

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КАТАСТРОФЫ

Том II

**ГЕОЛОГИЯ УРАНА,
ГЕОЭКОЛОГИЯ, ГЛЯЦИОЛОГИЯ**

Москва
2011

УДК 504.0
ББК 26.2
Г35

Экстремальные природные явления и катастрофы : в 2 т. / Отв. ред. А.О. Глико;
ИФЗ РАН. – М. : ИФЗ РАН, 2010; 2011.

ISBN 978-5-91682-012-6

Г35 Т. 2 : Геология урана, геоэкология, гляциология / Отв. ред. В.М. Котляков, ИГ РАН;
отв. сост. А.Л. Собисевич, ИФЗ РАН; – М. : ИФЗ РАН, 2011.

ISBN 978-5-91682-014-0

Во втором томе коллективной монографии изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований, связанных с изучением актуальных проблем современной геологии урановых месторождений, геоэкологии и гляциологии, имеющих целью обеспечение безопасности населения и важных промышленных объектов на территории Российской Федерации. Анализируются основные промышленно-генетические типы урановых месторождений; рассмотрены новые прогрессивные технологии добычи радиоактивных материалов; изучено поведение актинидов в условиях долгосрочного хранения и захоронения отработанного ядерного топлива. Полученные научные результаты отражают современные проблемы безопасности атомной энергетики.

Приведены новые научные данные, связанные с изучением эволюции Антарктического и арктических ледниковых покровов, от состояния которых зависит уровень Мирового океана. Достаточно внимания уделено геоэкологическим проблемам Северного Кавказа. Анализируются уникальные данные, полученные при проведении глубокого kernового бурения ледника на Западном плато вулканической постройки Эльбруса.

Изучены наиболее опасные геоэкологические процессы на территории РФ, которые могут привести к гибели людей, ранениям и потере здоровья, а также к значительным материальным ущербам; разработан специальный ГИС-проект, который является готовым к использованию продуктом со всеми элементами, присущими автоматизированной информационной системе специального назначения, содержащей развернутые базы данных.

Полученные новые научные результаты и разработанные технологии уже востребованы на практике.

Для специалистов в области наук о Земле, строительства и чрезвычайных ситуаций.

УДК 504.0
ББК 26.2

The Volume II of the collective monograph presents the results of both theoretical and experimental studies of actual problems of modern geology of uranium deposits, geoecology and glaciology in order to mitigate issues on public safety and potentially hazardous industrial facilities and consequent risks on the territory of Russian Federation. Primary types of industrial uranium ore deposits are analysed, new progressive technologies of prospecting of radioactive materials are considered, the behaviour of actinides in long-time storages and nuclear waste burial sites are studied. The results obtained represent modern safety problems of nuclear power engineering.

New scientific data related to evolution of glaciers in Arctic and Antarctica governing the global level of world ocean are presented. Specific attention is paid to geoecological problems in Northern Caucasus. Genuine data gathered in the course of deep core drilling on the Western plateau of the Elbrus volcano.

Most significant hazardous geoecological processes on the territory of Russian Federation, threatening populated areas in terms of human health and injury, substantial property damage are studied. The specialized geographical information system (GIS) is the database driven product with high level of automation and it has been developed in frames of the actual research initiative.

The new fundamental scientific results obtained and the new technologies developed are of particular interest for practical applications.

The book will satisfy the needs of specialists in Earth sciences, industrial construction applications and hazard assessment.

ISBN 978-5-91682-014-0
ISBN 978-5-91682-012-6

© Российская академия наук, 2011
© Коллектив авторов, 2011

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ ПРИ ЗАФОСФАЧИВАНИИ КИСЛЫХ ПОЧВ

Учреждение Российской академии наук Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН

Дан анализ состояния исследований по хемосорбции фосфат-анионов на почвенных алюминий(железо)-содержащих сорбентах. Теоретическая возможность образования в процессе хемосорбции растворимых соединений фосфора экспериментально подтверждена результатами проведенных исследований. Показано, что снижение эффективности алюминий(железо)-содержащих минеральных и гумусово-минеральных сорбентов связано с особенностями трансформации их фосфатированных поверхностей под воздействием фосфат-анионов раствора. Установлено, что в процессе трансформации фосфатированных поверхностей образуются растворимые металлофосфатные комплексы. Обсуждаются механизмы снижения эффективности почвенных сорбентов и их деструкции.

ВВЕДЕНИЕ

Последствия антропогенного перераспределения потоков химических элементов в природных средах – актуальная проблема современности. К числу таких последствий относится эвтрофирование объектов гидросферы и связанное с ним ухудшение качества природных вод. Считается, что основной причиной эвтрофирования («цветения») водоемов является увеличение притока в них соединений фосфора (Р) [Эволюция..., 1988]. Приток Р (основного элемента, ответственного за интенсивное развитие сине-зеленых водорослей) в водоемы в последние годы продолжает увеличиваться. В определенной степени это может быть связано с высвобождением Р из седиментов (вторичное или внутреннее эвтрофирование). Однако нельзя исключать также возможность увеличения его притока из зафосфаченных пахотных почв, содержание в которых растворимых соединений Р после 90-х годов прошлого века (когда резко сократилось

применение удобрений) не только не снизилось, но, напротив, даже несколько возросло относительно уровня, наблюдавшегося в годы интенсивного применения фосфорных удобрений [Шафран, 2004].

Систематическое применение фосфорных удобрений в возрастающих год от года количествах в период 1950–1990 гг. привело к зафосфачиванию больших площадей кислых пахотных почв гумидной зоны. Наиболее зафосфачены пахотные почвы Северо-Западного региона РФ, в котором крупнейшая в нашей стране лимническая система является эвтрофированной. Общие запасы Р в верхнем (0–20 см) слое пахотных почв указанного региона (в среднем на удобренную площадь отдельных областей) увеличились за счет минеральных удобрений только за 20 лет (1969–1988) на 400–1700 кг P_2O_5 /га [Кудярова, 1995]. Эти данные сопоставимы с природными запасами фосфора в верхнем (0–20 см) слое кислых почв (1500–3500 кг P_2O_5 /га) [Почвы..., 1989]. Непосредственно же в почве очагов аккумуляции вносимых фосфатов (в местах расположения гранул удобрения) общее содержание Р может превышать природное содержание на несколько порядков [Кудярова, 1993]. Следовательно, зоны сосредоточения зафосфаченных почв можно рассматривать как техногенные геохимические фосфатные аномалии. Прогноз изменения природной среды в таких зонах невозможен без выяснения особенностей почвенных процессов с участием Р, которые могут определять не только состояние почвенного покрова, но и качественную структуру миграционных потоков, напрямую определяющих состав природных вод.

Радиус очага распространения фосфатов от гранул удобрения размером 2–3 мм в кислых почвах (среднесуглинистые дерново-подзолистая и серая лесная) соответствует примерно 1,5 см [Кудярова, 1993]. Такие очаги сохраняются в почве в течение длительного времени. При этом сохраняются также

различия в содержании фосфатов в разноудаленных от гранулы удобрения слоях почвы внутри очагов. Можно, следовательно, говорить о локализации вносимых в почву фосфатов и о возникновении в почве систем с разной фосфатной нагрузкой на природные сорбенты, в том числе гумусовые вещества. Так, при содержании в грануле удобрения около 8 мг P_2O_5 величина отношения фосфора к углероду гумуса (P/C) в 0–0,5 см слое кислой почвы, непосредственно окружающем гранулу, приближается примерно к 15–20, тогда как в слое 0,5–1 см – уже только к 0,4. В почве же за пределами очага с радиусом 1,5 см эта величина еще на несколько порядков меньше.

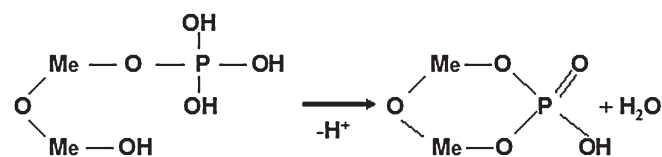
Для всех локализованных систем характерно развитие с нарастанием темпов и образованием сложных структур [Винокуров, 2007]. Из этого следует, что неоднородность распределения фосфатов в почве отражает существование в пространстве систем с разным уровнем развития. Для понимания направленности эволюции зафосфаченных почв необходима концентрация внимания на трансформации природных соединений алюминия и железа (выполняющих функцию сорбционных барьеров в кислых почвах) при разных фосфатных нагрузках, в том числе и аномально высоких, приближенных к тем, которые имеют место в непосредственной близости от гранул удобрения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ХЕМОСОРБЦИИ ФОСФАТ-АНИОНОВ НА Al-, Fe-СОДЕРЖАЩИХ ПОЧВЕННЫХ СОРБЕНТАХ

В кислых почвах в качестве природных сорбционных барьеров выступают главным образом такие соединения алюминия и железа, как: гидроксиды, оксиды, глинистые минералы, а также соответствующие органические (гумусовые) производные. Поверхностный слой природных сорбентов в кислых почвах имеет, как правило, положительно заряженные (то есть электронодефицитные) Me-содержащие атомные группировки, в которых атом Me связан главным образом с молекулами воды и гидроксил-ионами. Образование таких группировок обусловлено донорно-акцепторными взаимодействиями на границе раздела фаз системы сорбент – вода, в которых атом Me сорбента участвует в качестве акцептора электронов, поставляемых донорным атомом О молекул H_2O и OH^- -ионов. За счет обобщения свободной (неподеленной) пары электронов атома О между ним и атомом Me образуется донорно-акцепторная (координационная) связь. Образующиеся на поверхности сорбента нативные акво(гидроксо)-комплексы Al и Fe следует рассматривать как первичные сорбционные центры в кислых почвах.

Основные реакции с участием комплексов Me – это реакции замещения-отщепления лигандов, которые могут быть выражены общим уравнением: $MeL_n + Y = MeL_{n-1}Y + L$, где Me – атом металла, L и Y – лиганды [Костромина и др., 1990]. Фосфат-анионы (как более сильные О-содержащие лиганды) легко замещают нативные лиганды в поверхностных акво(гидроксо)-комплексах. Акволиганды замещаются легче, поэтому способность кислых почв связывать фосфаты в большой мере определяется содержанием аморфных гидроксидов Al и Fe. При образовании координационной связи электронная плотность от нового лиганда (Y) смещается к атому Me [Костромина и др., 1990]. Это ведет к разрыву старой связи Me–L и отщеплению (высвобождению) лиганда L в раствор. Так, высвобождение OH-лигандов доказывается увеличением pH жидкой фазы систем сорбент – фосфатный раствор [Stumm et al., 1980; Mott, 1981; Okazaki et al., 1989]. Реакции замещения-отщепления нативных лигандов приводят к образованию на поверхностях почвенных сорбентов металлофосфатных комплексов [Goldberg, Sposito, 1985; Fontes, Weed, 1996].

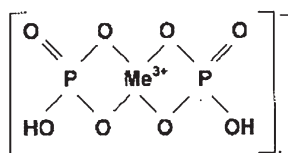
Обобщенные в обзорах [Кудярова, 1991; Соколова, Трофимов, 2009] литературные данные по сорбции фосфатов почвами позволяют предполагать, что представления о прочном связывании фосфат-анионов на поверхности Al- и Fe-содержащих сорбентов базируются на возможности образования биядерных металлофосфатных комплексов, в которых один фосфат-анион координируется к двум атомам металла. Образованию таких комплексов предшествует координация фосфатной группы к одному из атомов Me гидроксидных полимеров. После депротонирования фосфатного лиганда и появления в нем дополнительного донорного атома О комплекс стабилизируется за счет вовлечения в процесс координации второго атома Me:



Биядерные металлофосфатные комплексы образуются на поверхности сорбентов при малой концентрации P_2O_5 в жидкой фазе. С увеличением концентрации P_2O_5 биядерные комплексы разрушаются на меньшие единицы, что обеспечивает появление дополнительных сорбционных мест и образование положительно заряженных и нейтральных моноядерных металлофосфатных комплексов типа простых фосфатных солей с общей формулой Me_xX_y ($Me = Al^{3+}, Fe^{3+}$; $X = PO_4^{3-}$) [Veith, Sposito, 1977; Nanzyo, 1984; Villapando, Graetz, 2001].

