

УДК 556. 314

## СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ПОЧВАХ РАЗЛИЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ ЮЖНОЙ ТАЙГИ ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ БАССЕЙНА р. МЕЖИ<sup>1</sup>

© 2012 г. И. И. Толпешта

Московский государственный университет

119991 Москва ГСП 1, Ленинские горы

Поступила в редакцию 24.04.2010 г.

Изучены закономерности распределения некоторых соединений Al в поверхностных водах различных экосистем южной тайги. Показано, что основной источник Al в поверхностных водах обеих экосистем — верхние органогенные и минеральные горизонты почв в пределах 40–50 см легкосуглинистого наноса, подстилаемого моренным суглинком. Концентрация Al в поверхностных водах на 1–2 порядка превышает таковую в воде родника. В экосистемах с преимущественным распространением торфянисто-подзолисто-глееватых почв выносятся больше Al по сравнению с экосистемами с преобладанием подзолистых почв. В ручьях экосистем с торфянисто-подзолисто-глееватыми почвами Al присутствует как в составе алюмоорганических соединений, так и в виде мономерных аквагидроксикомплексов. В ручьях, дренирующих территорию с преобладанием подзолистых почв, практически весь Al находится в комплексах с органическим веществом. Выявлена сезонная динамика концентрации Al и дан прогноз увеличения концентрации токсичных соединений в поверхностных водах при антропогенном подкислении.

*Ключевые слова:* алюмоорганические комплексы, аквагидроксикомплексы Al, поверхностные воды.

Хорошо известно, что в таежных ландшафтах, как правило, в кислых или слабокислых условиях Al обладает определенной миграционной способностью [7]. Al мобилизуется как из минеральных, так и из органогенных горизонтов лесных почв [8, 10, 22–26, 40, 47, 49]. О масштабах выноса Al в пределах различных экосистем можно судить по его концентрации в ручьях. В целом, несмотря на локальные геохимические барьеры, концентрация Al в ручьях, дренирующих определенные территории, связана со свойствами почв и (или) грунтов, расположенных в пределах этих территорий [20, 32, 33, 39, 42]. К прямым факторам (по О.А. Алекину [1]), контролирующим миграцию Al и его концентрацию в ручьях, относятся: pH, содержание и состав органического вещества (ОВ) в твердой и в жидкой фазах, степень насыщенности Al водорастворимого ОВ. К косвенным факторам, определяющим концентрацию алюминия в ручьях и малых реках, можно отнести видовой состав растительности на территории водосборного бассейна, рельеф, водный режим, гидрологические и гидродинамические условия, антропогенное воздействие. Значение pH определяет возможность растворения—осаждения неорганических соединений Al, образование и существование устойчивых в растворе алюмоорганических ком-

плексов [19, 36, 45, 46]. Комплексы Al с гумусовыми кислотами в определенном диапазоне pH осаждаются из растворов при мольных отношениях  $Al/C > 0.03–0.06$  по данным [6, 37].

Концентрация Al в ручьях меняется при смешивании воды притоков с разным химическим составом [42], во время половодья [33], при больших сбросах воды во время сильных дождей [18, 38]. Сезонное варьирование концентрации Al в ручьях зависит от того, какие его концентрации в почвенных растворах были до начала интенсивной промывки дождевыми или тальными водами [3], и от количества промывной воды (гидрологическая обстановка). Различное сочетание этих факторов может привести как к концентрированию, так и к разбавлению воды ручьев в отношении Al.

В естественных условиях таежных экосистем в почвенных растворах, лизиметрических водах и водах латерального внутрипочвенного стока с pH от 4 до 7 Al на 60–100% связан в комплексы с органическими лигандами [4, 12, 15, 46] и в их составе попадает в ручьи. При более низких pH основная форма миграции Al в ручьи — аква- и аквагидроксикомплексы Al, сульфаты, нитраты и фториды Al — зависит от местных условий на территории водосборного бассейна [20, 40].

При антропогенном воздействии концентрация и состав соединений Al в ручьях изменяются. Пока-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-04-00159а).

зано, что в первые годы после вырубки леса интенсифицируется процесс нитрификации, что приводит к подкислению почвенных растворов и поверхностных вод, увеличению концентрации общего Al в них и возрастанию доли мономерного неорганического Al [42, 44]. Описанные закономерности не были выявлены при длительных наблюдениях [43].

Аналогичные последствия изменения концентрации и фракционного состава соединений Al в ручьях наблюдаются при воздействии кислых осадков [5, 27, 41].

Согласно Х. Свердрупу с соавторами (цитируется по [5]) при расчете критических нагрузок предельно допустимые значения концентрации общего Al в поверхностных водах составляют 0.08 мг/л (0.003 ммоль/л), а мольных отношений Ca/Al < 5. Для растворов из верхнего 50-см слоя лесных почв мольные отношения Ca/Al или (Ca + Mg + K)/Al < 1 считают токсичными для растений (цитируется по [29, 35]). Согласно литературным данным токсичные эффекты для различных представителей бентоса наблюдаются при концентрациях мономерного неорганического Al от 0.1 до 0.3 мг/л (0.004–0.011 ммоль/л) [34]. Эксперименты показали, что концентрация мономерного неорганического Al  $0.225 \pm 0.025$  мг/л (0.008–0.001 ммоль/л) токсична для форели *Salvelinus fontinalis* в период экспозиции не менее 2 сут [21].

