при растворении и гидролизе  $\text{CaCO}_3$ . Последний имеет малую растворимость (произведение растворимости  $3.8 \times 10^{-9}$ ), однако в результате его постепенного растворения карбонат-анионы переходят в раствор. В трехфазной системе устанавливается равновесие, препятствующее постоянному растворению карбоната кальция:



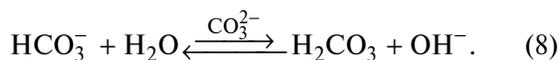
В присутствии карбонат-анионов в водных растворах карбоната кальция, полученного из реактива, значения  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  превышают 8.3. Исследуемый нами водный раствор  $\text{CaCO}_3$  имеет  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  8.9. Потенциометрическое измерение суммы мольных концентраций эквивалентов карбонатных анионов в водной вытяжке составляет  $c(1/2\text{CO}_3^{2-}) + c(1/1\text{HCO}_3^-) = 0.00030$  моль/дм<sup>3</sup>. Для достижения  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  8.3 раствора достаточно 0.05 см<sup>3</sup> титранта (рис. 5). Следовательно, в растворе присутствуют

лишь 7% эквивалентов карбонат-анионов от перешедших в раствор. Остальные 93% ионов вследствие гидролиза превратились в гидрокарбонат-анионы.

Гидролиз карбонат-анионов в растворе протекает по уравнению:



В присутствии карбонат-анионов ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} > 8.3$ ) в щелочной среде гидролиз гидрокарбонат-анионов практически не происходит:

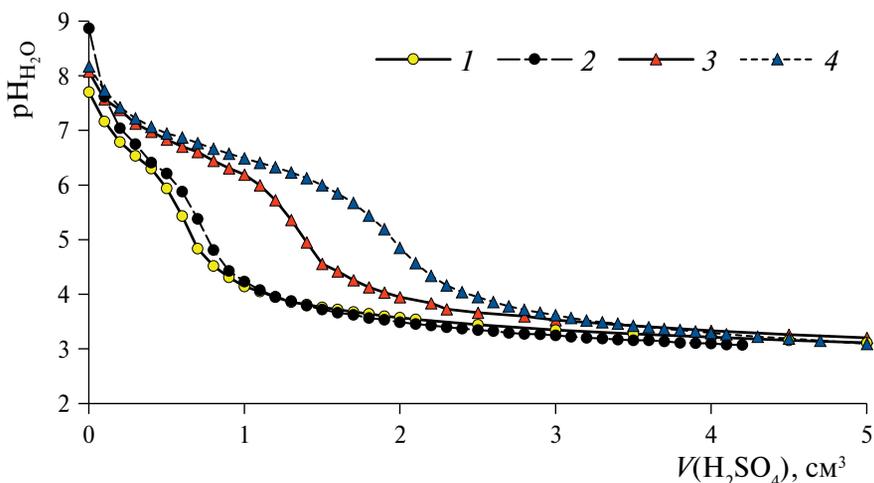


В системе устанавливается равновесие между углеродсодержащими ионами, смещенное в сторону гидрокарбонат-анионов.

При высушивании карбоната кальция происходит изменение его растворимости, вероятно, за счет изменения структуры. Из воздушно-сухого  $\text{CaCO}_3$  переходит в раствор больше карбонатных анионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), чем из сухого. Следовательно, результаты титриметрического анализа водной вытяжки почвы, находящейся в воздушно-сухом состоянии, невозможно перенести на абсолютно-сухую почву путем учета потери массы вещества при его высушивании и наоборот.

#### Исследование водных вытяжек из почв

**Водные вытяжки из почв, содержащих  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} > 7.4$ ).** В качестве примера приведены кривые титрования водных вытяжек из образцов органо-генных горизонтов почв – O(0–1) уч. 6 и Oa(2–4)



**Рис. 5.** Кривые титрования водных вытяжек из  $\text{CaCO}_3$  ( $m(\text{CaCO}_3)/V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2.5$ ) раствором серной кислоты: абсолютно-сухого (1) и воздушно-сухого реактива (2); природного  $\text{CaCO}_3$  (уч. 6 Сса(45–...)) абсолютно-сухого (3) и воздушно-сухого (4).