При сорбции фосфат-анионов из растворов с высокой концентрацией P_2O_5 на поверхности сорбентов образуются отрицательно заряженные металлофосфатные комплексы [Laverdiere, 1982; Goldberg, Sposito, 1985]. Об их образовании судят по интенсивному

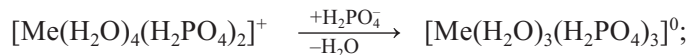
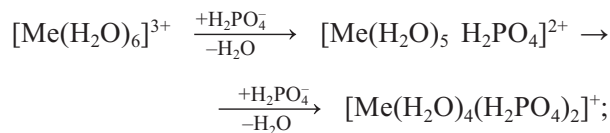
связыванию катионов, присутствующих в фосфатном растворе [Ryden et al., 1977]. Отрицательный заряд металлофосфатные комплексы приобретают вследствие как координации к атому металла нескольких фосфатных групп (в почве с кислой реакцией среды – это в основном ион H_2PO_4^-), так и их последующего депротонирования во внутренней сфере комплекса (эффект взаимного влияния всех находящихся в ней лигандов [Костромина и др., 1990]). Поскольку депротонированный фосфатный лиганд способен координироваться к атому Me двумя O-атомами, би- и полидентатные металлофосфатные комплексы имеют циклическую (хелатную) структуру:



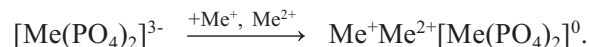
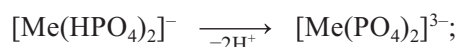
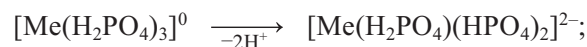
Сказанное выше позволяет заключить, что образующиеся на поверхности сорбентов первичные металлофосфатные комплексы подвержены трансформации с увеличением степени фосфатной нагрузки на сорбент (схема).

На отрицательно заряженных фосфатированных поверхностях отмечается существенное замедление сорбции фосфатов [Bolan et al., 1985; Linquist et al., 1997]. Замедление сорбции принято объяснять исключительно с позиций физики: отталкиванием фосфат-анионов от поверхности, малой скоростью диффузии сорбированных фосфатов внутрь объема твердой фазы сорбента, уменьшением количества доступных сорбционных мест вследствие покрытия поверхности сорбента ранее образованными металлофосфатными комплексами типа простых фосфатных солей. Возможность химической трансформации фосфатированных поверхностей под воздействием находящихся в растворе свободных фосфат-анионов и других потенциальных лигандов не учитывается в специальной литературе.

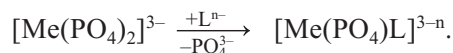
Таким образом, обзор состояния исследований по сорбции фосфат-анионов выявляет отсутствие логической связи в объяснении механизмов процессов на положительно и отрицательно заряженных поверхностях. Принимая в качестве основного механизма сорбции при небольших нагрузках реакции замещения фосфатами нативных почвенных лигандов, резонно распространить аналогичный механизм и в отношении фосфатных лигандов образующихся на первичных сорбционных центрах металлофосфатных комплексов. Основываясь на данных исследований [Кауричев и др., 1989; Кудеярова, 1993; Ainsworth et al., 1985], реакции замещения лигандов в комплексах могут происходить с участием свободных (потенциальных) лигандных группировок, находящихся в растворе, в том числе и одноименных. В отношении фосфатных лигандов это показано исследованиями с использованием меченых P^{32} фосфатных растворов [Кауричев и др., 1989; Ainsworth et al., 1985]. Замещения в отрицательно за-



Замещение H_2O -лигандов с образованием положительно заряженных и нейтральных металлофосфатных комплексов типа простых фосфатных солей



Депротонирование P-лигандов, образование отрицательно заряженных комплексов и солей комплексных металлофосфорных кислот



Замещение P-лигандов в комплексах с отрицательным зарядом

Схема последовательной трансформации Me^{3+} – содержащей поверхности сорбента под воздействием фосфат-анионов (при $\text{pH} \leq 5,5$)

ряженных комплексах существенно облегчены вследствие повышенной подвижности в них лигандов.

Отрицательно заряженные металлофосфатные комплексы следует рассматривать как комплексные анионы металло(алюмо, ферро)-фосфорных кислот [Ван Везер, 1962; Лапина, Гришина, 1973; Корбридж, 1982], то есть как соединения более высокого порядка по сравнению с анионами обычной фосфорной кислоты. Вследствие электростатического

притяжения комплексными анионами катионов, присутствующих в растворе [Ryden et al., 1977a,b; Van Riemsdijk, Lyklema, 1980], на поверхности сорбента может формироваться слой комплексных солей, содержащих два (и более) атомов разных Me (схема). Соединения типа $\text{Me}_b^1[\text{MeX}]$, где $\text{Me}^1 = \text{Ca}, \text{K}, \text{Na}$ и др. металлы; $\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{X} = \text{PO}_4^{3-}$ (минералы групп таранакита, лейкофосфита, крандалита, и др.) могут образовываться в кислых почвах в качестве продуктов взаимодействия с фосфатами удобрений [Кудеярова, 1993]. С помощью прямых инструментальных исследований [Pierzynski, 1991]

установлено, что комплексные фосфатные минералы являются основными в зафосфаченных почвах.

Комплексные металлофосфатные соли образуются при воздействии фосфатного раствора на простые фосфатные соли [Бейлар, Буш, 1960; Ван Везер, 1962; Корбридж, 1982]. В свою очередь, комплексные соли тоже подвержены преобразованию в фосфатном растворе с высвобождением в него свободных комплексных анионов [Латина, Гришина, 1973]. Способность соединений фосфора к инконгруэнтному растворению в фосфатных растворах теоретически обосновывает возможность образования растворимых металлофосфатных комплексов при координации фосфат-анионов к атомам Al и Fe. Экспериментальным подтверждением такой возможности могут служить данные по увеличению подвижности металлов в почвах при внесении фосфатов [Кудярова, Кварацхелия, 1989; Zhang et al., 2003].

Сказанное выше свидетельствует о необходимости исследования способности сорбентов к связыванию фосфатов с параллельным изучением изменений в составе как твердой, так и жидкой фаз систем Al(Fe)-содержащий сорбент–фосфатный раствор. Такой подход может быть полезен для понимания механизмов трансформации природных сорбционных барьеров в зафосфаченных кислых почвах.

В задачи исследований входило:

- 1) теоретическое и экспериментальное обоснование возможности образования растворимых металлофосфатных соединений при воздействии фосфат-анионов на Al-, Fe-содержащие сорбенты;
- 2) изучение направленности трансформации минеральных и гумусово-минеральных Al-, Fe-содержащих соединений-сорбентов при связывании фосфат-анионов;
- 3) изучение особенностей и механизмов трансформации фосфатированных поверхностей Al-, Fe-содержащих сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования включали проведение модельных экспериментов с использованием в качестве сорбентов простых фосфатных минералов (варисцит, метаварисцит), минерала гиббсита (гидроксид алюминия), серой лесной почвы, синтезированного железогуматного комплекса.

Минеральные системы. Исследовали структуру фосфатных солей, образующихся при разных соотношениях концентраций P и Me в среде. Реакционные смеси (pH 2,55) с отношениями P к Al, равными 1,2, 1,6 и 2,4, готовили из 0,77 М растворов $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Кудярова, Трубин, 1978]. Смеси с выпавшими в осадок алюмофосфатными солями выдерживали в течение 14 суток при 90 °С. Затем осадки отделяли фильтрованием, вы-

сушивали на воздухе и растирали в яшмовой ступке. Из порошков готовили образцы (суспензии, осажденные на стекла) для съемки (Cu-анод) на рентген-дифрактометре ДРОН-0,5 (Россия). Аналогично исследовали продукт, состоявший из варисцита и метаварисцита (простых фосфатных минералов), до и после обработки его фосфатным раствором в течение 2-х недель при 90 °С.

Эксперимент по изучению вызванных фосфат-анионами изменений в структуре гиббсита, являющегося природным сорбентом кислых почв, включал две системы (с pH 4,01): $\text{Al}(\text{OH})_3\text{--H}_2\text{O}$ (контроль) и $\text{Al}(\text{OH})_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$. Гиббсит (в соотношении 1: 100) заливали деионизированной водой или раствором $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1 М). Системы встряхивали 2 ч и оставляли на 2 месяца при комнатной температуре с ежедневным взбалтыванием, после чего твердые фазы отделяли фильтрованием через плотный фильтр. Твердые фазы в воздушно-сухом состоянии (порошок) анализировали на содержание Al и P, используя рентген-флуоресцентный анализатор Спектроскан МАКС-GV (Россия). Рентген-дифрактометрическое исследование твердых фаз было проведено на приборе ДРОН-3 (Со-анод) Т.В. Алексеевой. Разностный электронный спектр поглощения жидкой фазы системы $\text{Al}(\text{OH})_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ регистрировали на спектрометре Hitachi-557 (Япония) при использовании 20 мм-кюветы. В качестве эталона сравнения при регистрации спектра использовали жидкую фазу контрольной системы $\text{Al}(\text{OH})_3\text{--H}_2\text{O}$.

В жидкой фазе системы гиббсит – фосфатный раствор сразу после отделения и в процессе выдерживания (3 месяца в закрытых пробками колбах при комнатной температуре) определяли (с интервалом в 1 месяц) pH, а также содержание Al (с помощью атомно-эмиссионного спектрометра марки Optima 5300 DV, США). Ко времени окончания срока выдерживания в жидкой фазе образовалась стекловидная кристаллическая фаза. Новообразованная кристаллическая фаза была изучена рентген-флуоресцентным (на содержание Al и P) и рентген-дифрактометрическим (Cu-анод) методами.

Сорбцию фосфатов гиббситом изучали в динамических условиях с использованием стеклянных колонок. Высота загрузки колонок (диаметр 3 см) увлажненным гиббситом (в смеси с чистым кварцевым песком, 1 : 1) составляла 6 см. Через колонки пропускали раствор KH_2PO_4 (концентрации P_2O_5 – 16, 100, 138 мг/л). Колонки были снабжены зажимами для регуляции скорости протекания фосфатного раствора, обеспечивавшей 5-минутный контакт с сорбентом. Фракции инфильтратов по 5 мл собирали в приемники и анализировали на pH (со стеклянным электродом) и содержание P_2O_5 (фотоколориметрически по «молибденовой сини» [Murphy, Riley, 1962]).

Почвенные системы. Сорбцию фосфатов целинной серой лесной почвой (табл. 1) изучали в статических

Таблица 1. Химические показатели использованных почв (среднее \pm SD)

Показатели	Серая лесная почва	
	целинная	пахотная
pH _{KCl}	4,57 \pm 0,01	5,15 \pm 0,02
Кислотность, мг-экв/100 г почвы:		
гидролитическая	7,3 \pm 0,12	2,7 \pm 0,08
обменная	2,2 \pm 0,03	0,7 \pm 0,01
Сумма обменных оснований, мг-экв/100 г почвы	10,5 \pm 0,34	13,5 \pm 0,41
Степень насыщенности основаниями, %	59	83
Общий углерод (C), %	1,3 \pm 0,02	1,2 \pm 0,02
Общий фосфор (P ₂ O ₅), %	0,11 \pm 0,01	0,14 \pm 0,01
Общий Al (Al ₂ O ₃), %	11,4 \pm 0,18	11,9 \pm 0,18
Общее Fe (Fe ₂ O ₃), %	2,34 \pm 0,06	2,80 \pm 0,06
Fe (Fe ³⁺ + Fe ²⁺) в вытяжке 0,1 н. H ₂ SO ₄ , мг/100 г почвы	9,2 \pm 0,09	6,5 \pm 0,08
Al в вытяжке 1 н. KCl, мг/100 г почвы	11,7 \pm 0,43	1,8 \pm 0,10
P ₂ O ₅ (мг/100 г почвы) в вытяжке:		
0,2 н. HCl	1,92 \pm 0,07	4,95 \pm 0,09
0,1 н. NaOH	79,6 \pm 1,1	34,4 \pm 0,39

условиях. Обработку почвы фосфатными растворами проводили в соответствии с [Ryden et al., 1977b]. Растворы, содержащие различные количества фосфора (от 0 до 630 μ M P/г почвы) в форме KН₂РO₄, и с исходным значением pH 4,5 добавляли в отношении 1 : 5 к навескам почвы. Обработку каждым фосфатным раствором проводили в двух сериях. После встряхивания (1 ч) суспензии одной серии оставляли на сутки, а второй – на 7 суток с периодическим взбалтыванием, затем производили фильтрацию. В каждом фильтрате определяли оставшееся количество фосфатов на основании данных анализа трех аликвот. Поскольку относительная погрешность определений не превышала 2 %, при расчетах использовали среднюю величину содержания P₂O₅. Количество сорбированных почвой фосфатов из растворов с разной концентрацией находили по разности между содержанием P₂O₅ в исходном растворе (начальная концентрация) и в фильтрате соответствующей почвенной суспензии (равновесная концентрация). В фильтратах почвенных суспензий определяли также pH, содержание металлов (калия, железа), как указано выше, и C_{орг} (методом бихроматного окисления).