Приведенные в обзоре литературы сведения о динамике концентрации Al в ручьях и малых реках относятся в основном к территориям Скандинавских стран, Кольского п-ова, Великобритании, Северной Америки, Японии и Китая, в наибольшей степени подверженным антропогенному воздействию (вырубки, кислотные выпадения).

В настоящей работе излагаются результаты исследования состава вод ручьев в различных экосистемах южной тайги на территории Нелидовского района Тверской обл. в пределах Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника (ЦЛГПБЗ). За пределами заповедника в настоящее время осуществляется интенсивная вырубка леса. На основании анализа цитируемой выше литературы можно ожидать, что такое воздействие вызовет подкисление ручьев и увеличение в них концентрации Al. В связи с этим необходимо иметь сведения о закономерностях распределения и природных флюктуациях концентрации этого элемента в поверхностных водах ненарушенных экосистем. Полученные результаты дают возможность оценить масштабы выноса Al в процессе подзолообразования в почвах разных экосистем.

Цель настоящей работы – оценить концентрации и выявить закономерности миграции Al в составе различных соединений в ручьях и в реке, дренирующих территории, на которых расположены контрастные по составу растительности, водному режиму и почвенному покрову экосистемы.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили в пределах подзоны южной тайги на площади ~12 км<sup>2</sup> в водосборном бассейне р. Межи, верховье которой расположено на территории ЦЛГПБЗ. Р. Межа относится к бассейну р. Западной Двины. Почвообразующие породы на исследованной территории представлены пылеватыми покровными суглинками мощностью 40–50 см, которые подстилаются суглинистыми, часто карбонатными моренными или песчаными водно-ледниковыми отложениями [9]. Более тяжелая по гранулометрическому составу по сравнению с покровным пылеватым суглинком морена в большинстве случаев является водоупором, что способствует интенсивному латеральному внутрипочвенному стоку.

В пределах плоских водораздельных территорий с затрудненным дренажем распространены торфянисто-подзолисто-глееватые почвы (ТПГ) с ельниками чернично-сфагновыми в напочвенном покрове. На хорошо дренируемых слабонаклонных участках развиваются подзолистые почвы (П), на которых произрастает смешанный лес.

Объектами исследования были воды поверхностные, болотные и из р. Межи. Для оценки выноса Al в поверхностные воды из различных экосистем точки отбора проб были приурочены к территориям, одна из которых расположена в пределах плоских водораздельных территорий с затрудненным дренажем и преимущественным распространением ТПГ почв, вторая – на хорошо дренируемых слабонаклонных участках с П почвами. Образцы вод отбирали в 2005 и 2006 гг. во второй половине июля, в 2007 г. – ежемесячно с апреля по октябрь во второй половине каждого календарного месяца. На рис. 1 изображены места отбора проб, а в табл. 1 дана их характеристика.

Верхняя часть профиля ТПГ почвы в целом характеризуется более низкими величинами pH и более высоким содержанием  $C_{орг.}$ , по сравнению с подзолистой почвой [14].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы вод фильтровались через мембранные гидрофильные фильтры на фторопластовой основе МФФК-3Г с размером пор 0.45 и 0.15 мкм. Фильтрацию проводили в день отбора воды. В водах измеряли величину pH, удельную электропроводность (УЭП), определяли содержание органического углерода ( $C_{воб}$ ) методом Тюрина [2]. Элементный состав определяли методом ИСР-MS в исходных и подкисленных концентрированной HNO<sub>3</sub> до pH 1 образцах. В результате фракционирования согласно схеме Дрисколла [31] выделили две группы соединений Al