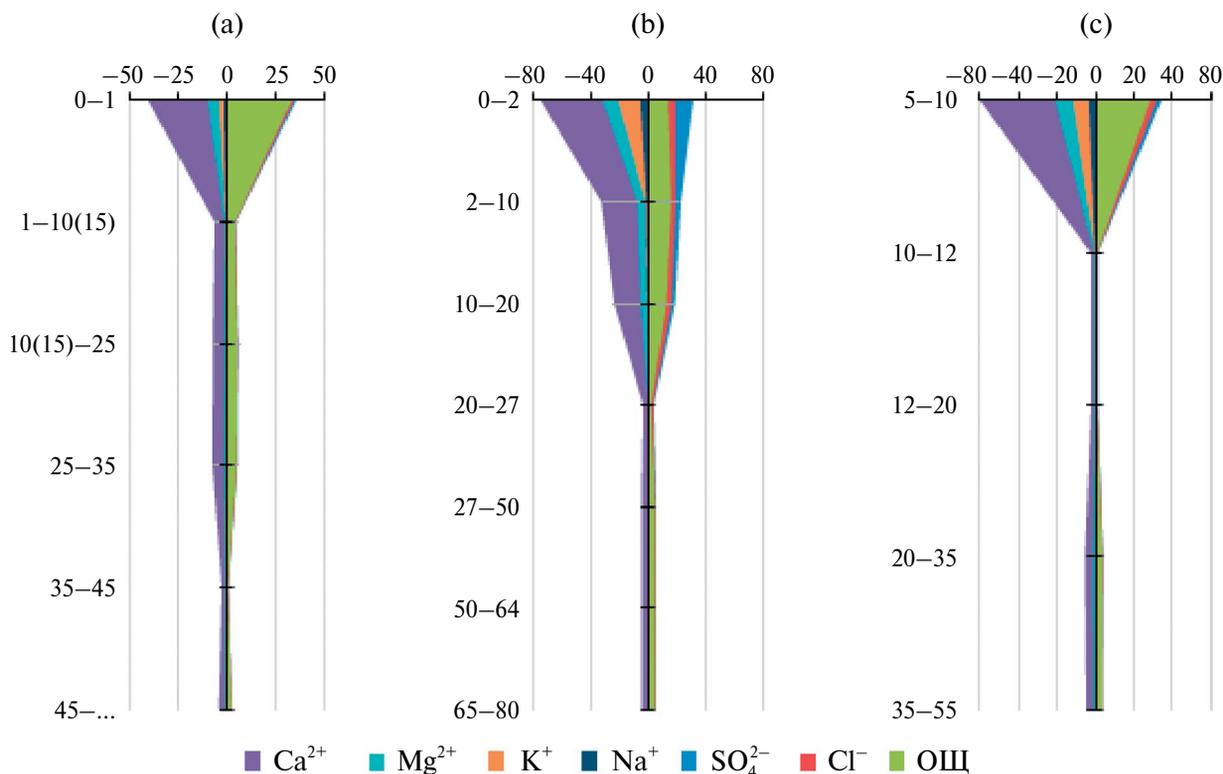


Рис. 6. Катионно-анионный состав водных вытяжек из почв (составлено по [24]): (а) – уч. 6, (б) – уч. 7, (с) – уч. 8.

уч. 3 ( $pH_{H_2O}$  7.57 и 7.40 соответственно). Массовая доля углерода неорганических соединений первого образца составляет  $\omega(C_n) = 7.0\%$ , углерода органических соединений – в 2.4 раза больше. По данным измерений содержания  $(C_n)_{H_2O}$  методом ВКО в водную вытяжку переходит 0.4%  $\omega(C_n)$ . Относительное расхождение результатов измерений количества эквивалентов  $(C_n)_{H_2O}$  и  $OЩ_2$  составляет  $\theta(\delta) = -4.8\%$ , отношение суммарного количества эквивалентов катионов и анионов  $n(1/z Kt)/n(1/z An) = 1.1$  (рис. 6). Уменьшение  $pH_{H_2O}$  соответствует молярной концентрации гидрокарбонат-анионов. Во втором образце  $\omega(C_n) = 0.3\%$ , углерод находится в основном в составе органических соединений ( $\omega(C_{орг})/\omega(C_n) = 62$ ). В водную вытяжку переходит до 25% содержания неорганического углерода почв. Большая доля  $C_n$  поступает в раствор не из карбоната кальция, а в результате равновесий (4) и (5).

Значительная часть минеральных горизонтов исследуемых почв содержат карбонат кальция (34 образца из 43), либо граничат с карбонатными горизонтами. Все почвы, содержащие  $CaCO_3$ , имеют  $pH_{H_2O}$  от 7.5 до 8.3. Вследствие малой растворимости карбоната кальция содержание гидрокарбонат-анионов в водной вытяжке не зависит от массовой доли карбоната кальция в почве и колеблется в узком диапазоне (от 1 до 4.5 ммоль/кг).

Значения  $pH$  водных вытяжек  $Bwca1(30-55)$  уч. 2 и  $Ahca(15-20)$  уч. 3 равны 7.98 и 7.69 (рис. 1c, d). В первом образце  $\omega(C_n) = 0.6\%$ , отношение  $n(C_{орг})/n(C_n) = 0.5$ , в водную вытяжку переходит только 1/10 часть  $\omega(C_n)$ . Экспериментальная кривая титрования практически повторяет форму кривой, рассчитанной по данным ВКО. Результаты измерений количества эквивалентов  $(C_n)_{H_2O}$  и  $OЩ_2$  равны ( $\theta(\delta) = -3.4\%$ ). Отношение количества эквивалентов измеренных катионов и анионов равно 1.

Во втором образце  $\omega(C_n) = 5.3\%$ , а содержание углерода органических соединений в 13 раз больше. В водную вытяжку переходит 1% от содержания углерода неорганических соединений. Наблюдается изменение формы кривой титрования – менее четкий перегиб в точке эквивалентности. Значение  $pH_{H_2O}$  4.4 достигается на 16% ранее, чем предполагали, исходя из результата измерения, полученного методом кислотного разложения на анализаторе. Как и в органических горизонтах, отрицательный сдвиг вызван переходом  $HCO_3^-$  в  $H_2CO_3$  (равновесия (4) и (5)). Расхождение количества эквивалентов  $(C_n)_{H_2O}$  и  $OЩ_2$  возрастает до  $\theta(\delta) = -16\%$ , а отношение количества эквивалентов катионов и анионов в водных вытяжках этих почв равно 1.3.