Описание данных по сорбции фосфатов было проведено Т.Н. Мякишиной в соответствии с [Ryden et al., 1977b]. Использовали преобразованную форму уравнения Ленгмюра: $1/x = 1/Kbс + 1/b$, где x – сорбированное количество P₂O₅, K – константа, связанная с энергией сорбции, b – сорбционный максимум, с – равновесная концентрация P₂O₅ в растворе. Для определенных интервалов концентраций P₂O₅ в равновесных растворах были получены зависимости (области I, II, III изотермы сорбции при 1-суточном контакте почвы с фосфатным раствором и области I, II – при 7-суточном контакте), каждая из которых описывалась отдельным уравнением Ленгмюра. На основании рассчитанных значений констант K и b для отдельных

областей изотерм сорбции находили величины изменения свободной энергии Гиббса (ΔG°).

Влияние фосфорного удобрения (аммофоса), основным компонентом которого является NH₄H₂PO₄, на миграционные процессы в почве изучали с использованием лизиметрических колонок с сорбентами [Кауричев, Ноздрунова, 1960]. Верхнюю часть колонок заполняли перемешанной с растертым в порошок аммофосом серой лесной (целинной) почвой. Аммофос вносили в количестве, соответствовавшем 150 мг P₂O₅/100 г почвы. Для вычленения влияния азотного компонента аммофоса в почву контрольного варианта добавляли соответствующее количество азота в виде NH₄NO₃. Навески контрольной и зафосфаченной почвы увлажняли до 80 % полной влагоемкости перед помещением в колонки, нижняя часть которых была заполнена чередующимися слоями катионита КУ-2 в H⁺-форме, анионита ЭДЭ-10П в OH⁻-форме и нейтральной окиси алюминия. Каждый сорбент был представлен слоем в 2,5 см. Сорбенты разделялись прослойками чистого кварцевого песка. Колонки с помощью резиновых шлангов соединяли с колбами-приемниками. Ежедневно (в течение 10 дней) через почву пропускали деионизированную H₂O.

В аликвотах, просочившихся в приемники инфильтратов, определяли содержание углерода, а также (после обработки при кипячении смесью концентрированной H₂SO₄ и 57 %-ной HClO₄, 3 : 1) содержание фосфора и железа. Сорбционные колонки разбирали и в каждом сорбенте определяли содержание поглощенных химических элементов после соответствующей обработки. Катионит обрабатывали в соответствии с [Самуэльсон, 1966], анионит – в соответствии с [Лурье, 1964], окись алюминия обрабатывали 10 %-ной HCl при кипячении. Содержание C_{орг} в окиси алюминия и в инфильтратах, а также

фосфора и железа в растворах, полученных после обработки сорбентов и инфильтратов из приемников, определяли, как указано выше.

Изменение свойств гумусовых веществ зафосфаченной пахотной серой лесной почвы (табл. 1) изучали в процессе 3-летней инкубации. Зафосфаченную (с внесением растертого в порошок аммофоса в дозе 100 мг $P_2O_5/100$ г) и контрольную (с внесением соответствующего содержанию в аммофосе количества азота в виде NH_4NO_3) почву инкубировали при комнатной температуре и влажности 55 % полной влагоемкости. После 7 суток, 1 года и 3 лет инкубации отбирали почвенные образцы, которые перед анализом высушивали на воздухе и растирали до 1 мм. Извлечение гумусовых веществ (ГВ) из каждого почвенного образца производили с помощью 0,1 н. NaOH при отношении почвы к раствору, как 1 : 50. К щелочным экстрактам приливали 1 н. H_2SO_4 (отношение объемов щелочи и кислоты – 3 : 1) с целью осаждения гуминовых кислот (ГК). Осадки ГК отделяли фильтрованием и растворяли в 0,1 н. NaOH. В аликвотах исходных экстрактов ГВ, щелочных растворов ГК и кислых растворов после отделения ГК (фульвокислоты, ФК) определяли содержание $C_{орг}$, а также (после кислотного озоления) Al, Fe и P.

Регистрацию разностных электронных спектров поглощения щелочных экстрактов ГВ из зафосфаченной пахотной почвы производили на спектрофотометре Specord UV-VIS (Германия) при использовании 2-см кюветы. Регистрировали также разностный электронный спектр раствора ГК зафосфаченной почвы на спектрофотометре Hitachi-557 (Япония) при использовании 0,5-мм кюветы. В качестве эталонов сравнения использовали соответственно растворы ГВ и ГК из контрольной (без P) почвы. Подробнее методика регистрации спектров описана в работе [Кудярова, 2008].

Система с железогуматным комплексом. С целью получения железогуматного комплекса хлорное железо добавляли к щелочному раствору ГК пахотной почвы из расчета 300 мг Fe на 50 мг C (рН системы – 5,1). Выпавший в осадок комплекс отфильтровывали, промывали H_2O и высушивали при комнатной температуре. Величина отношения C : Fe в комплексе – 1 : 3,2. Железогуматный комплекс обрабатывали в течение 3-х и 5-ти недель раствором KH_2PO_4 при рН 4,04. Количество фосфора в системе соответствовало величинам отношений C : P и Fe : P, как 1 : 18 и 1 : 5 соответственно. Обработка комплекса фосфатным раствором производилась с таким расчетом, чтобы обеспечить ту степень фосфатного давления на сорбент, которая приближена к условиям, создающимся в тонком слое почвы, окружающем гранулу водорастворимого фосфорного удобрения.

Сразу после добавления фосфатного раствора жидкая фаза системы приобретала коричневую окраску. Одновременно отмечалось появление белой мути и темно-коричневых хлопьев. В процессе выдерживания системы при комнатной температуре происходила

отчетливая дифференциация фаз: жидкость светло-коричневого цвета и два хорошо отделяющихся друг от друга продукта. Один из продуктов светло-серого цвета имел кристаллическую структуру, другой представлял собой хлопьевидную темно-коричневую массу. Все фазы были проанализированы на содержание углерода, железа и фосфора. Твердую темно-коричневую фазу (как содержащую больше C) исследовали с помощью ИК-спектроскопии на приборе Specord M-80 (техника KBr). Спектры интерпретировали в соответствии с [Беллами, 1963; Корбридж, 1982; Нифантьев, 1971].

Все представленные в работе аналитические данные (полученные из 3–4 повторностей) обрабатывали по [Рокицкий, 1967]. Различия между вариантами считались достоверными, если они были больше наименьшей существенной разности (НСР) при уровне значимости 0,05 (95 %). Анализ данных по выявлению интервалов фосфатных нагрузок на серую лесную почву, соответствовавших наиболее контрастным различиям в составе жидкой фазы систем почва–фосфатный раствор, был проведен с использованием программы EXCEL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Минеральные системы. На рис. 1 представлены рентген-дифрактограммы алюмофосфатных солей, образовавшихся в реакционных средах с разными величинами отношений P : Al. При отношении P : Al, равном 1,2, осажденные алюмофосфаты представляли собой рентгено-аморфную массу (рис. 1, спектр а).

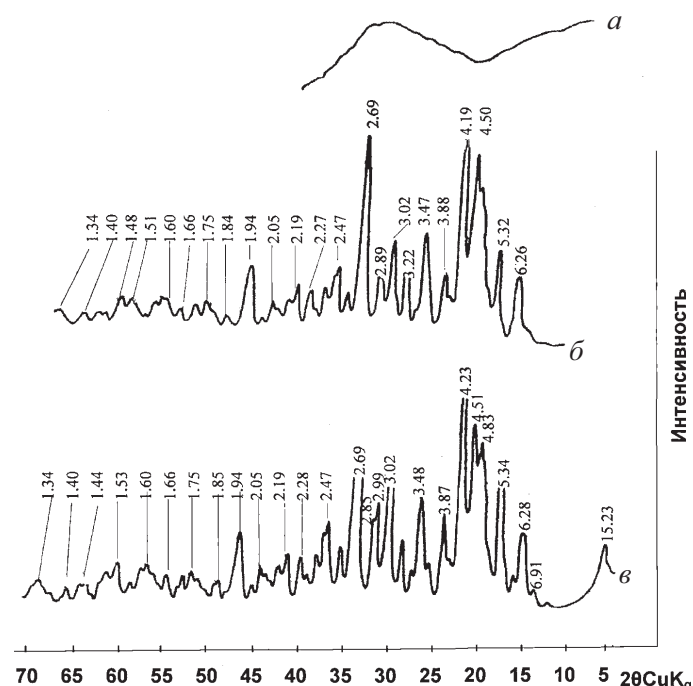


Рис. 1. Рентген-дифрактограммы фосфатов алюминия, синтезированных при разных отношениях P : Al в реакционной смеси: а – P : Al = 1,2, б – P : Al = 1,6, в – P : Al = 2,4

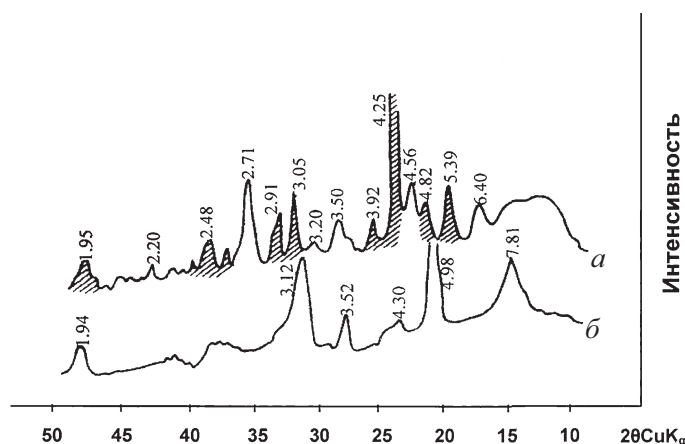


Рис. 2. Рентген-дифрактограммы фосфатов алюминия: а – смесь варисцита (заштрихованные пики) с метаварисцитом, б – то же, после обработки фосфатным раствором

Алюмофосфаты, осажденные при отношении Р к Аl, равном 1,6, характеризовались достаточно высокой степенью раскристаллизации (рис. 1, спектр б). Их дифрактограмма имела рефлексы: 6,26, 4,50, 3,47, 2,69, 1,94 Å, свойственные метаварисциту, и рефлексы: 5,32, 4,19, 3,88, 3,02, 2,89, 2,47 Å, свойственные варисциту [Васильев и др., 1974; Lehr et al., 1967]. Оба минерала имеют общую химическую формулу ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), но разную сингонию кристаллов. Они относятся к классу простых фосфатных солей. Дифрактограмма кристаллических алюмофосфатов, синтезированных при отношении Р к Аl, равном 2,4 (рис. 1, спектр в), имела помимо рефлексов, приписываемых вышеуказанным двум минералам, также рефлексы 15,23 и 6,9 Å, приписываемые комплексным солям алюмофосфорной кислоты (в частности, минералам группы таранакита) [Васильев и др., 1974; Lehr et al., 1967].

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что рентген-дифрактограмма продукта, состоявшего из простых фосфатных солей (варисцита и метаварисцита) (спектр а) изменилась в результате его двухнедельной обработки фосфатным раствором (спектр б): первоначальные рефлексы простых фосфатных солей исчезли, заменяясь другими, свойственными комплексным солям [Lehr et al., 1967]. Результаты дифрактометрических исследований показали, что с увеличением отношения концентраций фосфора и алюминия в системе последовательно образовывались аморфные и кристаллические алюмофосфаты типа простых солей, которые в присутствии свободных фосфат-анионов раствора преобразовывались в комплексную соль алюмофосфорной кислоты.

На рис. 3, а представлена рентген-дифрактограмма минерала гиббсита [Михеев, 1957]. После обработки фосфатным раствором (рис. 3, б) многие из собственных гиббситу рефлексов исчезли, а интенсивность сохранившихся (4,89 и 4,39 Å) сильно уменьшилась, что свидетельствует о его трансформации. Продукт трансформации имел рефлексы: 16,29, 8,03,

7,56, 5,95, 3,85, 3,38, 3,18, 2,65 Å, свойственные таранакиту аммония с формулой $\text{H}_6(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [Lehr et al., 1967]. Содержание Аl и Р в новообразованном продукте составляло соответственно 7,84 и 10,73 % (исходно в гиббсите содержалось 24 % Аl). Увеличение рН жидкой фазы системы гиббсит – фосфатный раствор с 4,01 (исходное значение) до 5,13 указывает на то, что образованию таранакита предшествовало замещение ОН-лигандов гиббсита фосфатными лигандами. Параллельно с высвобождением ОН-групп наблюдалось также высвобождение в жидкую фазу фосфатной системы алюминия (9,0 мг Аl/л по сравнению с 0,1 мг Аl/л в контрольной системе с водой). Высвобождение Аl свидетельствует об образовании растворимых алюмофосфатных комплексов в процессе связывания фосфат-анионов гиббситом (иными словами, о растворении гиббсита). Наличие таких комплексов в жидкой фазе фосфатной системы подтверждается разностным спектром поглощения (рис. 4).