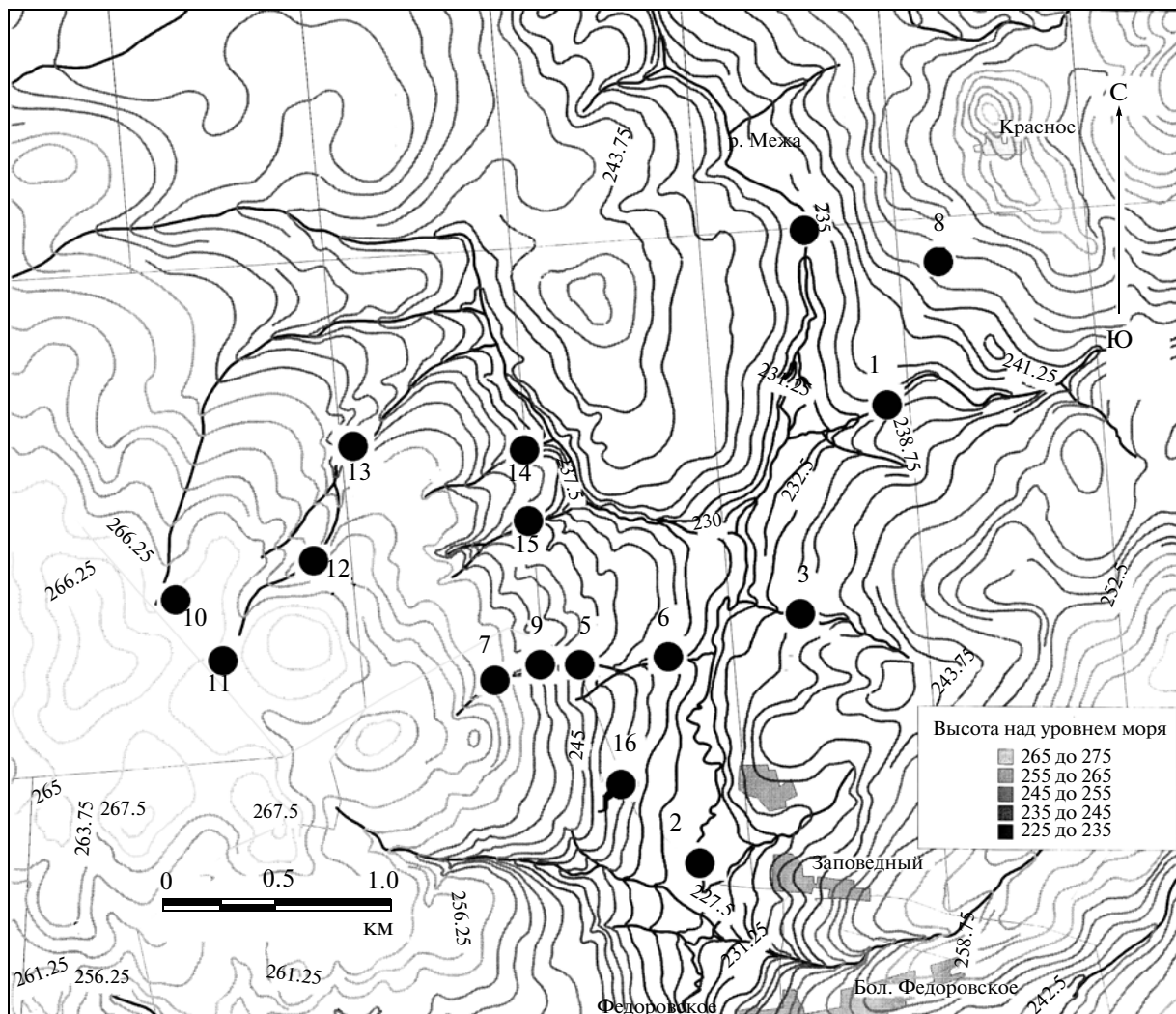


Рис. 1. Карта-схема мест отбора проб. 1–16 – точки отбора проб.

$Al_{\text{общ}}$  – общее содержание Al в растворе (определено в растворе, подкисленном до pH 1 концентрированной  $HNO_3$ );

$Al_{\text{КК}}$ , ГК, ФК – Al в составе коллоидных и тонкокристаллических соединений, а также в составе наиболее прочных комплексов с гуминовыми и фульвокислотами (рассчитан по разности концентраций Al в подкисленном и в неподкисленном растворах).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Концентрации  $Al_{\text{общ}}$  в исследованных водах в целом соответствуют концентрациям этого элемента, свойственным лесным экосистемам (рис. 2). Данные для рис. 2 взяты из работ [8, 12, 18, 27, 30, 38–40, 42], которые относятся как к естественным, так и антропогенно измененным территориям.

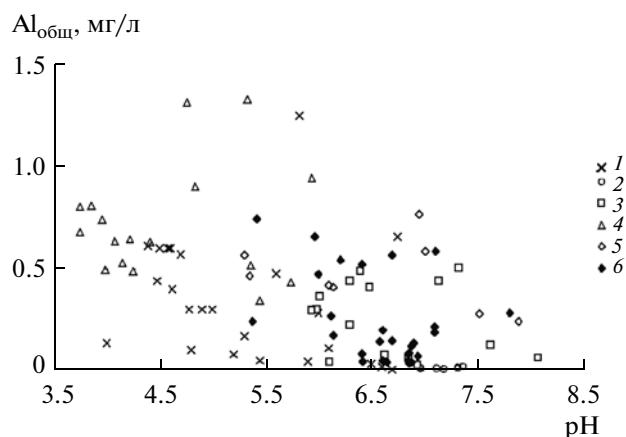


Рис. 2. Концентрация  $Al_{\text{общ}}$  в поверхностных водах и в роднике в таежных экосистемах. 1 – литературные данные (пояснения в тексте), 2 – родник, 3 – река, 4 – ручьи в экосистемах с ТПГ почвами, 5 и 6 – ручьи в экосистемах с П почвами на левом и правом берегах реки соответственно.

**Таблица 1.** Описание мест отбора образцов

Характеристика места отбора образца	Точки отбора образца
Р. Межа	2, 4
Ручьи и временный водоток на левом берегу р. Межи (территория с преимущественным распространением П почв)	1, 3, 8
Ручьи на правом берегу р. Межи (территория с преимущественным распространением П почв); точка 9 в пределах распространения карстовых явлений	5–7, 9, 14, 15
Ручьи на правом берегу р. Межи (территория с преимущественным распространением ТПГ почв)	10, 12, 13
Верховое болото	11
Родник	16

Поверхностные воды различных экосистем в пределах изученной территории ЦЛГПБЗ характеризуются различными значениями рН и концентрациями  $Al_{общ}$ .