**Водные вытяжки из образцов почв, не содержащих  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 7$ ).** Исследование водных вытяжек образцов О(0–2) уч. 7 и Оа(5–10) уч. 8 (рис. 1е, 1ф) выявило ряд фактов, свидетельствующих, что в данных образцах общая щелочность (18–20 ммоль/кг) обусловлена анионами органических кислот. Значения  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  образцов равны 5.58 и 6.77, а содержание углерода органических соединений почв – 33 и 35% соответственно. Согласно рис. 2, в модельных растворах гидрокарбоната натрия данным значениям  $\text{pH}$  соответствует молярная концентрация  $c(\text{HCO}_3^-)$  0.01, 0.1 ммоль/дм<sup>3</sup>, на кривых титрования точка эквивалентности должна быть при 0.025, 0.25 см<sup>3</sup> титранта. В анализируемых вытяжках из почв молярная концентрация  $c(\text{C}_n)_{\text{H}_2\text{O}}$ , измеренная на анализаторе, равна соответственно 1, 2.5 ммоль/дм<sup>3</sup>, а до достижения условной точки конца титрования ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  4.4) расходует около 2 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты.

При отсутствии карбоната кальция в минеральных горизонтах почв  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  колеблется от 6.6 до 7.4. Для гумусово-аккумулятивных минеральных горизонтов почв, расположенных под органомной толщей, выявлены те же закономерности, что для органомных. Для нижних горизонтов почв (где  $\omega(\text{C}_{\text{орг}})$  не превышает 2%, а ОЩ не более 1.3 ммоль/кг), учитывая погрешности двух методов, сложно рассматривать отдельные факторы, обуславливающие полученные данные по результатам только потенциметрических исследований.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Анализ водных вытяжек из почв методами ПТ и ВКО*

Титриметрия и ВКО позволяют фиксировать разные компоненты вытяжек. Метод ВКО обеспечивает окисление углерода всех неорганических соединений. В отличие от первого метода интенсивность аналитического сигнала на анализаторе зависит только от количества  $\text{CO}_2$ , растворенного и выделяющегося при разложении  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , присутствующих в вытяжке, и не зависит от других анионов и молекул (например, органических соединений, фосфатов, боратов и т.д.).

В процессе титрования из присутствующих в растворе карбонатных ионов и соединений с титрантом (кислотой) взаимодействуют только  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также анионы органических кислот, титруемых от начальной точки титрования до  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  4.4. Анализ модельных одно- и многокомпонентных водных систем показал, что в растворах карбонат-анионы подвергаются гидролизу и превращаются в гидрокарбонат-анионы, часть которых уже в водной фазе преобразовывается в угольную кислоту при взаимодействии с органическими кислотами с  $\text{pK}_a < 4.4$ . Потенциметрическим

методом измеряют содержание только гидрокарбонат-анионов, находящихся в растворе после установления равновесий (включая равновесия (4), (5)) между всеми компонентами, т.е. оставшихся в растворе после взаимодействия с протонами органических кислот. Аналогичные равновесия имеют место в водных вытяжках из почв.

Следует отметить, что анионы органических кислот, имеющих  $\text{pK}_a < 4.4$  и не учитываемые при измерении ОЩ, могут вносить заметный вклад в суммарное содержание анионов водных вытяжек из почв [25]. Об этом свидетельствует существенное превышение суммы эквивалентов катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) по сравнению с анионами (ОЩ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) в водных вытяжках гумусово-аккумулятивных и особенно органомных горизонтов исследуемых почв. В соответствии со значениями  $\text{pK}_a$ , не учтены в сумме эквивалентов анионов щавелевая, винная, бумзойная, гликолевая и лимонная кислоты в основном по первой и частично по второй ступеням (двух- и трехосновные кислоты), которые могут взаимодействовать с гидрокарбонат-анионами. Названные соединения обнаружены в почвах тайги и тундры [23]. Помимо низкомолекулярных соединений кислой природы вытяжки содержат и растворимые фульвокислоты, преобладающая часть карбоксильных групп которых характеризуется  $\text{pK}_a$  от 4 до 5, но, в зависимости от положения в молекуле, эти группы могут иметь и более сильнокислотные свойства [46]. Для основного массива минеральных горизонтов катионно-анионный баланс водных вытяжек соблюдается в рамках измеренных компонентов.

Сопоставление результатов, полученных методом ВКО и ПТ, показало, что для органомных горизонтов почв, содержащих  $\text{CaCO}_3$ , превышение  $n((\text{C}_n)_{\text{H}_2\text{O}})$  по сравнению с ОЩ<sub>2</sub> при одном и том же  $m_n : V_{\text{H}_2\text{O}}$  составляет 1.4 раза, а расхождение этих двух характеристик достигает  $\theta(\delta) = -30\%$ . Из этого следует, что в водной вытяжке больше половины  $\text{C}_n$  находится в составе  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_2$ . Это обусловлено взаимодействием гидрокарбонат-анионов с протонами органических кислот, которые переводят  $\text{HCO}_3^-$  в угольную кислоту (равновесия (4), (5)). Что касается солей более слабых, чем угольная ( $\text{pK}_a > 6.35$ ) кислот, то они должны взаимодействовать с серной кислотой в первую очередь. Однако ни на одной кривой титрования водных вытяжек из почвы нет дополнительных скачков титрования. Вероятно, содержание таких соединений незначительно, и они не оказывают влияния на форму кривой.