Изучение изменений, происходивших в жидкой фазе системы гиббсит – фосфатный раствор в процессе 3-месячного хранения, выявило последовательное снижение значений рН и степени обнаружения алюминия (табл. 2). Данные можно объяснить депротонированием координированных фосфатных лигандов и, как следствие, увеличением их способности к образованию хелатных комплексов. Согласно визуальным наблюдениям, никаких видимых изменений

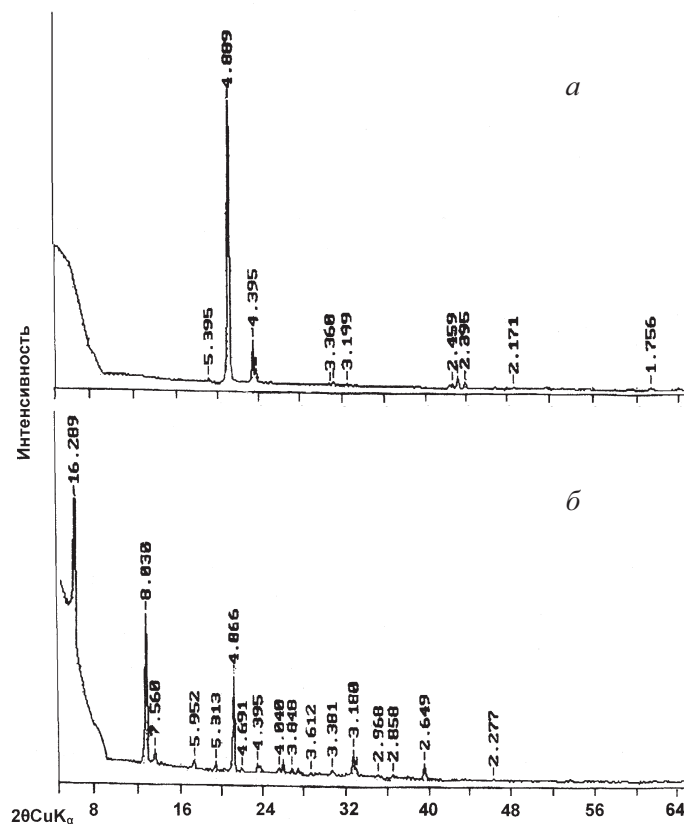


Рис. 3. Рентген-дифрактограммы гиббсита: а – система с H_2O , б – система с фосфатным раствором

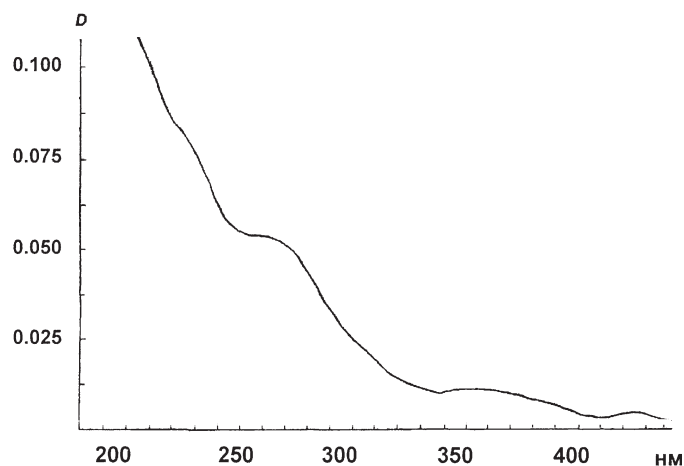


Рис. 4. Разностный электронный спектр поглощения жидкой фазы системы гиббсит – $P_2O_5-H_2O$ (эталон сравнения – система гиббсит – H_2O)

Таблица 2. Динамика изменений в жидкой фазе системы гиббсит – фосфатный раствор (среднее \pm SD)

Отбор аликуот	pH	Al, мг/л
После отделения твердой фазы	$5,13 \pm 0,02$	$9,0 \pm 0,21$
Через месяц	$5,06 \pm 0,01$	$7,4 \pm 0,18$
Через 2 месяца	$5,03 \pm 0,01$	$4,7 \pm 0,09$
Через 3 месяца (после отделения осадка)	$4,65 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,01$

в состоянии жидкой фазы не происходило в течение примерно 2,5 месяцев: раствор был абсолютно прозрачным, без признаков наличия твердых частиц. В дальнейшем происходило осаждение кристаллического продукта. На момент его выделения (после 3 месяцев хранения жидкой фазы) кристаллы, содержащие 1,5 % Al и 21 % P, имели четко выраженную игольчатую форму.

Рентген-дифрактограмма кристаллов (рис. 5) отличалась от дифрактограммы х.ч. соли $NH_4H_2PO_4$ (спектр а), использованной для приготовления исходного фосфатного раствора, которым обрабатывали гиббсит. Непосредственно в самом исходном растворе при 3-месячном хранении кристаллы не образовывались. Дифрактограмма кристаллов из жидкой фазы системы гиббсит – фосфатный раствор (спектр б) соответствовала дифрактограммам аммонийной (спектр в) и алюминиевой (спектр г) солей пиродифосфорной кислоты ($H_4P_2O_7$). Согласно [Lehr et al., 1967], рефлексы на дифрактограммах б, в и г свойственны солям всех конденсированных фосфорных (полифосфорных) кислот с общей формулой $(H_{n+2}P_nO_{3n+1})$.

Таким образом, образование на поверхности гиббсита таранакита аммония сопровождалось высвобождением в раствор алюмофосфатных анионов, которые, по-видимому, способствовали полимеризации свободных ортофосфат-анионов, находящихся в растворе. Можно предполагать, что полимеризация фосфат-анионов про-

исходила во внутренней сфере первоначально образующихся ортофосфатных комплексных анионов типа $[Me^{3+}(PO_4)_2]^{3-}$. Поскольку в комплексах такого типа электронная плотность смещена от атома Р к несвязанным атомам О, то на атоме Р лиганда возникает эффективный положительный заряд и он может служить центром координации дополнительного фосфат-аниона, иными словами, центром конденсации фосфатных

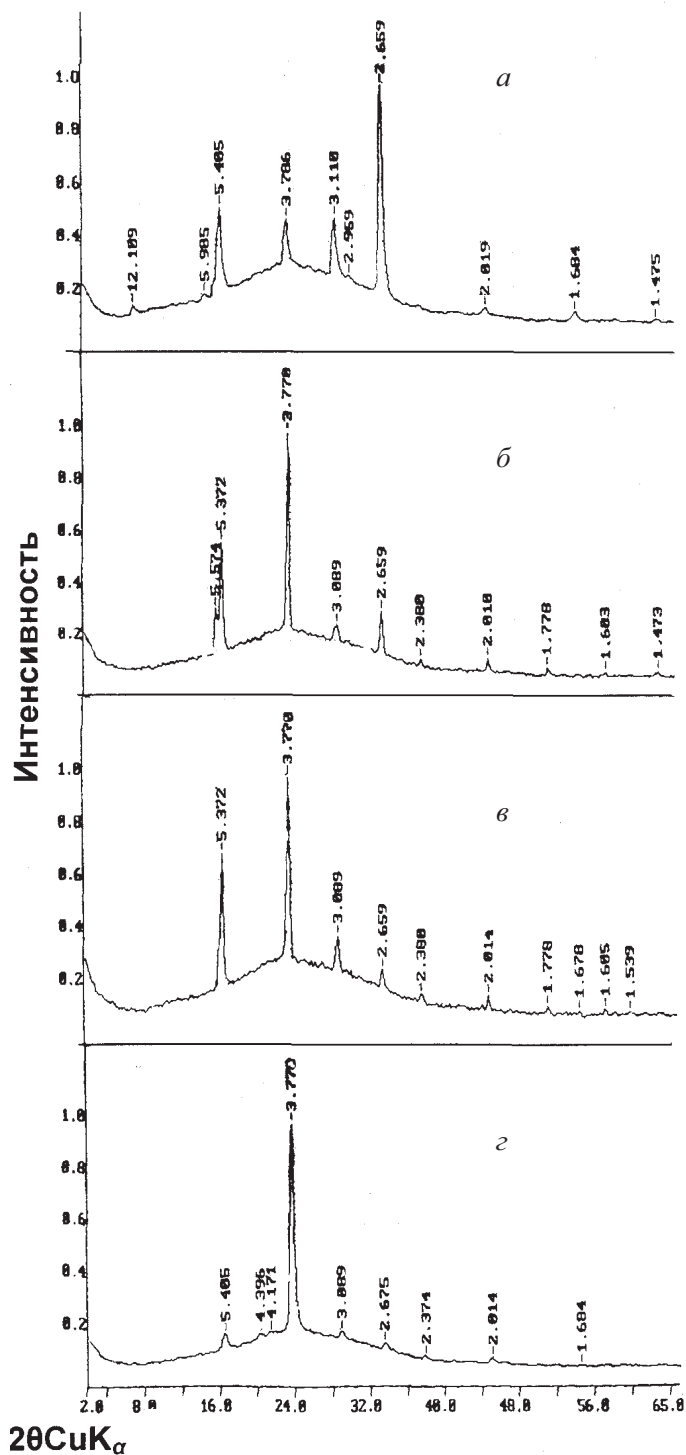


Рис. 5. Рентген-дифрактограммы фосфатных солей: а – $NH_4H_2PO_4$, х.ч.; б – осадок в жидкой фазе системы гиббсит – фосфатный раствор; в – $(NH_4)_4P_2O_7$, х.ч.; г – $Al_4(P_2O_7)_3$, х.ч.

тетраэдров [Ингольд, 1973]. Пиро- и полифосфатные комплексные анионы $[\text{Me}^{3+}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ и $[\text{Me}^{3+}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2]^{7-}$ имеют более высокий отрицательный заряд, чем их ортофосфатный аналог типа $[\text{Me}^{3+}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Поэтому для компенсации их заряда требуется значительно больше свободных катионов. При дефиците катионов в растворе комплексные анионы переходят в жидкую фазу. Соответственно способность к переходу проявляется тем сильнее, чем больше заряд комплексного аниона. Этим объясняется более интенсивная (в сравнении с ортофосфатами) миграция металлов при внесении в почву полифосфатов [Kudeyarova, Kvaratskheliya, 1984].

Контакт гиббсита с фосфатным раствором по продолжительности (2 месяца) был приближен к условиям, которые могут иметь место в очагах расположения гранул фосфорных удобрений. Для природных почв с промывным режимом более характерен непродолжительный контакт сорбентов с фосфат-анионами раствора. Данные, представленные на рис. 6, показывают, что в условиях свободного прохождения растворов через заполненные гиббситом колонки процесс связывания фосфат-анионов состоял из двух отчетливо выраженных стадий. Первая стадия характеризовалась полным изъятием P_2O_5 из пропускаемых растворов, тогда как вторая – резким снижением эффективности сорбции: содержание P_2O_5 в инфильтратах превышало то, которое было в исходном фосфатном растворе и имело тенденцию к увеличению с каждой последующей его порцией. Это означает, что в жидкую фазу высвобождались фосфаты, связанные на первой стадии. Высвобождение фосфатов наблюдалось при прохождении через колонки с гиббситом всех трех фосфатных растворов, но при высокой концентрации P_2O_5 в растворе оно было более значительным. Данные свидетельствуют о деструкции (растворении)

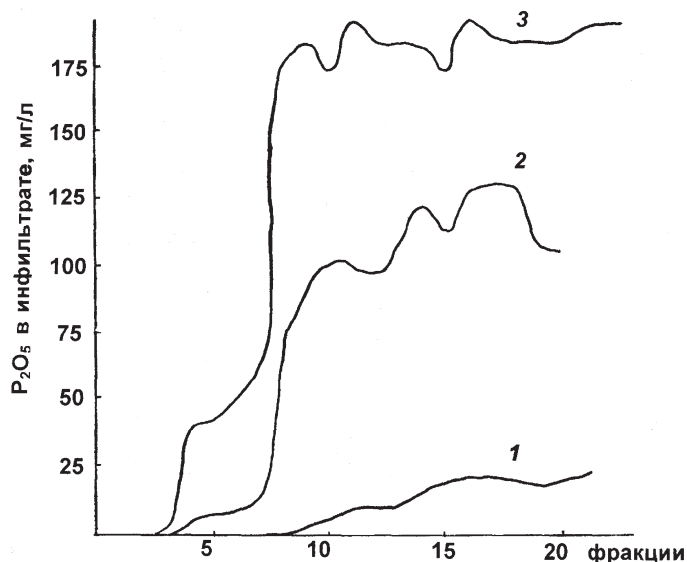


Рис. 6. Концентрация P_2O_5 во фракциях инфильтратов после прохождения фосфатных растворов (1, 2, 3) через колонки с гиббситом: 1 – 16, 2 – 100, 3 – 138 мг $\text{P}_2\text{O}_5/\text{л}$

фосфатированного поверхностного слоя сорбента под воздействием продолжающих поступать извне свободных фосфат-анионов.