*Закономерности распределения  $Al_{общ}$ ,  $C_{вов}$ , величины рН и УЭП в поверхностных водах различных экосистем*

Пробы, отобранные в разные годы и сезоны наблюдений, для каждого описанного в табл. 1 места отбора были объединены в одну выборку. В результате статистической обработки данных выявлено, что наиболее высокие концентрации  $Al_{общ}$  встречаются в ручьях, дренирующих территорию с преимущественным распространением ТПГ почв и еловым лесом в напочвенном покрове (рис. 3а). На территории с преимущественным распространением П почв и смешанным типом леса концентрация  $Al_{общ}$  в ручьях и во временном водотоке ниже, чем в ручьях в еловом лесу, и варьирует от 0.009 до 0.028 и от 0.001 до 0.028 ммоль/л на левом и правом берегах р. Межи соответственно. В реке в целом концентрация  $Al_{общ}$  значительно меньше, чем в ручьях, дренирующих территории с преимущественным распространением ТПГ почв, и она сопоставима с концентрацией в ручьях в смешанном лесу. Минимальные концентрации  $Al_{общ}$  характерны для вод из родника и близки к пределу обнаружения.

В целом, описанные во всех водах концентрации  $Al_{общ}$  закономерно уменьшаются с ростом рН (рис. 2).

Ручьи, дренирующие территорию с преобладанием ТПГ почв, характеризуются более низкими значениями рН по сравнению с ручьями на территории экосистемы с преобладанием П почв. Значения рН воды из родника близки к нейтральному значению. В реке, в которую впадают ручьи не толь-

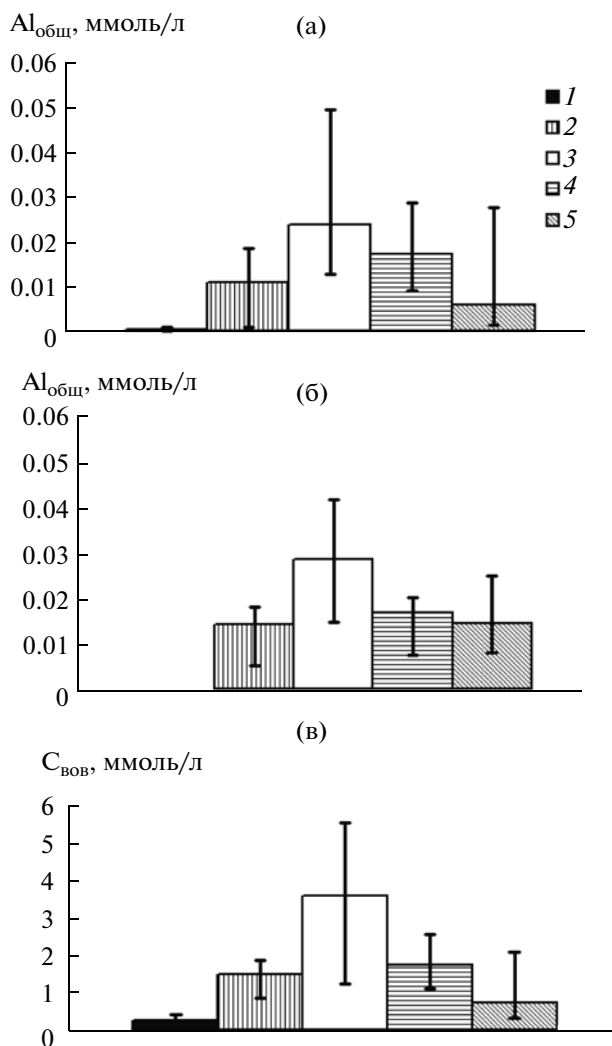
ко с двух описываемых экосистем, значения рН в целом выше, чем в ручьях на территории, занятой ТПГ почвами.

Фильтрация через мембранный фильтр с размером пор <0.15 мкм не привело к существенным изменениям концентрации  $Al_{общ}$  для всех изученных образцов (рис. 3б). Следовательно, можно заключить, что практически весь  $Al$  в изученных водах на момент исследования содержался во фракции <0.15 мкм.

Распределение концентрации  $C_{вов}$  (рис. 3в) практически повторяет распределение концентрации  $Al_{общ}$  (рис. 3а, б). Наиболее высокие концентрации органического  $C$  наблюдаются в ручьях, дренирующих территории с преимущественным распространением ТПГ почв.

В работе [28] отмечается, что концентрация  $C_{вов}$  и ее флуктуации в ручьях зависят от запасов  $C_{вов}$  в почвах, степени покрытия дренируемой территории торфяниками, а строгая взаимосвязь между свойствами территорий и концентрацией  $C_{вов}$  в ручьях наблюдается при рассмотрении небольших площадей. По данным [16] запасы  $C_{вов}$  в подстилке и в 150-см слое ТПГ почв превышают таковые в П почвах. Это может быть основной причиной повышенного содержания  $C_{вов}$  в ручьях на территории с преимущественным распространением ТПГ почв по сравнению с ручьями, дренирующими П почвы. Аналогичным образом объясняется повышенное содержание  $C_{вов}$  в ручьях в пределах экосистемы с П почвами на левом берегу реки по сравнению с ручьями в аналогичных экосистемах на правом берегу реки. По наблюдениям автора, площадь заболоченных территорий в верховьях изученных ручьев на левом берегу р. Межи несколько больше по сравнению с территориями в верховьях ручьев на правом берегу.