Расхождения количества эквивалентов  $(\text{C}_n)_{\text{H}_2\text{O}}$  и ОЩ<sub>2</sub> бескарбонатных органомных горизонтов почв существенно больше, достигает  $\theta(\delta) = -68\%$ . О большом недостатке анионов свидетельствует высокое отношение  $n(1/z \text{ Kt}) / n(1/z \text{ An})$ , равное 1.5–2.5 (рис. 6). Очевидно, катионно-анионный

баланс вытяжек достигается за счет органических кислот с  $pK_a < 4.4$ .

Таким образом, степень расхождения результатов измерений количества эквивалентов ( $C_n$ )<sub>H<sub>2</sub>O</sub> и ОЩ<sub>2</sub>, а также соотношение количества катионов и анионов в вытяжках зависят от специфики гумусонакопления в почвах, в частности, от количества и природы водорастворимых органических кислот (присутствия кислот с  $pK_a < 4.4$ ). Органогенные горизонты уч. 6 и 3 характеризуются низким содержанием углерода органических соединений (15–25%), как и водные вытяжки из них (<0.2%) [25]. Обедненность почв органическим веществом связана с низкой биологической продуктивностью (20–110 г/м<sup>2</sup>) и разреженностью (общее проективное покрытие 0 до 60%) растительных сообществ *Polygonal dryad tundra* (уч. 6) и *Dryad herb tundra* (уч. 3) [26], которые обеспечивают незначительное количество кислот, более сильных, чем угольная, а, следовательно, низкое значение  $\theta(\delta)$  и отношение  $n(1/z Kt)/n(1/z An)$ , близкое к 1.

Напротив, более развитые растительные сообщества (общее проективное покрытие 100%) *Dwarf shrub dryad moss* (уч. 8) и *Herb meadow* (уч. 7) отличаются максимальной биологической продуктивностью (около 1600 г/м<sup>2</sup>). Опад уч. 8 в основном представлен очесом сфагнового мха, разложению которого препятствуют повышенная влажность и связанный с ней недостаток кислорода. Подобные условия способствуют консервации растительных остатков и образованию соединений кислой природы. Сфагновый торф криогенных почв содержит существенные количества низкомолекулярных незамещенных и оксизамещенных одно- и двухосновных органических кислот ( $C_2$ – $C_6$ ) с  $pK_a < 4.4$  [23, 24]. Медленное течение процессов разложения органического материала, поступающего на поверхность почвы этого участка, подтверждают близкие значения содержания органического углерода в наземной фитомассе и поверхностных горизонтах. В экосистемах, где доминируют травы (уч. 7), надземные органы, как правило, полностью или большей частью отмирают к концу вегетационного сезона и поступают на поверхность почвы. Эти факторы определяют накопление углерода органических соединений и в почвах (33–35%), и водных вытяжках из них (до 0.8%) [26] и, как следствие, высокие значения  $\theta(\delta)$  и отношение  $n(1/z Kt)/n(1/z An)$ .

Для образцов минеральных горизонтов почв, содержащих карбонаты, относительное расхождение между количеством эквивалентов ( $C_n$ )<sub>H<sub>2</sub>O</sub> и ОЩ<sub>2</sub> не превышает  $\theta(\delta) = \pm 20\%$ , а отношение количества эквивалентов катионов и анионов в водных вытяжках равно 1–1.3.

#### *Проблемы получения и исследования водных вытяжек из почв*

**Разделение жидкой и твердой фазы при получении водной вытяжки из почв.** При исследовании некарбонатных образцов почв не требуется тщательное отделение твердой фазы от жидкой, так как взвешенные частицы почвы (мут) не содержат карбонат-анионов и не взаимодействуют с кислотой и, следовательно, не влияют на результат измерений количества гидрокарбонат-анионов в водном растворе.

При взбалтывании карбонатных почв с водой кроме водорастворимых соединений в водную фазу переходят мелкие частицы карбоната кальция, которые при титровании раствором кислоты растворяются и поставляют в раствор дополнительное количество гидрокарбонат-анионов. Следовательно, исследуя карбонатные образцы почв, при подготовке водной вытяжки к титрованию необходимо провести качественное разделение твердой и жидкой фаз, например, центрифугированием.

Образец почвообразующей породы Сса (45–...) уч. 6 состоит из карбоната кальция [26]. Отсутствие карбонат-анионов в растворе подтверждают значения вытяжки  $pH_{H_2O}$  8.18. При разделении твердой и жидкой фаз центрифугированием ход экспериментальной кривой полностью совпадает с расчетной кривой для гидрокарбонат-иона (рис. 4). Водные вытяжки, полученные отстаиванием суспензии этой почвы в течение 1 ч, оказались визуально прозрачными. Однако измерение подтверждает присутствие в водной фазе мелкодисперсных частиц карбоната кальция. Вероятно, при отборе аликвотных частей, происходит захват взвеси  $CaCO_3$ . Содержание гидрокарбонат-анионов возрастает на 60–80%.

**Отношения массы почвы и объема дистиллированной воды.** С увеличением объема дистиллированной воды при постоянной навеске почвы результат измерений общей щелочности почвы закономерно возрастает, но *не пропорционально объему дистиллированной воды* (рис. 7). Из образцов, содержащих карбонаты, в водную вытяжку, полученную при  $m_n : V_{H_2O} = 1 : 5$ , переходит в 1.5 раза больше гидрокарбонат-анионов, чем при соотношении 1 : 2.5. Для гумусово-аккумулятивных горизонтов превышение достигает 2–5 раз. В нижних горизонтах уч. 1 (пятно) и уч. 8, а также в горизонтах разреза уч. 2 соотношение не влияет на результат измерений.