Поскольку деструкция происходила независимо от степени покрытия поверхности металлофосфатными комплексами, образовавшимися на первой стадии процесса сорбции, то основным фактором, ответственным за растворение фосфатированного слоя, являлось, по-видимому, наличие металлофосфатных комплексов с отрицательным зарядом. Комплексные металлофосфатные анионы, как показано выше (рис. 3, 5), обеспечивали возможность реакций у положительно заряженного атома Р лиганда с участием свободных фосфат-анионов раствора. Такие реакции увеличивали отрицательный заряд комплексов и, соответственно, их способность переходить в жидкую фазу. Можно заключить, что вторая стадия процесса сорбции характеризовалась смещением фазовых равновесий в сторону жидкофазных металлофосфатных комплексов.

Почвенные системы. Данные по сорбции фосфат-анионов целинной (не удобрявшейся) серой лесной почвой (см. табл. 1) из растворов с разной концентрацией P_2O_5 описывались уравнением Ленгмюра: тройным – при суточном контакте почвы с фосфатными растворами и двойным при – 7-суточном контакте. Это обуславливалось числом выявленных в изотермах (рис. 7) областей, соответствовавших линейным зависимостям между количествами сорбированных фосфатов и концентрациями P_2O_5 в равновесных растворах. Так, в общей изотерме суточной сорбции выявлены три области (I, II, III), соответствующие трем интервалам фосфатных нагрузок на почвенные сорбенты (табл. 3). Первый интервал включал нагрузки до 7,5 мг P_2O_5 ($R^2 = 0,52$, $P_{0,05}$), второй – от 7,5 до 250 мг P_2O_5 ($R^2 = 0,99$, $P_{0,001}$), третий – более 250 мг P_2O_5 ($R^2 = 0,96$, $P_{0,001}$) на 100 г почвы. В общей изотерме 7-суточной сорбции выявлены две области, соответствующие фосфатным нагрузкам до 500 мг ($R^2 = 0,69$, $P_{0,01}$) и более 500 мг ($R^2 = 0,92$, $P_{0,005}$) P_2O_5 на 100 г почвы.

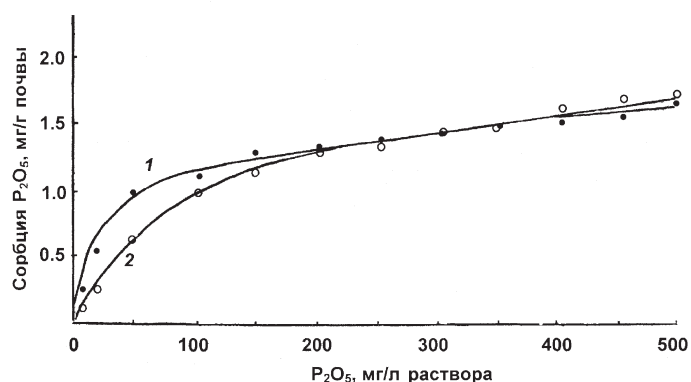


Рис. 7. Изотермы сорбции P_2O_5 при контакте почвы с фосфатными растворами сутки (1) и семи суток (2)

Таблица 3. Параметры сорбции фосфат-анионов для областей изотерм при разном времени контакта почвы с фосфатными растворами

Параметры	Области изотерм сорбции				
	1 сутки			7 суток	
	I	II	III	I	II
(R ²)*	0,52, P _{0,05}	0,99, P _{0,001}	0,96, P _{0,001}	0,69, P _{0,01}	0,92, P _{0,005}
Сорбционный максимум:					
μМ Р/г почвы	–0,07	20,0	50,0	16,6	36,0
мг Р ₂ О ₅ /г почвы	–0,005	1,42	3,56	1,18	2,56
ΔG°, кДж/М Р	30,71	–21,57	–16,86	–38,40	–28,05
Р-нагрузка на почву:					
μМ Р/г почвы	<1,06	1,06–35,16	>35,16	<70,33	>70,33
мг Р ₂ О ₅ /100 г почвы	<7,5	7,5–250	>250	<500	>500
мг Р ₂ О ₅ /л	<15	15–500	>500	<1000	>1000

* (R²) – коэффициент корреляции сорбции с концентрацией Р₂О₅ в равновесном растворе.

Как видно из данных табл. 3, обе области изотермы 7-суточной сорбции характеризовались более высокими отрицательными значениями ΔG° и меньшими величинами сорбционных максимумов, чем при суточном контакте почвы с фосфатными растворами. Это означает, что при увеличении продолжительности контакта до 7 суток происходило преобразование фосфатированных поверхностей почвенных сорбентов с высвобождением в жидкую фазу фосфатов, связанных в 1-е сутки. Данные, согласуясь с полученными в опыте с гиббситом, подтверждают специфичность реакций, идущих на отрицательно заряженных поверхностях с участием присутствующих в жидкой фазе фосфатов и приводящих к растворению фосфатированного слоя.

Направленность изменения внутренней свободной энергии Гиббса при увеличении фосфатных нагрузок на почву (табл. 3) показывает, что почвенная система находилась в состоянии относительного равновесия только в 1-е сутки и при небольших нагрузках (до 7,5 мг Р₂О₅/100 г почвы), соответствовавших области I изотермы. Об этом свидетельствует положительное значение ΔG° (некоторое его увеличение обуславливалось, по-видимому, включением в процесс сорбции энергии активации). Относительное равновесие, по-видимому, обеспечивалось высвобождением нативных Р-содержащих группировок почвенного пула фосфорных соединений. В работе [Кудярова, 1993] показано, что под воздействием экзогенных фосфатов почвенные органические соединения фосфора дестабилизируются, что приводит к увеличению концентрации Р₂О₅ в растворе. По-видимому, высвобождение Р₂О₅ превышало количество сорбированных почвой фосфатов из растворов, так как величина сорбционного максимума в области I суточной изотермы имела отрицательное значение. Сорбция фосфат-анионов на почвенных комплексах-сорбентах при фосфатных нагрузках, соответствовавших области I изотермы, определялась также замещением нативных ОН-лигандов, о чем свидетельствует увеличение значений рН жидкой фазы систем

почва – фосфатный раствор относительно значения рН 4,5 контрольной (без Р) системы (рис. 8 а).

Отрицательные значения ΔG° (уменьшение внутренней свободной энергии систем почва–фосфатный раствор) при фосфатных нагрузках, соответствовавших областям II и III суточной изотермы (табл. 3), указывают на спонтанное однонаправленное протекание реакций на фосфатированных поверхностях. Для области II получено более высокое отрицательное значение ΔG°, чем для области III. В соответствии с [Винокуров, 2007], такой тип изменения внутренней энергии отражает разрушение исходных почвенных поверхностей в интервале II фосфатных нагрузок и образование новых поверхностей в интервале III. Связывание фосфат-анионов во II-м и в III-м интервалах нагрузок сопровождалось все более усиливающимся подкислением жидкой фазы почвенных систем (рис. 8, а) вследствие депротонирования лигандов после их координации к атомам металлов почвенных сорбентов. Параллельно с подкислением увеличивалось связывание почвой калия из фосфатного раствора (рис. 8, б) вследствие приобретения фосфатированной поверхностью отрицательного заряда. При этом происходило существенное увеличение содержания железа (рис. 8, в) в жидкой фазе, что доказывает переход в нее комплексных железозосфатных анионов. Образование растворимых комплексов железа предшествовало особенно значительному высвобождению в жидкую фазу органического углерода из почвы при дальнейшем увеличении фосфатной нагрузки (рис. 8, в).

Таким образом, при увеличении фосфатной нагрузки на почву деструкция Fe-содержащих сорбентов не ограничивалась отщеплением металла в формах растворимых минеральных фосфатных комплексов. Данные по высвобождению углерода свидетельствуют о том, что после перехода в жидкую фазу железозосфатных комплексов наблюдалось нарастание темпов деструкции гумусовых макролигандов почвенных комплексов-сорбентов. Это означает, что направленность смещения фазовых равновесий в почвенной

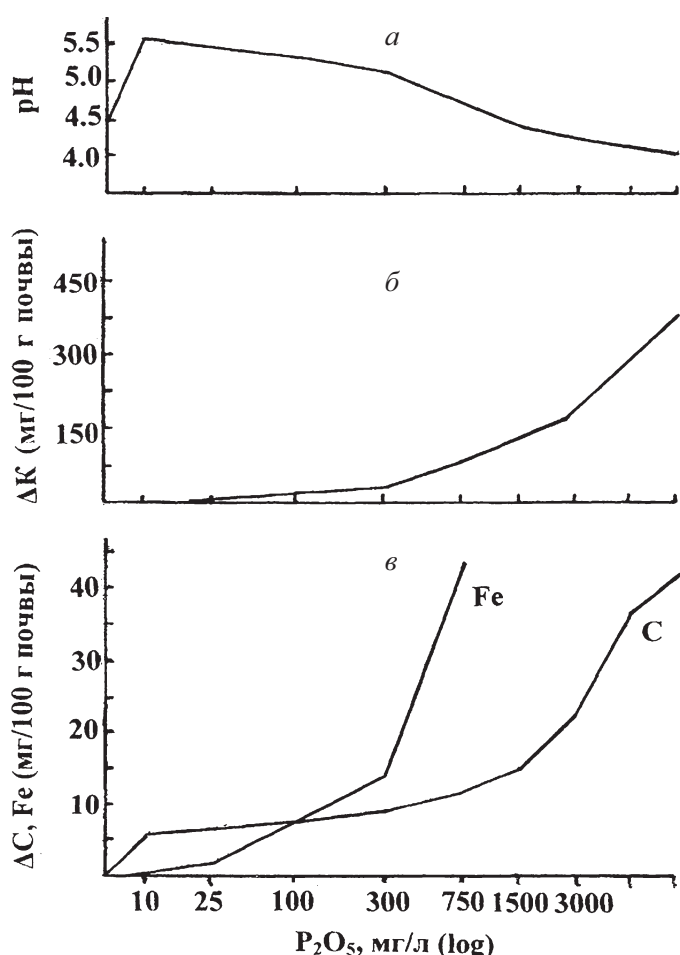


Рис. 8. Изменения в жидкой фазе почвенных систем с разной нагрузкой KH_2PO_4 (pH 4,5):

а – pH, б – связывание почвой калия из раствора KH_2PO_4 , в – высвобождение из почвы в фосфатный раствор железа и углерода (Δ – увеличение количеств K, Fe, C к контролю (без P), мг/100 г почвы)

гумусово-минеральной системе под воздействием неорганических фосфатов та же, что и в минеральной системе с гиббситом, а именно – в сторону жидкофазных продуктов деструкции фосфатированных комплексов-сорбентов, в том числе их лигандов.

Как показывают данные табл. 4, переходящие в жидкую фазу продукты P-инициированной деструкции почвенных железо-гумусовых производных вовлекались в процесс миграции с инфильтрационными водами. Можно видеть, что вынос железа с водой из зафосфаченной почвы был больше, чем из контрольной почвы, и происходил в ассоциации как с фосфором, так и с углеродом и фосфором. Основное количество фосфора мигрировало в составе минеральных комплексов железа анионного типа, что доказывается его обнаружением вместе с железом на анионите ЭДЭ-10П. Растворимые комплексы железа с C- и P-содержащими лигандами поглощались нейтральной окисью алюминия, что может указывать на их внутрикомплексную (хелатную) структуру.

Как упоминалось выше, при координации нового лиганда во внутренней сфере комплекса металла всегда происходит перераспределение электронной плотности, что делает возможными межлигандные взаимодействия [Костромина и др., 1990]. Возможность включения атомов P в структуру гуминового макролиганда (табл. 5) обуславливается наличием в нем полярных связей, положительно заряженный атом которых может служить центром присоединения отрицательно заряженных металлофосфатных анионов. Для выявления изменений в состоянии электронной системы структурно модифицированных органических молекул широко используется метод электронной спектроскопии [Свердлова, 1985].