Наиболее высокие величины УЭП (0.23–0.26 дСм/м) из всех изученных вод наблюдаются в воде из родника. Химический состав воды в роднике характеризует химический состав грунтовых вод в пределах карбонатной морены (воды сильно минерализованы по сравнению с поверхностными водами). Наиболее низкие значения УЭП свойственны ручьям, дренирующим территорию с преимущественным распространением ТПГ почв, и составляют <0.01–0.05 дСм/м. Ручьи в пределах экосистем с преимущественным распространением П почв минерализованы сильнее по сравнению с экосистемами с ТПГ почвами, а величины УЭП в них варьируют от 0.01 до 0.09 дСм/м. Наибольший разброс значений УЭП наблюдается в реке (0.02–0.15 дСм/м), что объясняется большей площадью водосборного бассейна реки по сравнению с ручьями.

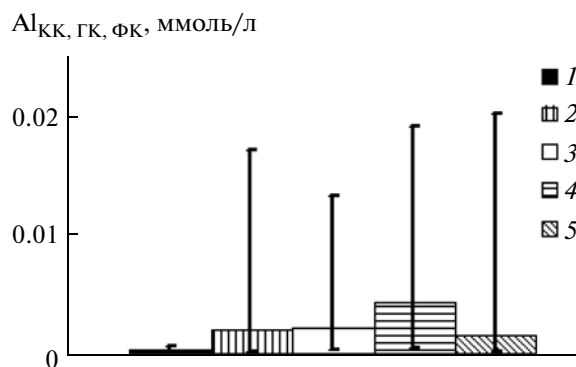


**Рис. 3.** Содержание (медианное значение, минимум, максимум)  $Al_{общ}$  во фракциях  $<0.45$  мкм (а) и  $<0.15$  мкм (б) и  $C_{вов}$  во фракции  $<0.45$  мкм (в) во все годы и сезоны наблюдений. Здесь и на рис. 4 1 – родник, 2 – река, 3 – ручьи в экосистемах с ТПГ почвами, 4 и 5 – с П почвами на левом и правом берегах реки соответственно.

#### Закономерности распределения $Al_{КК, ГК, ФК}$

Разброс значений концентрации фракции  $Al_{КК, ГК, ФК}$  оказался очень большим (рис. 4). Это объясняется тем, что концентрация  $Al_{КК, ГК, ФК}$  получена расчетным путем и близка к пределу обнаружения.

Несмотря на большой разброс концентраций  $Al_{КК, ГК, ФК}$ , можно выявить тенденцию к увеличению концентрации этих соединений  $Al$  в ручьях, дренирующих экосистемы с преимущественным распространением П почв. Минимальные концентрации  $Al_{КК, ГК, ФК}$  наблюдаются в ручьях в экосистемах с ТПГ почвами. Воды реки по этому показателю занимают промежуточное положение между



**Рис. 4.** Содержание (медианное значение, минимум, максимум)  $Al_{КК, ГК, ФК}$  во фракциях  $<0.45$  мкм во все годы и сезоны наблюдений.

ручьями, протекающими в экосистемах с П и с ТПГ почвами. В роднике концентрации  $Al_{КК, ГК, ФК}$  близки к нулю или ниже предела обнаружения. Доля этих соединений в  $Al_{общ}$  убывает в ряду: экосистема с П почвами (правый берег реки) > река  $\geq$  экосистема с П почвами (левый берег реки) > экосистема с ТПГ почвами и составляет 8–98, 0–91, 6–74 и 3–38% соответственно.

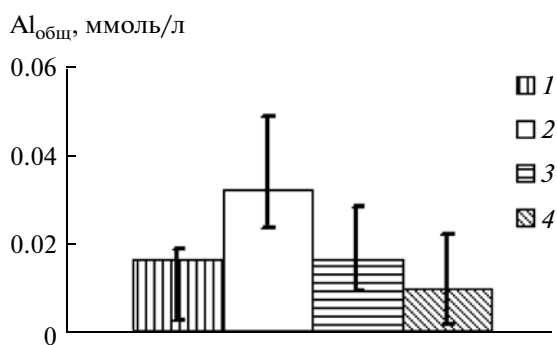
#### Варьирование концентрации $Al_{общ}$ по годам наблюдений

Разброс значений концентраций  $Al_{общ}$  в ручьях в июле с 2005 по 2007 г. (рис. 5) оказался несколько меньше, чем разброс значений в общей выборке (рис. 3а). Общие тенденции распределения концентраций  $Al_{общ}$  в пределах исследованных участков оказались одинаковыми в июле в разные годы наблюдений и в общей выборке (по всем годам и сезонам наблюдений). В ручьях в пределах экосистемы с ТПГ почвами концентрация  $Al_{общ}$  выше по сравнению с концентрацией этого элемента в ручьях на территории с преимущественным распространением П почв. Концентрация  $Al_{общ}$  в роднике ниже предела обнаружения.

#### Варьирование концентрации $Al_{общ}$ по сезонам 2007 г.

Максимумы концентрации  $Al_{общ}$  в ручьях на территории с преимущественным распространением ТПГ почв наблюдались в июне–июле и в октябре (менее выраженный максимум) (табл. 2).

В ручьях в пределах экосистем с П почвами максимальные концентрации  $Al_{общ}$  наблюдались в мае и октябре. Такое распределение максимумов концентраций  $Al_{общ}$  в течение года можно объяснить особенностями распределения поверхностного и внутрипочвенного стока в П и в ТПГ почвах. Наиболее благоприятные условия для дренажа и бокового стока в П почвах способствуют быстрому вы-



**Рис. 5.** Содержание (медианное значение, минимум, максимум)  $Al_{общ}$  в июле 2005–2007 гг. 1 – река, 2 – ручьи в экосистемах с ТПГ почвами, 3 и 4 – с П почвами на левом и правом берегах реки соответственно.