Таким образом, при исследовании водных вытяжек из почв необходимо строго соблюдать отношение массы почвы и объема дистиллированной воды, иначе обсуждение результатов измерений различных показателей водной вытяжки из почв может привести к заведомо ложному выводу.

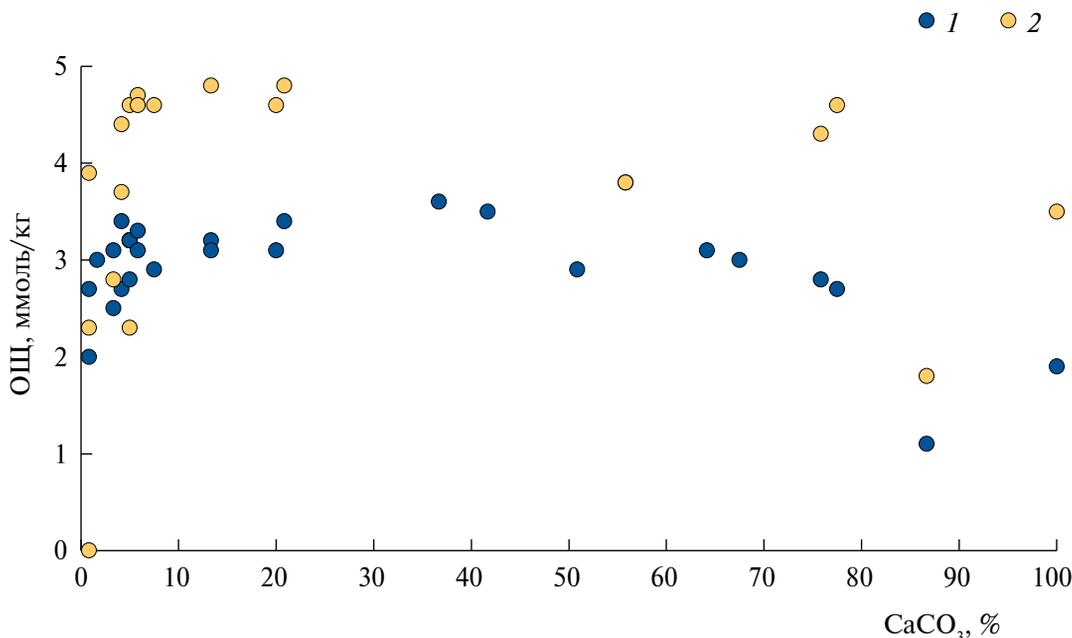


Рис. 7. Общая щелочность почв в зависимости от содержания в них карбоната кальция, измеренная методом потенциометрического титрования. Отношение массы образца почвы и объема дистиллированной воды 1 : 2.5 (1); 1 : 5 (2).

#### Отношение объемов экстрагента и фильтрата.

При соотношении массы почвы и объема воды 1 : 2.5 в большинстве случаев на смачивание почвы расходуется от 20 до 40% дистиллированной воды. Однако для образцов гумусово-аккумулятивных горизонтов, этот показатель больше. Например, для образца почвы Ah(2–5) уч. 5 на смачивание твердой фазы расходуется около 80% дистиллированной воды. Вопрос о том, насколько состав 2/3 части водной вытяжки, затраченной на смачивание почвы, и 1/3 фильтрата одинаков, остается открытым. Проверить этот факт простым способом не представляется возможным. Промывание влажной почвы дистиллированной водой приводит к дополнительному извлечению водорастворимых соединений из твердой фазы почвы. Как было показано ранее методом рК-спектроскопии, соотношение компонентов в водных вытяжках из почв и в промывных водах различно [42].

#### Регистрация точки конца титрования

В водной вытяжке из почв углерод содержится как в составе органических, так и неорганических соединений, образующих единую многокомпонентную буферную систему. Форма кривых титрования водных вытяжек из почв зависит не только от карбонатных соединений, но и от природы и количества содержащихся в них органических соединений (рис. 5). В большинстве случаев резкого изменения рН раствора в точке эквивалентности,

соответствующей количеству гидрокарбонат-ионов ( $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} 4.4$ ), не наблюдается.

В водных растворах переход окраски метилового оранжевого от оранжево-желтой к красной наблюдается в области рН 4.4–3.1. Вместе с тем кривые титрования водных вытяжек из почв раствором серной кислоты в конце титрования выходят на плато при  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  не менее 3.2. Следовательно, красный цвет раствора не достигается, а оранжевая окраска лишь углубляется с изменением рН. Этот довод в совокупности с фактом темного окрашивания водных вытяжек органогенных и органо-минеральных горизонтов почв, осложняющим фиксацию изменения окраски индикаторов [9], ставит под сомнение возможность использования данного индикатора для подобных целей. Измерение ОЩ почв рекомендуется проводить с использованием рН-метра или автоматического титратора.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы образцы почв и почвообразующей породы Полярного Урала с содержанием углерода неорганических соединений от 0 до 12% (от 0 до 100%  $\text{CaCO}_3$ ), углерода органических соединений от 0 до 35%,  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  от 5.6 до 8.5. Результат измерения общей щелочности почв зависит от ряда факторов.

1. Способа получения водной вытяжки.