Динамику изменения структурных особенностей молекул гумусовых веществ (ГВ) зафосфаченной

Таблица 4. Влияние фосфатов на вынос Fe, C, P из почвы (мг/кг почвы)

Вариант опыта	Fe	C	P	В т. ч. поглощено				
				Al_2O_3			Анионитом ЭДЭ-10П	
				Fe	C	P	Fe	P
Контроль (почва без P)	5,2	38,4	1,0	1,4	31,0	0,2	0,4	0,8
Почва с внесением P*	13,6	88,9	69,9	4,0	67,6	9,0	5,8	60,1
HCP _{0,05}	0,2	2,6	0,4	0,2	3,0	0,2	0,2	0,4

*Внесено 65,4 мг P на 100 г почвы.

Таблица 5. Влияние фосфатов на содержание в гуминовых кислотах пахотной почвы углерода, металлов (Fe, Al) и фосфора

Вариант опыта	C	Fe	Al	P	C/(Fe+Al)	C/P
	мг/100 г почвы					
Контроль (почва без P)	349	15,9	12,5	2,1	12,3	166
Почва с внесением P*	552	24,2	31,4	5,4	9,9	102
HCP _{0,05}	26	3,1	2,8	0,2	Не опр.	Не опр.

*Внесено 43,6 мг P на 100 г почвы.

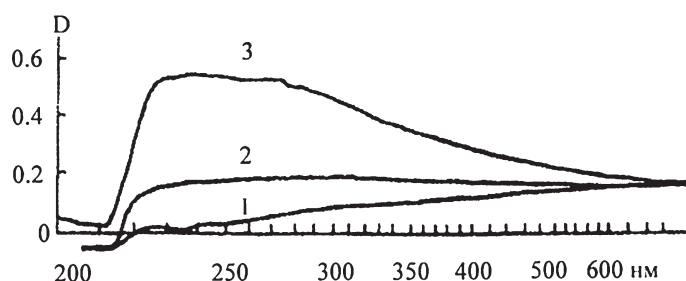


Рис. 9. Разностные электронные спектры поглощения Р-модифицированных фрагментов молекул гумусовых веществ почвы на разных стадиях трансформации (эталон сравнения – раствор гумусовых веществ из почвы соответствующего контрольного (без Р) варианта): 1 – 7 суток, 2 – 1 год, 3 – 3 года инкубации

пахотной почвы (табл. 1) изучали с использованием метода дифференциальной (разностной) спектроскопии (рис. 9). Разностные спектры поглощения выявили наличие в структуре молекул ГВ зафосфаченной почвы модифицированных фрагментов, состояние электронной системы которых сильно изменялось со временем. Так, после 7 суток инкубации разностный электронный спектр ГВ (рис. 9, кривая 1) характеризовался увеличением (относительно контрольных ГВ) интенсивности электронных переходов главным образом в видимой области спектра (длина волны более 350 нм). Повидимому, спектр соответствовал стадии координации фосфатных лигандов к атомам металлов гумусовых молекул, когда смещение электронной плотности происходит от лиганда к металлу. Согласно [Саввин, Кузин, 1974; Свердлова, 1985], при наличии в органической молекуле атомов металлов изменения в видимой области принято относить на счет измененного состояния электронной системы в их внутренней сфере вследствие вхождения в нее нового лиганда.

После 1 года и 3 лет инкубации зафосфаченной почвы разностные спектры (рис. 9, кривые 2, 3) выявили смещение электронной плотности в Р-модифицированных фрагментах гумусовых молекул уже в сторону органических лигандов, о чем свидетельствует увеличение поглощения хромоформных группировок в УФ-области. Наиболее выраженное изменение в этой области отмечено в кривой 3, характеризующей электронное состояние гумусовых молекул зафосфаченной почвы после 3 лет инкубации. Наличие в спектре широкой полосы поглощения в области 215–300 нм может свидетельствовать о внутримолекулярных взаимодействиях между хромоформными группировками с С=С- и С=О-связями, поглощения которых приходятся соответственно на интервалы длин волн 210–230 и 250–280 нм [Свердлова, 1985]. Изменения в спектре отразили Р-инициированные преобразования в структуре гумусовых макролигандов, которые, в свою очередь, отразились на экстрагируемости 0,1 н. NaOH углерода и металлов (Al, Fe) гумусовых веществ зафосфаченной почвы после трех лет инкубации (рис. 10, а).

Распределение переходящих в щелочной экстракт химических элементов между фракциями гуминовых (ГК)

и фульвокислот (ФК) тоже изменилось в ходе инкубации почвы (рис. 10, б, в). Так, после 3-х лет инкубации зафосфаченной почвы углерод экстрактов имел тенденцию накапливаться в ГК, а фосфор и металлы – в ФК (рис. 10, в). При этом переходу наибольших количеств Р и Ме во фракцию ФК предшествовало

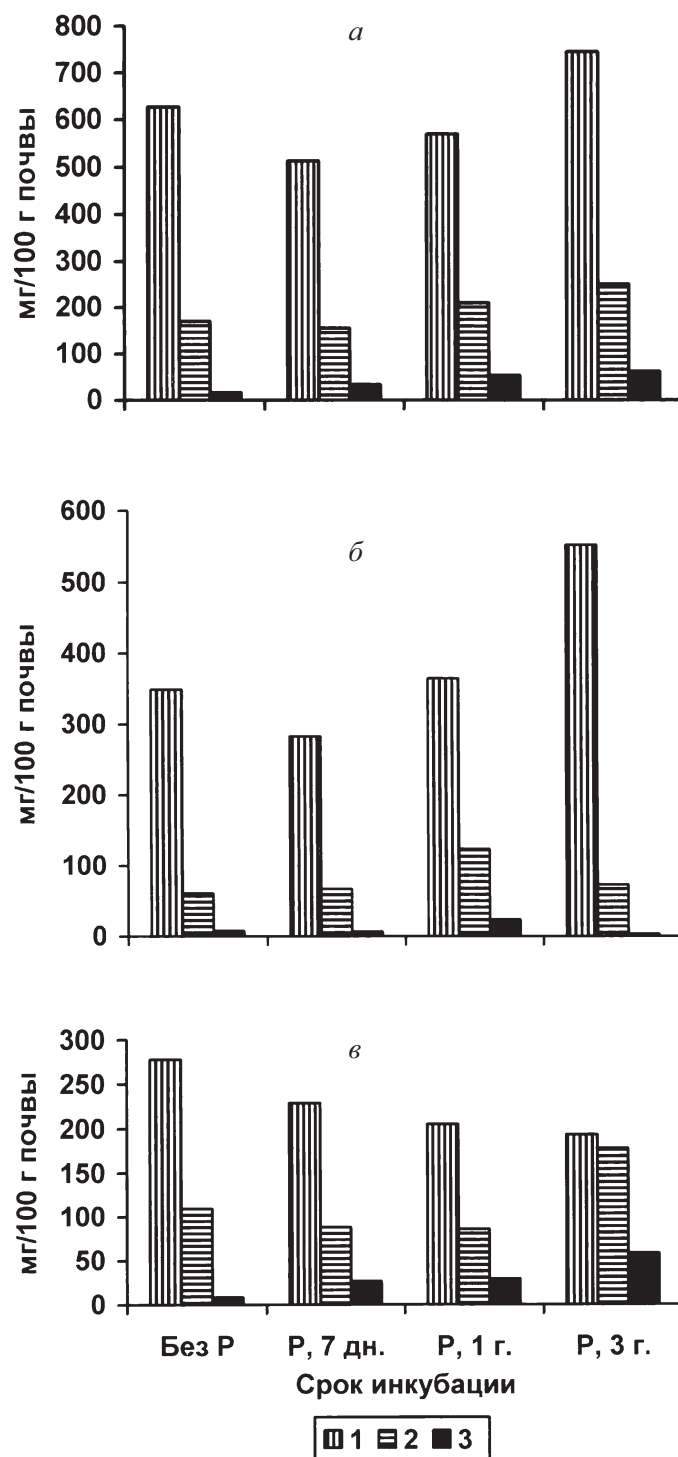


Рис. 10. Динамика 0,1 н. NaOH-экстрагируемости из зафосфаченной почвы и распределения между фракциями гуминовых и фульвокислот С, Ме, Р (мг/100 г почвы): 1 – С, 2 – Ме (Al + Fe), 3 – Р; а – содержание в экстракте, б – в гуминовых кислотах, в – в фульвокислотах

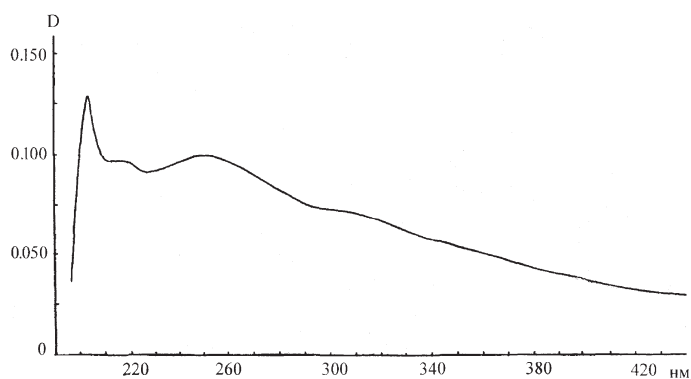


Рис. 11. Разностный электронный спектр поглощения гуминовой кислоты зафосфаченной почвы после 3 лет инкубации (эталон сравнения – гуминовая кислота контрольной (без Р) почвы).

накопление этих элементов в ГК (после 1 года инкубации) (рис. 10, б). Таким образом, в течение довольно продолжительного периода времени происходило последовательное структурное преобразование Р-модифицированных гуминовых кислот, в результате которого в раствор с кислой реакцией (фракцию ФК) отщеплялись Р- и Ме-содержащие атомные группировки. Данные свидетельствуют об изменении со временем кислотно-основных свойств ГВ зафосфаченной почвы. Поскольку изменение кислотно-основных свойств комплексных соединений принято связывать с преобразованием лигандов [Саввин, Кузин, 1974; Костромина и др., 1990], то можно предположить включение в структуру гуминовых кислот Р-содержащих группировок.

Разностный электронный спектр гуминовых кислот зафосфаченной почвы после 3 лет инкубации (рис. 11) выявил (относительно спектра ГК контрольной почвы) наличие в УФ-области изменений, выражающихся в частичном перекрывании четырех различающихся по интенсивности полос поглощения с максимумами около 205, 220, 250, 310 нм. Наличие дополнительных полос поглощения (помимо двух полос, приписываемых поглощению основных группировок с С=С- и С=О-связями) может указывать на появление в структуре гуминовой кислоты Р-содержащих хромофорных группировок, повлиявших (как видно из спектра) на электронное состояние основных хромофоров. Особенно сильное влияние Р-содержащих группировок отмечено в области 230–290 нм (широкая и достаточно интенсивная полоса), где поглощают хромофоры с кратными гетероатомными связями (например, С=О, Р=О) [Свердлова, 1985].

Данные табл. 5 показывают, что ГК зафосфаченной почвы после 3 лет инкубации содержали больше железа, алюминия и фосфора, чем ГК контрольной почвы, о чем свидетельствует уменьшение величин отношений С : (Al + Fe) и С : Р. Эти данные в совокупности со спектральными данными (рис. 11), выявившими поглощение в области 290–340 нм, приписываемое металл-содержащим группировкам в структуре органического макролиганда [Брестед, Кули, 1960; Саввин, Кузин, 1974], позволяют предположить появление в структуре Р-модифицированных гуминовых кислот металло-

фосфатных фрагментов типа $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P=O} \quad \text{O—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O=P} \end{array}$, которые

могут вносить вклад в общую

систему сопряжения связей и тем самым влиять на характер спектра. По-видимому, металлофосфатные анионы, образующиеся при координации простых фосфат-анионов к атомам трехвалентных металлов и переходящие в раствор, могли в дальнейшем вовлекаться в реакции у атомов гуминовых макролигандов. Известно [Несмеянов, 1971], что комплексные анионы, как более сильные потенциальные лиганды (нуклеофильные реагенты) по сравнению с простыми фосфат-анионами, могут легко присоединяться к положительно заряженным (электрофильным) атомам С органических молекул.