носу Al в ручьи во время и сразу же после таяния снега в апреле и в мае. В ручьях на территории экосистем с ТПГ почвами, имеющими затрудненные условия для дренажа и поверхностного стока, максимум концентрации  $Al_{общ}$  приходится на июнь–июль, он сдвинут во времени на 1–2 мес. по сравнению с ручьями, дренирующими П почвы.

Максимальные концентрации  $Al_{общ}$  в р. Меже наблюдаются в апреле–мае. Можно заключить, что в пределах изученной территории максимальные концентрации  $Al_{общ}$  в р. Меже определяются концентрациями в ручьях из П почвы. При сбросе в реку воды из ручьев, дренирующих ТПГ почвы, в июне–июле происходит разбавление этих концентраций в объеме воды в реке. Возникновение второго (осеннего) максимума концентрации  $Al_{общ}$  можно объяснить интенсивным выносом Al из почв в период осенних дождей. Осенние максимумы более отчетливо выражены в ручьях в экосистемах с П почвами по сравнению с ручьями, дренирующими ТПГ почвы, что также объясняется особенностями дренажа в исследованных экосистемах.

#### *Распределение концентрации $Al_{общ}$ в пределах одного ручья*

В табл. 3 представлены данные для ручья в пределах экосистем с преимущественным распространением П почв. Наиболее высокие концентрации

**Таблица 2.** Максимальные концентрации  $Al_{общ}$ , ммоль/л, в ручьях и в р. Меже по данным ежемесячных наблюдений в 2007 г.

Точки отбора	Апрель	Май	Июнь–июль	Октябрь
2 (р. Межа)	0.011	0.011		0.008
12, 13			0.027–0.049	0.025–0.033
5, 14, 15		0.009–0.017		0.002–0.007

$Al_{общ}$  наблюдаются в верховьях ручья (точка отбора 7). Эти же образцы характеризуются самыми низкими значениями pH и УЭП, что объясняется влиянием заболоченных участков на состав воды в верховьях ручья. Следующая вниз по течению ручья точка отбора (точка 9) расположена в пределах распространения карстовых воронок. В точке 9 наблюдаются максимальные значения pH и УЭП (особенно летом) и минимальные концентрации  $Al_{общ}$ . В июле 2006 и 2007 гг. значения pH, УЭП и концентрация  $Al_{общ}$  в точке 9 составили 7.11, 0.1 дСм/м, 0.022 ммоль/л и 7.81, 0.2 дСм/м, 0.011 ммоль/л соответственно, что связано с неглубоким залеганием карбонатного материала.

Весной, в мае 2005 г., когда ручьи были полноводными, влияние карбонатных пород сказалось в меньшей степени в результате эффекта разбавления.

При продвижении вниз по ручью значения pH и УЭП в целом увеличиваются из-за дополнительного привнеса  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и изменения состава воды при увеличении площади водосборного бассейна. Повышение pH вызывает снижение концентрации  $Al_{общ}$  вниз по течению водотока. В июле концентрация  $Al_{общ}$  в ручье в целом меньше, а pH, УЭП – выше по сравнению с маем, что объясняется особенностями дренажа П почв. Увеличение значения pH до 7.1 может привести к частичному осаждению Al из раствора. В донных отложениях этого ручья в разные годы наблюдений вблизи точки 9 содержалось 88.91–165.73 ммоль/кг Al, извлекаемого вытяжкой Тамма, и 68.48–109.40 ммоль/кг Al, извлекаемого пирофосфатом К, что сопоставимо с аналогичными величинами в горизонте их максимального содержания в П почвах или несколько превышает их [14].

#### *Корреляционные зависимости между компонентами исследованных вод*

Выявлена значимая отрицательная корреляция между значениями pH и  $C_{вов}$  в ручьях, протекающих в экосистемах с ТПГ почвами (табл. 4). Такая корреляция отсутствует в ручьях, дренирующих территории с преобладанием П почв. Можно предполагать, что в ручьях на территории с ТПГ почвами значение pH определяется содержанием и составом органических кислот. Высокая положительная корреляция обнаружена между концентрациями  $Al_{общ}$  и  $C_{вов}$  во всех исследованных районах. Эта корреляция наиболее ярко проявляется в ручьях, дренирующих П почвы на правом берегу р. Межи. Можно заключить, что в изученных поверхностных водах значительная доля Al (особенно в экосистеме с П почвами) связана в комплексы с ОВ.

Значимая положительная корреляция между концентрациями  $Al_{КК}$ , ГК, ФК и  $C_{вов}$  выявлена только для ручьев, дренирующих П почвы на правом берегу. В ручьях обеих экосистем наблюдается положитель-

**Таблица 3.** Концентрация  $Al_{\text{общ}}$  и величины рН и УЭП в ручье, протекающем в экосистеме с преобладанием П почв и смешанным лесом в напочвенном покрове (прочерк – ручей пересох; в скобках –  $t$ , °С)

Точки отбора	УЭП, дСм/м	рН	$Al_{\text{общ}}$ , ммоль/л	УЭП, дСм/м	рН	$Al_{\text{общ}}$ , ммоль/л
	Май 2005 г.			Июль 2005 г.		
7	0.01 (19.0)	5.42	0.028	0.07 (21.0)	6.7	0.021
9	0.03 (19.0)	6.41	0.019	–	–	–
5	0.02 (19.0)	5.97	0.024	0.13 (20.05)	7.1	0.008
6	0.03 (19.0)	6.21	0.020	0.12 (20.05)	7.1	0.007