а) *Отношение массы почвы и объема дистиллированной воды.* С увеличением объема дистилли-

рованной воды при постоянной навеске почвы результат измерений возрастает, но не пропорционально объему воды.

б) *Тщательность отделения твердой фазы от жидкой.* При исследовании водных вытяжек почв с высоким содержанием карбонатов, рекомендовано центрифугирование.

в) *Пробоподготовка.* Не допустим перенос результата измерений ОЩ образца почвы в абсолютно-сухом состоянии на образец воздушно-сухой почвы путем учета потерь массы образца почвы при высушивании из-за изменения структуры  $\text{CaCO}_3$ . Регистрацию точки конца титрования при измерении ОЩ почв, содержащих органические кислоты, рекомендовано проводить с использованием рН-метра или автоматического титратора.

2. На результат измерения ОЩ водных вытяжек из почв с  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 8$  существенное влияние оказывает присутствие органических кислот с  $\text{pK}_a < 4.4$ . Протоны органических кислот переводят гидрокарбонат-ион в угольную кислоту ( $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.35$ ). Это обуславливает относительное расхождение общей щелочности (карбонатной  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в совокупности с органической щелочностью) и удельного количества эквивалентов растворенного неорганического углерода ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ), измеренного методом высокотемпературного каталитического окисления, равное 20–70%. Аналогичный отрицательный сдвиг ожидаем при измерении ОЩ природных вод, содержащих органические кислоты с  $\text{pK}_a < 4.4$ . Названный механизм может определять существенное занижение реальных количеств титриметрически измеренных растворенных карбонатных частиц почв, выносимых с водосборного бассейна с поверхностным и боковым внутрпочвенным стоком.

3. Из-за названных факторов корректное сравнение результатов исследований ОЩ разных типов почв, допустимо только при строгом соблюдении всех условий проведения процедур измерений, которые можно экспериментально осуществить.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-27-00231 “Карбонатные почвенно-мерзлотные геосистемы Полярного Урала: полигенез, эволюция, классификация”).

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 488 с.
2. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
3. *Воробьева Л.А.* Щелочность почв: показатели, структура, природа // Почвоведение. 1993. № 5. С. 21–28.
4. *Воробьева Л.А., Герасименко Н.М., Хитров Н.Б.* Щелочность вторично-гидроморфных черноземов Азовской оросительной системы // Почвоведение. 2002. № 11. С. 1333–1345.
5. *Воробьева Л.А., Климанов А.В., Новикова А.Ф., Ко-нюшкова М.В.* Щелочность целинных солонцов Северной Калмыкии (район Аршань-Зельменского стационара РАН) // Почвоведение. 2010. № 2. С. 166–174.
6. *Воробьева Л.А., Панкова Е.И.* Щелочные засоленные почвы // Почвоведение. 2008. № 5. С. 517–532.
7. *Гедройц К.К.* Химический анализ почвы // Избр. соч. В 3-х томах. М.: Издательство Сельхозгиз, 1955. Т. 2. 616 с.
8. *Гончарова О.Ю., Тимофеева М.В., Матышак Г.В.* Диоксид углерода в почвенных, грунтовых и поверхностных водах арктических и бореальных регионов: роль, источники, методы определения (обзор) // Почвоведение. 2023. № 3. С. 321–338. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22601025>
9. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотность остатка водной вытяжки. Введ.01.01.1986 // Почвы : Методы определения катионно-анионного состава водной вытяжки : ГОСТ 26423-85 – ГОСТ 26428-85. М.: Издательство стандартов, 1985. С. 1–7.
10. ГОСТ 26424-85. Почвы. Методы определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке. Введ.01.01.1986 // Почвы: Методы определения катионно-анионного состава водной вытяжки: ГОСТ 26423-85–ГОСТ 26428-85. М.: Издательство стандартов, 1985. С. 8–11.
11. *Калабин Г.В., Моисеенко Т.И.* Эмиссия, перенос и выпадение кислотных осадков в Арктических регионах // Известия РАН. Сер. географическая. 2011. № 5. С. 50–61.
12. *Климанов А.В., Воробьева Л.А., Новикова А.Ф., Ко-нюшкова М.В.* Природа щелочности целинных и антропогенно-преобразованных солонцов Северной Калмыкии // Почвоведение. 2014. № 4. С. 433–442. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14040030>