Система с железогуматным комплексом. Механизмы трансформации гуминового макролиганда в фосфатном растворе изучали в модельном эксперименте с синтезированным железогуматным комплексом. Полученные результаты показали, что под воздействием обработки фосфатным раствором Fe-гуматный комплекс сразу же распался с выделением растворимых и двух твердых продуктов, состав которых приведен в табл. 6. Как видим, оба твердых продукта представляли собой комплексы железа с лигандами, содержащими фосфор и углерод. Содержание фосфора в лигандах двух твердых комплексов примерно в 2 и 7 раз превышало содержание углерода. Около 45 % С и 7 % Fe, содержавшихся в исходном Fe-гуматном комплексе, были обнаружены в жидкой фазе системы Fe-комплекс – фосфатный раствор. Таким образом, координация фосфат-анионов к атомам железа сопровождалась отщеплением в жидкую фазу не только железофосфатных комплексов, но и органических лигандных группировок гуминового макролиганда. Переходящие в жидкую фазу группировки могли влиять на структуру твердого комплекса,

Таблица 6. Состав железогуматного комплекса и продуктов его трансформации в фосфатном растворе, % (среднее ± SD)

Комплекс	С	Fe	Р
Исходный	21,1 ± 1,1	66,7 ± 2,3	0,25 ± 0,02
Р-трансформированный:			
темно-коричневый	5,1 ± 0,3	15,8 ± 0,9	11,8 ± 0,27
светло-серый	2,2 ± 0,2	30,1 ± 1,6	13,9 ± 0,31

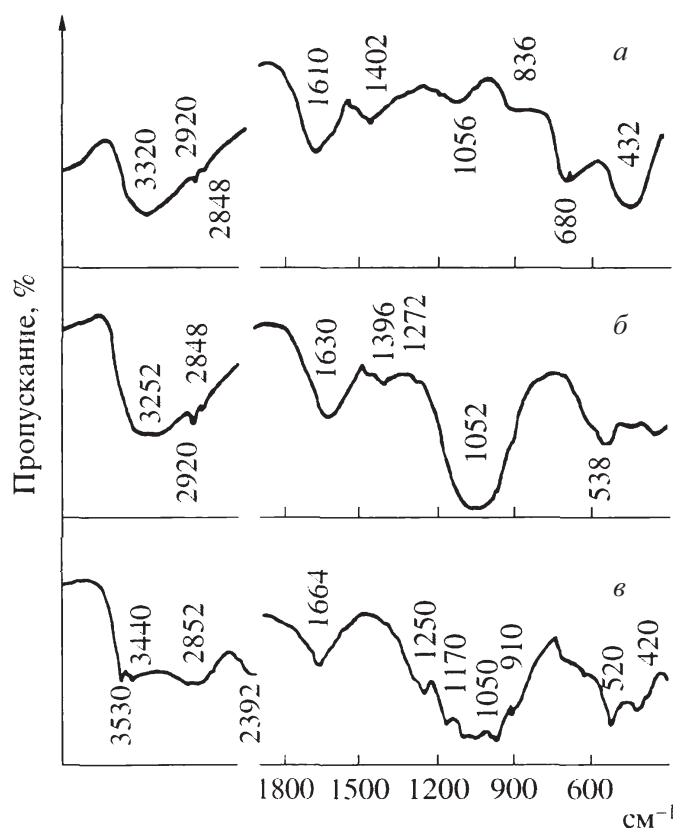


Рис. 12. ИК-спектры: а – железогуматный комплекс, б – он же, после 3-недельной обработки фосфатным раствором, в – то же, после 5-недельной обработки

которая со временем существенно трансформировалась (рис. 12).

На рис. 12 представлены ИК-спектры исходного Fe-гуматного комплекса (спектр а), а также темно-коричневого (с более высоким содержанием углерода) продукта его распада в фосфатном растворе. В структуре продукта распада после 3-х (спектр б) и 5 (спектр в) недель взаимодействия с фосфатным раствором выявлены большие различия. Наличие в спектре трехнедельного продукта интенсивной полосы поглощения при 1052 см^{-1} может свидетельствовать о присоединении фосфатных группировок (поглощению связи Р–О соответствует полоса при 538 см^{-1}) к положительно заряженным атомам С полярных связей С–О (имеющихся в спиртовых, фенольных, полисахаридных и других структурных компонентах гуминового макролиганда) с образованием новых группировок –С–О–Р, в которых эффективный положительный заряд сосредоточен уже на атоме Р [Беллами, 1963; Корбридж, 1982]. В ИК-спектре (б) трехнедельного продукта сохранились полосы поглощения, приписываемые валентным колебаниям карбонильных групп, координированных атомами металла, а также ОН-групп, которые имелись в исходном комплексе (область $3320\text{--}1402\text{ см}^{-1}$) [Беллами, 1963].

ИК-спектр 5-недельного продукта (рис. 12, в) выявил весьма сильные изменения в указанных областях,

а также в области более низких частот. Формирование дополнительных полос в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, отвечающих колебаниям группировок Р–О–С [Корбридж, 1982], может свидетельствовать о появлении органических заместителей у положительно заряженного атома Р ранее образовавшейся группировки С–О–Р. Слабое поглощение при 910 см^{-1} , приписываемое пирофосфатной (Р–О–Р) группировке [Беллами, 1963], по-видимому, указывает на присоединение к атому Р также фосфатной группы. Согласно полученным данным, переходящие в жидкую фазу органические лигандные группировки вкупе с находящимися в ней фосфатными группировками снова встраивались в структуру твердого комплекса, присоединяясь к электрофильным атомам Р модифицированного гуминового макролиганда.

Реакции у электрофильного атома Р [Хадсон, 1967; Нифантьев, 1971] всегда ведут к образованию соединений с Р=О-группой. Это соответствует наличию в ИК-спектре (в) двух полос, относимых к валентным колебаниям этой группы (свободной Р=О – при 1250 см^{-1} и Р=О, участвующей в образовании дополнительных связей, – при 1170 см^{-1}). Широкая полоса при 2392 см^{-1} свидетельствует о вовлечении Р=О-группы образовавшегося сложноэфирного фрагмента в сильную внутримолекулярную водородную связь с ОН-группой. Она же может относиться и к Р=О-группе, атом О которой координирован атомом металла [Корбридж, 1982]. Исчезновение в ИК-спектре 5-недельного продукта (рис. 12, в) полос поглощения при 1630 и 1396 см^{-1} , имевшихся в спектре 3-недельного продукта (рис. 12, б), и появление одной широкой полосы при 1664 см^{-1} , соответствует образованию внутримолекулярных (хелатных) циклов с вовлечением в них не только Р=О-групп, но и комплексов железа с С=О-лигандами [Беллами, 1963].

Полученные данные свидетельствуют о последовательной трансформации Р-модифицированного гуминового макролиганда под воздействием соединений, находящихся в жидкой фазе. В основе механизма трансформации, приводившей к образованию новых лигандных группировок с Р=О-связью, лежали реакции, происходившие у положительно заряженного атома Р с участием свободных потенциальных лигандов, присутствовавших в жидкой фазе и включавших (помимо фосфатных) отщепленные в процессе координации фосфатов металлофосфатные и органические лигандные группировки.

Внутрикомплексные металлсодержащие фрагменты с сильными водородными связями имеют циклическое строение и могут вносить существенный вклад в систему сопряжения связей в молекулах [Саввин, Кузин, 1974], что, по-видимому, нашло отражение в форме разностной спектральной кривой гуминовых кислот зафосфаченной почвы (рис. 11). Можно предположить, что увеличение интенсивности поглощения хромофоров с С=О-связями и гипсохромное расширение соответствующей полосы обусловливались прилегающей группировкой НО–Р=О (резонансной

структурой), обладающей сильно выраженной способностью к образованию как водородной связи, так и комплекса с металлом [Корбридж, 1982; Нифантьев, 1971]. Резонансный эффект, по-видимому, ответствен за изменение кислотно-основных свойств гумусовых молекул зафосфаченной почвы при увеличении длительности ее инкубации до трех лет (рис. 10, в).

Наблюдавшееся после трех лет инкубации (рис. 10, в) отщепление во фракцию фульвокислот Р- и Ме-содержащих фрагментов согласуется с возможностью образования в Р-модифицированных гумусовых молекулах группировок (Ме)НО–Р=О, собственных кислым органическим фосфатным эфирам. В соответствии с [Нифантьев, 1971], такие эфиры под воздействием минеральных кислот и солей могут претерпевать деструкцию с высвобождением фосфатных группировок. Механизм деструкции связывается с реакциями у положительно заряженного атома Р с участием анионов кислот и солей. Реакции у атома Р с участием фосфат-анионов (как показано выше) лежали также в основе деструкции фосфатированной поверхности минерала гиббсита с высвобождением в раствор пирофосфатных комплексов алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что хемосорбция фосфат-анионов на алюминий(железо)-содержащих природных сорбентах кислой почвы не ограничивается, как принято считать, координацией к положительно заряженным атомам металлов с образованием твердофазных металлофосфатных комплексов, в составе которых фосфор защищен от вовлечения в процесс миграции. Такого типа комплексы могут образовываться только на первичных сорбционных центрах, представленных нативными положительно заряженными акво(гидроксо)-комплексами металлов, и при малых фосфатных нагрузках. Эту стадию процесса хемосорбции следует рассматривать как предшествующую последующей деструкции отрицательно заряженных фосфатированных поверхностей сорбентов под воздействием находящихся в жидкой фазе фосфат-анионов и других потенциальных лигандов.

Показано, что в основе механизма деструкции фосфатированных минеральных и гумусово-минеральных сорбентов кислой почвы лежат реакции координации у положительно заряженного атома Р лигандов новообразованных анионных металлофосфатных комплексов. Такие реакции в системе с гиббситом приводили к образованию растворимых комплексов алюминия с полифосфатными лигандами. В случае гумусово-минеральных сорбентов реакции у атома Р гумусового макролиганда определяли его последовательную деструктивную трансформацию, приводившую к образованию группировок с Р=О-связями, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей и металлохелатных циклов.

Согласно полученным данным, в кислых зафосфаченных почвах могут образовываться растворимые фосфорсодержащие продукты деструктивной трансформации соединений железа и алюминия, выполняющих функцию сорбционных барьеров. Иными словами, зафосфаченные кислые почвы могут являться потенциальным источником способных к миграции соединений фосфора (комплексов алюминия и железа с фосфорсодержащими лигандами).

Автор выражает признательность Т.В. Алексеевой, Т.Н. Мякишиной, Н.В. Перфиловой, В.Е. Остроумову и П. И. Калинин за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований РАН № 4, Раздел 6.

ЛИТЕРАТУРА

- Бейлар Дж, мл., Буш Д. Общий обзор координационных соединений // Химия координационных соединений. М.: ИЛ, 1960. С. 7–86.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
- Брестед Р., Кули В. Физические методы координационной химии // Химия координационных соединений. М.: ИЛ, 1960. С. 474–525.
- Ван Везер Д. Р. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962. 688 с.
- Васильев Е. К., Кашаева Г. М., Уцаповская З. Ф. Рентгенометрический определитель минералов (Класс фосфатов). М.: Наука, 1974. 207 с.
- Винокуров И. Ю. Эволюция почвенных экосистем: Химическое загрязнение, саморегуляция, самоорганизация, устойчивость. М.: Юркнига, 2007. 320 с.
- Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1055 с.
- Кауричев И. С., Ноздрунова Е. М. Учет миграции некоторых соединений в почве с помощью лизиметрических хроматографических колонок // Почвоведение. 1960. № 12. С. 30–35.
- Кауричев И. С., Пельтцер А. С., Анисимова Т. А., Кукушкин В. К. Сорбция и изотопный обмен фосфат-ионов в оглеенной и неоглеенной дерново-подзолистой почве // Изв. ТСХА. 1989. Вып. 2. С. 55–63.
- Корбридж Д. Фосфор: (Основы химии, биохимии и технологии). М.: Мир, 1982. 680 с.
- Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1990. 432 с.
- Кудеярова А. Ю. О лигандном обмене как основном механизме адсорбции фосфат-ионов на поверхности твердых фаз почвы // Агрохимия. 1991. № 5. С. 125–137.
- Кудеярова А. Ю. Педогеохимия орто- и полифосфатов в условиях применения удобрений. М.: Наука, 1993. 240 с.