**Таблица 4.** Матрица парных коэффициентов корреляции  $r$  между компонентами воды в ручьях (здесь и в табл. 5 жирный шрифт – положительные  $r$ , значимые при  $P > 0.95$ )

Показатели	рН	Si	Ca	Mn	Fe	$Al_{\text{общ}}$	$C_{\text{вов}}$	Mg
Ручьи, дренирующие территорию с преобладанием ТПГ почв ( $n = 17$ )								
рН	1.00							
Si	0.47	1.00						
Ca	0.28	0.48	1.00					
Mn	0.34	0.24	0.21	1.00				
Fe	–0.08	0.06	<b>0.51</b>	<b>0.62</b>	1.00			
$Al_{\text{общ}}$	0.11	0.42	<b>0.59</b>	<b>0.50</b>	<b>0.81</b>	1.00		
$C_{\text{вов}}$	–0.55	–0.30	0.15	0.36	<b>0.77</b>	<b>0.52</b>	1.00	
Mg	0.28	0.33	<b>0.89</b>	–0.03	0.33	0.32	0.00	1.00
$Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$	<b>0.57</b>	0.21	0.20	<b>0.52</b>	0.29	<b>0.57</b>	0.06	0.07
Ручьи, дренирующие территорию с преобладанием П почв (левый берег) ( $n = 9$ )								
рН	1.00							
Si	–0.17	1.00						
Ca	0.57	0.30	1.00					
Mn	0.03	0.24	0.63	1.00				
Fe	0.59	0.02	<b>0.71</b>	0.58	1.00			
$Al_{\text{общ}}$	–0.33	0.43	0.55	<b>0.81</b>	0.23	1.00		
$C_{\text{вов}}$	0.58	–0.74	0.07	–0.12	0.51	–0.40	1.00	
Mg	0.68	0.30	<b>0.98</b>	0.53	<b>0.75</b>	0.41	0.16	1.00
$Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$	0.54	0.24	<b>0.99</b>	0.66	0.65	0.59	–0.07	0.96
Ручьи, дренирующие территорию с преобладанием П почв (правый берег) ( $n = 28$ )								
рН	1							
Si	0.12	1.00						
Ca	<b>0.66</b>	<b>0.38</b>	1.00					
Mn	0.12	–0.22	0.28	1.00				
Fe	0.34	0.15	<b>0.50</b>	<b>0.54</b>	1.00			
$Al_{\text{общ}}$	–0.41	–0.59	–0.47	<b>0.50</b>	–0.10	1.00		
$C_{\text{вов}}$	–0.11	–0.59	–0.08	<b>0.66</b>	–0.08	<b>0.85</b>	1.00	
Mg	<b>0.57</b>	<b>0.50</b>	<b>0.94</b>	0.09	<b>0.44</b>	–0.66	–0.28	1.00
$Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$	0.24	–0.44	0.20	<b>0.85</b>	0.30	<b>0.65</b>	<b>0.84</b>	–0.05

**Таблица 5.** Матрица парных коэффициентов корреляции между компонентами воды в роднике

Показатели	pH	Si	K	Ca	Mn	Fe	Al <sub>общ</sub>	C <sub>вов</sub>	Na	Mg
Si	0.54	1.00								
K	0.48	<b>0.88</b>	1.00							
Ca	0.17	0.63	0.52	1.00						
Mn	-0.26	-0.71	-0.53	-0.18	1.00					
Fe	0.46	<b>0.91</b>	<b>0.77</b>	0.29	-0.89	1.00				
Al <sub>общ</sub>	0.45	0.18	0.39	-0.50	-0.27	0.42	1.00			
C <sub>вов</sub>	0.43	0.56	0.28	-0.06	-0.82	<b>0.74</b>	0.22	1.00		
Na	0.63	0.23	0.49	-0.16	-0.09	0.29	<b>0.86</b>	-0.04	1.00	
Mg	0.48	<b>0.96</b>	<b>0.84</b>	<b>0.80</b>	-0.64	<b>0.79</b>	-0.03	0.44	0.12	1.00
Al <sub>КК, ГК, ФК</sub>	0.29	0.42	0.61	0.16	0.05	0.36	0.55	-0.22	0.62	0.31

ная корреляция между концентрациями Al<sub>КК, ГК, ФК</sub> и Mn (табл. 4).

Корреляционные зависимости, обнаруженные в ручьях, не наблюдаются в водах р. Межи. Возможно, что для реки, водосборный бассейн которой состоит не только из водосборных площадей ручьев, для выявления описанных выше закономерностей необходимо большее количество точек опробования, чем имеется в работе.

В водах из родника наблюдаются иные корреляционные связи, чем в ручьях и в реке (табл. 5). Выявлены высокие положительные корреляции концентраций Si с K, Mg и Fe, K с Fe и Mg, Mg с Ca и Fe. Al<sub>общ</sub> коррелирует только с Na, а C<sub>вов</sub> с Fe.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Вынос Al<sub>общ</sub> и его источники в ручьях и в роднике*

Полученные результаты позволяют заключить, что с территорий с преимущественным распространением ТПГ почв выносятся больше Al, чем из экосистем с П почвами. Эти выводы хорошо согласуются с полученными ранее данными по содержанию подвижного Al в почвах изученных экосистем. В ТПГ почвах содержится больше обменного и легкообменного Al по сравнению с П почвами [14], а более кислая реакция почв и почвенного раствора способствует выносу этого элемента в ручьи и препятствует его закреплению в составе почвенных хлоритов [48].