13. Кондратёнок Б.М., Лю-Лян-Мин Е.И., Ситникова В.В., Давыдова А.П., Ванчикова Е.В., Налимова Ю.А. Методика измерений № 88-17641-008-2018 (ФР.1.31.2019.33264). Почвы, грунты, донные отложения, торф. Методика измерений удельного количества эквивалентов или массовой доли гидрокарбонат-анионов, суммы удельных количеств эквивалентов карбонат- и гидрокарбонат-анионов, входящих в состав водорастворимых соединений титриметрическим потенциометрическим методом. Сыктывкар, 2018. 30 с.
14. Коссович П.С. Солонцы и отношение к ним растений и методы определения солонцовых почв // Журнал опытной агрономии. 1903. Т. 4. С. 1–57.
15. Лопухина О.В., Панкова Е.И. Природа щелочности в некоторых почвах Волгоградской области // Бюл. Почв. Ин-та им. В.В.Докучаева. 2007. № 60. С. 3–11.
16. Любимова И.Н., Горобец А.В., Грачев В.А., Никитина Н.С. Природа щелочности целинных и агрогенно-измененных почв солонцового комплекса Волгоградской области // Почвоведение. 2004. № 11. С. 1325–1334.
17. Методика измерений массовой концентрации общего углерода, общего неорганического углерода, общего органического углерода, нелетучего (не удаляемого продувкой) органического углерода и общего азота в питьевых, природных (в том числе подземных), сточных и технологических водах с помощью анализатора ТОС (Shimadzu). Свидетельство об аттестации методики измерений № 441/242-(01.00250-2008). 2013. 19 с.
18. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
19. Рогожников Е.В., Зборищук Ю.Н. Карбонаты в некоторых почвах каменной степи // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2009. № 3. С. 17–24.
20. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Воробьевой Л.А. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
21. Шадрин Л.Ф., Островский Л.Я. О картировании ордовикских толщ на Полярном Урале. // Геология и металлогения ордовикских образований осевой зоны Полярного Урала. Тюмень, 1978. С. 21–27.
22. Шамрикова Е.В., Груздев И.В., Пунегов В.В., Хабидуллин Ф.М., Кубик О.А. Водорастворимые низкомолекулярные органические кислоты в автоморфных суглинистых почвах тундры и тайги // Почвоведение. 2013. № 6. С. 691–697. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13060099>
23. Шамрикова Е.В., Денева С.В., Кубик О.С. Распределение углерода и азота в почвенном покрове прибрежной территории Баренцева моря (Хайпудырская губа) // Почвоведение. 2019. № 5. С. 558–569. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19030092>
24. Шамрикова Е.В., Денева С.В., Панюков А.Н., Кубик О.С. Свойства почв и характера растительности побережья Хайпудырской губы Баренцева моря // Почвоведение. 2018. № 4. С. 401–412. <https://doi.org/10.7868/S0032180X18040020>
25. Шамрикова Е.В., Жангуров Е.В., Кубик О.С., Королев М.А. Состав водных вытяжек из растительного материала, почв на карбонатных породах и поверхностных вод в северной части Полярного Урала // Почвоведение. 2021. № 8. С. 911–926. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21080153>
26. Шамрикова Е.В., Жангуров Е.В., Кулюгина Е.Е., Королев М.А., Кубик О.С., Туманова Е.А. Почвы и почвенный покров горно-тундровых ландшафтов Полярного Урала на карбонатных породах: разнообразие, классификация, распределение углерода и азота // Почвоведение. 2020. № 9. С. 1053–1070. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20090154>
27. Шварева Ю.О. Климат Приполярного и Полярного Урала // Исследование ледников и ледниковых районов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Вып. 2. С. 176–199.
28. Alongi D.M. Lateral Export and Sources of Subsurface Dissolved Carbon and Alkalinity in Mangroves: Revisiting the Blue Carbon Budget // J. Mar. Sci. Eng. 2022. V. 10(12). P. 1916. <https://doi.org/10.3390/jmse10121916>
29. Bargrivan S., Smernik R.J., Mosley L.M. Constraining the carbonate system in soils via testing the internal consistency of pH, pCO<sub>2</sub> and alkalinity measurements // Geochem Trans. 2020. V. 21(4) P. 1–10. <https://doi.org/10.1186/s12932-020-00069-5>
30. Bughio M.A., Wang P., Meng F., Qing C., Kuzyakov Y., Wang X., Junejo S.A. Neof ormation of pedogenic carbonates by irrigation and fertilization and their contribution to carbon sequestration in soil // Geoderma. 2016. V. 262. P. 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.003>
31. Ferdush J., Paul V. A review on the possible factors influencing soil inorganic carbon under elevated CO<sub>2</sub> // Catena. 2021. V. 204. P. 105434. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105434>
32. Friesen S.D., Dunn C., Freeman C. Decomposition as a regulator of carbon accretion in mangroves: a review // Ecol. Eng. 2018. V. 114. P. 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.06.069>
33. Gao Y., Tian J., Pang Y., Liu J. Soil inorganic carbon sequestration following afforestation is probably induced by pedogenic carbonate formation in Northwest China // Front. Plant Sci. 2017. V. 8. P. 1282. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01282>
34. Hoppe C.J.M., Langer G., Rokitta S.D., Wolf-Gladrow D.A., Rost B. Implications of observed inconsistencies in carbonate chemistry measurements for ocean acidification studies // Biogeosci. 2012. V. 9. P. 2401–2405. <https://doi.org/10.5194/bg-9-2401-2012>
35. Kim H.C., Lee K. Significant contribution of dissolved organic matter to seawater alkalinity // Geophys Res Lett. 2009. V. 36. P. L20603. <https://doi.org/10.1029/2009GL040271>