- Кудеярова А. Ю. Фосфатогенная трансформация почв. М.: Наука, 1995. 288 с.
- Кудеярова А. Ю. Использование электронной спектроскопии для выявления структурных различий гумусовых кислот целинной и пахотной серой лесной почвы // Почвоведение. 2008. № 9. С. 1079–1091.
- Кудеярова А. Ю., Кварацхелия М. З. Влияние фосфатов удобрений на растворимость соединений Ca, Mg, Mn, Zn, Al и Fe серой лесной почвы // Почвоведение. 1989. № 8. С. 26–34.
- Кудеярова А. Ю., Трубин А. И. Синтез алюмофосфорных минералов в зависимости от pH среды и содержания в ней фосфора и алюминия // Почвоведение. 1978. № 5. С. 137–141.
- Латина Л. М., Гришина И. А. Растворимость алюмоаммонийфосфатов в растворе фосфатов аммония // Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИУИФ, 1973. Вып. 221 (комплексные удобрения). С. 56–62.
- Лурье А. А. Определение фосфора в анионитах, растительных материалах и почвах с озолением при помощи хлорной кислоты // Агрохимия. 1964. № 11. С. 80–86.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.
- Несмеянов А. Н. Исследования в области органической химии. М.: Наука, 1971. С. 81–129.
- Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971. 352 с.
- Почвы Европейского Северо-Востока и их плодородие. Л.: Наука, 1989. 190 с.
- Рокицкий П. Ф. Биологическая статистика. Минск: Изд-во ВШ, 1967. 328 с.
- Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. М.: Наука, 1974. 277 с.
- Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. М.; Л.: Химия, 1966. 416 с.
- Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
- Соколова Т. А., Трофимов С. Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. М.: Университетская книга, 2009. 172 с.
- Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. 362 с.
- Шафран С. А. Динамика применения удобрений и плодородие почв // Агрохимия. 2004. N 1. С. 9–17.
- Эволюция круговорота фосфора и эвтрофирование природных вод. Л.: Наука, 1988. 205 с.
- Ainsworth C. C., Sumner M. E., Hurst V. J. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption: I. Adsorption and isotopic exchange // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1985. V. 49 (5). P. 1142–1149.
- Bolan N. S., Barrow N. J., Posner A. M. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides // J. Soil Sci. 1985. V. 36 (2). P. 187–197.
- Fontes M. P. F., Weed S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian oxisols, relationships with specific surface area and mineralogy // Geoderma. 1996. V. 72 (1–2). P. 37–51.
- Goldberg S., Sposito G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: A review // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1985. V. 16 (8). P. 801–821.
- Kudeyarova A. Yu., Kvaratskheliya M. Z. Contribution of inorganic polyphosphates to migration of elements in a grey forest soil, U.S.S.R. / Geoderma. 1984. V. 34. P. 251–259.
- Laverdiere M. The effects of phosphate additions on the charge properties of a podzolic B horizon // Can. J. Soil Sci. 1982. V. 62. P. 519–525.
- Lehr J. R., Brown E. H., Frazier A. W., Smith J. P., Thrasher R. D. Crystallographic properties of fertilizer compounds. Muscle Shoals (Alabama): National Fertilizer Development Center, 1967. 166 pp.
- Linquist B. A., Singleton P. W., Yost R. S., Cassman K. G. Aggregate size effects on the sorption and release of phosphorus in an Ultisol // Soil Sci. Soc. Am. J. 1997. V. 61. P. 160–166.
- Mott C. J. B. Anion and ligand exchange // The chemistry of soil processes. Chichester-N. Y.: Wiley a. Sons, 1981. P. 179–219.
- Murphy J., Riley J. P. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters // Anal. Chim. Acta. 1962. V. 27. P. 31–36.
- Nanzyo M. Diffuse reflectance infrared spectra of phosphate sorbed on alumina gel // J. Soil Sci. 1984. V. 35 (1). P. 63–69.
- Okazaki M., Sakaidani K., Saigusa T., Sakaida N. Ligand exchange of oxyanions on synthetic hydrated oxides of iron and aluminum // Soil Sci. Plant Nutr. 1989. V. 35 (3). P. 337–346.
- Pierzynski G. M. The chemistry and mineralogy of phosphorus in excessively fertilized soils // Critical Reviews in Environmental Control. 1991. V. 21 (3, 4). P. 265–295.
- Ryden J. C., Syers J. K., McLaughlin J. R. Effects of ionic strength on chemisorption and potential-determining sorption of phosphate by soils // J. Soil Sci. 1977a. V. 28 (1). P. 62–71.
- Ryden J. C., McLaughlin J. R., Syers J. K. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel // J. Soil Sci. 1977b. V. 28 (1). P. 72–92.
- Stumm W., Kummert R., Sigg L. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces // Croat. Chem. Acta. 1980. V. 53. P. 291–312.
- Riemsdijk W.H., Lyklema J. Reaction of phosphate with gibbsite (Al(OH)₃) beyond the adsorption maximum // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76 (1). P. 55–66.
- Veith J. A., Sposito G. Reactions of aluminosilicates, aluminum hydrous oxides, and aluminum oxide with o-phosphate: The formation of x-ray amorphous analogs of variscite and montebasite // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1977. V. 41 (5). P. 870–876.
- Villapando R. R., Graetz D. A. Phosphorus sorption and desorption properties of the spodic horizon from selected Florida Spodosols // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. V. 65. P. 331–339.
- Zhang M. K., He Z. L., Calvert D. V., Stoffella P. J. Colloidal iron oxide transport in sandy soil induced by excessive phosphorus application // Soil Sci. 2003. V. 168 (9). P. 617–626.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ю.Г. Гатинский, Д.В. Рундквист, Г.Л. Власова, Т.В. Прохорова</i> СЕЙСМО-ГЕОДИНАМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ГЛАВНЕЙШИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ РОССИИ И БЛИЖНЕГО ЗАРУБЕЖЬЯ	13
<i>В.И. Осипов, Н.И. Фролова, С.П. Суцев, В.И. Ларионов</i> ОЦЕНКА СЕЙСМИЧЕСКОГО И ПРИРОДНОГО РИСКА ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ И ТЕРРИТОРИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	28
<i>В.И. Величкин, Б.П. Власов, М.В. Шумилин</i> ОСНОВНЫЕ ПРОМЫШЛЕННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЫВШЕГО СССР И РОССИИ	49
<i>С.А. Дмитриев, В.И. Величкин, Б.И. Омеляненко</i> ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ НИЗКОГО И СРЕДНЕГО УРОВНЕЙ РАДИОАКТИВНОСТИ	64
<i>В.И. Величкин, В.И. Мальковский, Н.Н. Тарасов, Ю.П. Диков</i> АНАЛИЗ УСЛОВИЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ В РАЙОНЕ ОЗЕРА КАРАЧАЙ (ЧЕЛЯБИНСКАЯ ОБЛАСТЬ)	77
<i>Б.И. Омеляненко, В.И. Величкин, С.В. Юдинцев</i> ПОВЕДЕНИЕ АКТИНИДОВ В УСЛОВИЯХ ДОЛГОСРОЧНОГО ХРАНЕНИЯ И ЗАХОРОНЕНИЯ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА	86
<i>С.В. Юдинцев, Б.И. Омеляненко</i> ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИЗОЛЯЦИИ ТЕХНЕЦИЯ	99
<i>И.Н. Солодов, А.К. Лисицин</i> ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫЕ ЭКЗОГЕННЫЕ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНА: ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ И МЕТАЛЛЫ, ИЗВЛЕКАЕМЫЕ СЕРНОКИСЛОТНЫМ ПОДЗЕМНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ	109
<i>В.А. Петров, В.В. Полуэктов, Р.М. Насимов, А.А. Бурмистров, С.И. Щукин, Й. Хаммер</i> ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА УРАНОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ В ГРАНИТАХ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ОЯТ	124
<i>В.М. Котляков, Л.Н. Васильев, М.Ю. Москалевский</i> БАЛАНС МАССЫ АНТАРКТИЧЕСКОГО ЛЕДНИКОВОГО ПОКРОВА	139

<i>Ю.Я. Мачерет, А.Ф. Глазовский, И.И. Лаврентьев</i> ВОДА В ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕПЛЫХ ЛЕДНИКАХ	152
<i>В.Н. Михаленко, С.С. Кутузов, О.В. Нагорнов, С.А. Тюфлин, И.И. Лаврентьев, С.А. Марченко, В.И. Окопный</i> СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ФИРНОВО-ЛЕДЯНОЙ ТОЛЩИ НА ЗАПАДНОМ ПЛАТО ЭЛЬБРУСА	180
<i>Ю.П. Масуренков, А.Л. Собисевич</i> ЭЛЬБРУССКОЕ ОЛЕДЕНЕНИЕ – ИНДИКАТОР ГЕОТЕРМИЧЕСКОГО И ФЛЮИДНОГО СОСТОЯНИЯ ВУЛКАНА	189
<i>А.Н. Хименков, Г.З. Перльштейн, Д.О. Сергеев, А.Н. Власов, В.П. Мерзляков, Ю.В. Халилова</i> ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ РИСКА ОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИОЛИТОЗОНЕ	205
<i>Е.В. Коротеева, Е.И. Вейсберг, Н.Б. Куянцева, С.А. Лесина</i> ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ДИНАМИКУ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ВОСТОЧНЫХ ПРЕДГОРИЙ ЮЖНОГО УРАЛА	213
<i>А.Ю. Кудеярова</i> ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ ПРИ ЗАФОСФАЧИВАНИИ КИСЛЫХ ПОЧВ	223
<i>И.В. Галицкая, И.А. Позднякова, Л.С. Томс</i> МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДИКА ПРОГНОЗА И УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОПРИРОДНЫМ ГЕОХИМИЧЕСКИМ РИСКОМ НА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ	239
<i>Л.С. Кучмент, А.Н. Гельфан</i> СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЕРОЯТНОСТНЫХ И ДЕТЕРМИНИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ МАСШТАБОВ И РИСКА КАТАСТРОФИЧЕСКИХ НАВОДНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТОКА	252
<i>В.В. Адушкин, П.П. Фирстов</i> ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЛОЗИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ИЗВЕРЖЕНИЙ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В ВОЛНОВЫХ ВОЗМУЩЕНИЯХ В АТМОСФЕРЕ	264
<i>А.Ю. Озеров</i> МЕХАНИЗМ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ФОНТАНИРОВАНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ ВУЛКАНОВ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ИССЛЕДОВАНИЯМ И ПРИРОДНЫМ НАБЛЮДЕНИЯМ)	279
<i>О.В. Руденко, А.Л. Собисевич, Л.Е. Собисевич</i> О ФИЗИКЕ АКУСТИЧЕСКИХ НЕЛИНЕЙНОСТЕЙ И МЕДЛЕННЫХ ВОЛНАХ В ГРАНУЛИРОВАННОЙ ФЛЮИДОНАСЫЩЕННОЙ СРЕДЕ	299
<i>В.Н. Николаевский</i> ОЧАГ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ – СОБЫТИЯ И ПРЕДВЕСТНИКИ УДАРА	316
<i>Б.В. Левин, Г.В. Шевченко, В.М. Кайстренко, Т.Н. Ивельская, Т.К. Пинегина, Н.Г. Разжигаева</i> ПРОБЛЕМА ЦУНАМИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ (ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ АСПЕКТ)	332
<i>В.А. Семенов, И.И. Мохов, М. Латиф</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В РЕГИОНАХ СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ ЗА ПОСЛЕДНИЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ	355

Ю.Н. Авсюк, А.Л. Собисевич

ПРИЛИВНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ ЗЕМЛЯ – ЛУНА – СОЛНЦЕ И ГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЗЕМЛИ	373
--	-----

В.Ч. Хон, И.И. Мохов

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГИДРОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА К ИЗМЕНЕНИЮ ОРБИТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ АНТРОПОГЕННЫХ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ	392
---	-----

*В.М. Григорьев, Л.В. Ермакова, А.В. Мордвинов, Ю.А. Наговицын, А.Г. Тлатов,
В.Г. Иванов, Е.В. Милецкий, Е.Ю. Наговицына, А.И. Хлыстова, С.А. Язев*

ВОЗНИКНОВЕНИЕ АКТИВНЫХ ОБЛАСТЕЙ НА СОЛНЦЕ, ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО ГЛОБАЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ В 11-ЛЕТНЕМ ЦИКЛЕ И НА ДЛИТЕЛЬНОЙ ШКАЛЕ ВРЕМЕНИ	399
---	-----

С.И. Сороко, В.П. Рожков, Е.Г. Сергеева, С.С. Бекшаев, С.С.Андреева, И.В.Николаев

ОСОБЕННОСТИ МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ ЦЕНТРАЛЬНОЙ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ И ГЕМОДИНАМИКИ МОЗГА У ДЕТЕЙ И ПОДРОСТКОВ В УСЛОВИЯХ ЕВРОПЕЙСКОГО И ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО СЕВЕРА	413
---	-----

Научное издание

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И КАТАСТРОФЫ

В 2 томах

Том 2

ГЕОЛОГИЯ УРАНА, ГЕОЭКОЛОГИЯ, ГЛЯЦИОЛОГИЯ

*Печатается по решению Научного совета Программы
фундаментальных исследований президиума РАН № 4*

Ответственный составитель д.ф.-м.н. *Собисевич Алексей Леонидович*

Технический редактор *В.И. Горбенко*
Компьютерная верстка *К.А. Мордвинцев*
Корректор *С.Б. Сулова*

Подписано в печать 05.09.11. Формат 60×90/8
Гарнитура Таймс. Бумага мелованная. Печать офсетная
Усл. печ. л. 54. Тираж 200 экз.

ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН
123995 ГСП-5, Д-242, Москва, ул. Б. Грузинская, 10

Отпечатано в типографии издательства «ПРОБЕЛ 2000»
109544 Москва, ул. Рабочая, 91