36. *Lal R.* Sequestering carbon in soils of agro-ecosystems // *Food Policy*. 2011. V. 36. P. S33–S39. <https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2010.12.001>
37. *Maher D.T., Santos I.R., Golsby Smith L., Gleeson J., Eyre B.D.* Groundwater derived dissolved inorganic and organic carbon exports from a mangrove tidal creek: The missing mangrove carbon sink? // *Limnology and Oceanography*. 2013. V. 58(2). P. 475–488. <https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.2.0475>
38. *Patsavas M.C., Byrne R.H., Yang B., Easley R.A., Wanninkhof R., Liu X.* Procedures for direct spectrophotometric determination of carbonate ion concentrations: measurements in the US Gulf of Mexico and East Coast Waters // *Marine Chem.* 2015. V. 168. P. 80–85.
39. *Raymond P.A., Cole J.J.* Increase in the Export of Alkalinity from North America's Largest River // *Science*. 2003. V. 301. № 5629. P. 88–91. <https://doi.org/10.1126/science.1083788>
40. *Reithmaier G.M.S., Ho D.T., Johnston S.G., Maher D.T.* Mangroves as a source of greenhouse gases to the atmosphere and alkalinity and dissolved carbon to the coastal ocean: A case study from the Everglades National Park, Florida // *J. Geophys. Res.: Biogeosciences*. 2020. V. 125. P. e2020JG005812. <https://doi.org/10.1029/2020JG005812>
41. *Salt L.A., Thomas H., Bozec Y., Alberto V., Borges A.V., de Baar H.J.W.* The internal consistency of the North Sea carbonate system // *J. Mar. Sys.* 2016. V. 157. P. 52–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2015.11.008>
42. *Shamrikova E.V., Vanchikova E.V., Ryazanov M.A.* Acid-base properties of water-soluble organic matter of forest soils, studied by the pk-spectroscopy method // *Chemosphere*. 2006. V. 65(8). P. 1426–1431. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.057>
43. *Shamrikova E.V., Yakovleva E.V., Gabov D.N., Zhangurov E.V., Korolev M.A., Panukov A.N.* PAHs accumulation factors in soils from karst sinkholes of Polar Urals // *Catena*. 2024 (in print)
44. *Travis W. Drake, Peter A. Raymond, Robert G.M.* Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty // *Limnology and Oceanography*. 2018. V. 3(3) P. 132–142. <https://doi.org/10.1002/lo.12005>
45. *Vachon D., Sponseller R.A., Karlsson J.* Integrating carbon emission, accumulation and transport in inland waters to understand their role in the global carbon cycle // *Global Change Biology*. 2021. V. 27(4). P. 719–727. <https://doi.org/10.1111/gcb.15448>
46. *Van Hees P.A.W., Lundstrom U.S.* Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution // *Geoderma*. 2000. V. 94. P. 201–221. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00139-6)
47. *Wanninkhof R., Lewis E., Feely R.A., Millero F.J.* The optimal carbonate dissociation constants for determining surface water pCO<sub>2</sub> from alkalinity and total inorganic carbon // *Mar. Chem.* 1999. V. 65. P. 291–301. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00021-3)
48. *Whitney R.S., Cameron F.O.R.* The chemistry of the soil as related to crop production // U.S. Dep. Agric. Bureau of soils. Bull. Washington, 1903. V. 22. 71 p.
49. World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Reports 106. Rome: FAO, 2014.
50. *Zamanian K., Kuzyakov Y.* Contribution of soil inorganic carbon to atmospheric CO<sub>2</sub>: more important than previously thought // *Glob. Change Biol.* 2018. V. 25(1). P. e1–e3. <https://doi.org/10.1111/gcb.14463>
51. *Zamanian K., Zhou J., Kuzyakov Y.* Soil carbonates: The unaccounted, irrecoverable carbon source // *Geoderma*. 2021. V. 384. P. 114817. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114817>

## Influence of Various Factors on the Assessment of the Total Alkalinity of Soils on Carbonate Rocks

E. V. Vanchikova<sup>1</sup>, E. V. Shamrikova<sup>1,\*</sup>, E. V. Kyzyurova<sup>1</sup>, and E. V. Zhangurov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*

\*e-mail: [shamrik@ib.komisc.ru](mailto:shamrik@ib.komisc.ru)

The dynamism of carbon pools and flows in landscapes requires special attention to methods and means for measuring all carbon components. An important component of the carbon budget of carbonate geosystems is dissolved inorganic carbon, part of which is carried out by surface and lateral flows into water bodies, which requires attention to assessing the total alkalinity (TA) of soils. Analysis of soils of the Polar Urals with CaCO<sub>3</sub> content from 0 to 100% revealed factors influencing the value of their TA: a) method of soil preparation and water extract (ratio of soil mass and volume of distilled water m<sub>s</sub>:V<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, quality of separation of solid and liquid phases); b) option of fixing the end point of titration of extracts with acid; c) the presence of organic acids with pK<sub>a</sub> less than 4.4. The latter reduce the content of bicar-

bonate ion by converting it into carbonic acid, which is not measured titrimetrically. This mechanism is confirmed by: a) analysis of model solutions of sodium bicarbonate and formic ( $pK_a = 3.75$ ), tartaric ( $pK_{a1} = 3.04$ ,  $pK_{a2} = 4.37$ ), malic ( $pK_{a1} = 3.46$ ) acids; b) cation-anion balance of water extracts from soils; c) a negative shift in the results of titrimetric measurement of TA (the sum of carbonate and organic alkalinity) relative to the amount of equivalents of dissolved inorganic carbon determined by high-temperature catalytic oxidation at the same  $m_s : V_{H_2O}$  in both methods. Comparison of the TA of soils obtained in different laboratories is possible only under strict observance of all conditions that can be performed experimentally. It is recommended to use a centrifuge to separate the solid and liquid phases of carbonate soils, as well as a pH meter or titrator to fix the end point of titration. The above considerations can be useful for forecasting and research modeling of soil carbonate dissolution as a result of global climate change and acidification.

*Keywords:* water extracts, bicarbonate anions, organic acids, potentiometric method, high-temperature catalytic oxidation, Polar Urals