Согласно литературным данным среднее содержание Al<sub>общ</sub> в подземных водах южно-таежных ландшафтов составляет ~0.007 ммоль/л [17]. Концентрации Al<sub>общ</sub> в роднике в пределах изученных экосистем с учетом предела обнаружения использованного метода определения оказались близкими к литературным данным (<0.001 ммоль/л). В поверхностных водах концентрации Al<sub>общ</sub> на 1 и 2 порядка выше для экосистем с преобладанием П и ТПГ почв соответственно. Такая разница концентраций Al<sub>общ</sub>

в подземных и поверхностных водах объясняется особенностями гидрологического режима изученной территории. Более тяжелые по гранулометрическому составу моренные суглинки в большинстве случаев являются водоупором, что создает условия для бокового поверхностного или внутрипочвенного стока растворов и препятствует смешиванию почвенных растворов или гравитационных вод с подземными, отличающимися друг от друга химическим составом. Особенно ярко это проявляется в ручьях, дренирующих ТПГ почвы. Как было показано И.Н. Скрынниковой [11], проводившей исследования на участке, где расположены точки 10–13, перемешивания почвенных растворов и грунтовых вод, залегающих в пределах карбонатной морены, не происходит благодаря прослойке тяжелой глины, которая отделяет профиль ТПГ и болотных почв от карбонатного материала морены.

Ручьи, дренирующие П почвы в пределах изученной территории, имеют большой врез по сравнению с ручьями, вытекающими из болот. Они могут в некоторых случаях пополняться выклинивающимися грунтовыми водами, что ведет к смешиванию этих вод с водой, попавшей в ручей в результате поверхностного или внутрипочвенного латерального стока.

Полученные данные позволяют утверждать, что основной источник Al в поверхностных водах – верхний нанос двучленных отложений, в пределах которого развиты органогенные и подзолистые горизонты ТПГ и П почв. Как было показано ранее, из почвенного профиля мобилизуется Al алюмосиликатов и Al алюмоорганических соединений [13], запасы которого сформировались в процессе почвообразования, в том числе и вошедшего в биологический круговорот.

Источник Al в водах родника – алюмосиликаты не почвенного происхождения. Проведенные ориентировочные расчеты с использованием полученных данных и их сравнение с диаграммами растворимости [17] позволяют утверждать, что один из ис-



точников Al в родниковой воде — каолинит. Отсутствие значимой положительной корреляции между концентрациями Si и Al в водах, возможно, связано с инконгруэнтным растворением этого минерала. Высокая положительная корреляция концентраций Si с Mg и Fe может быть следствием растворения триоктаэдрического хлорита. Корреляция концентраций Si с K, Fe и Mg может быть также обусловлена растворением триоктаэдрических слюд. Однако на диаграммах растворимости точки, построенные по данным автора, лежат вне поля устойчивости иллитов. Это несоответствие может быть объяснено поглощением K биотой в существенных количествах при выходе родника на поверхность, что приводит к сильной недонасыщенности раствора по K в отношении иллита.

Высокая положительная корреляция концентраций Na и Al, возможно, обусловлена растворением альбита, однако эти предположения не подтверждаются анализом диаграмм растворимости альбита.

Конгруэнтное растворение доломита может быть причиной высокой положительной корреляции между концентрациями Ca и Mg.

#### Возможные соединения Al в поверхностных водах

На основании корреляционных зависимостей концентраций  $Al_{\text{общ}}$  и  $C_{\text{вов}}$  можно заключить, что основная доля Al в ручьях на территории с преимущественным распространением П почв содержится в составе алюмоорганических комплексов. В более кислых ручьях, дренирующих территорию с преимущественным распространением ТПГ почв, коэффициент корреляции между концентрациями  $Al_{\text{общ}}$  и  $C_{\text{вов}}$  оказался ниже по сравнению с таковым для ручьев экосистем с П почвами. Такие различия можно объяснить условиями для формирования алюмоорганических комплексов в растворе. При значениях  $pH < 4$ , которые свойственны некоторым ручьям, большинство алюмоорганических комплексов в растворе разрушается, и даже при высоком содержании ОВ в ручьях определенная доля Al может содержаться в составе аквагидрокомплексов Al. Из рис. 6а видно, что в ручьях экосистем с ТПГ почвами степень насыщенности ОВ Al возрастает при увеличении  $pH$  от 3.75 до 5.94, но мольное отношение концентраций  $Al_{\text{общ}}/C_{\text{вов}}$  не зависит от содержания органического вещества (рис. 6б).

В ручьях, дренирующих территорию с преимущественным распространением П почв, в которых содержится гораздо меньше ОВ, чем в ручьях экосистем с ТПГ почвами, мольное отношение концентраций  $Al_{\text{общ}}/C_{\text{вов}}$  снижается в диапазоне значений  $pH$  от 6 до 7.89, но возрастает при повышении концентрации  $C_{\text{вов}}$  от 0.32 до 1.75 ммоль/л. Можно предполагать, что с ростом  $pH$  в указанном диапазоне часть алюмоорганических комплексов разру-

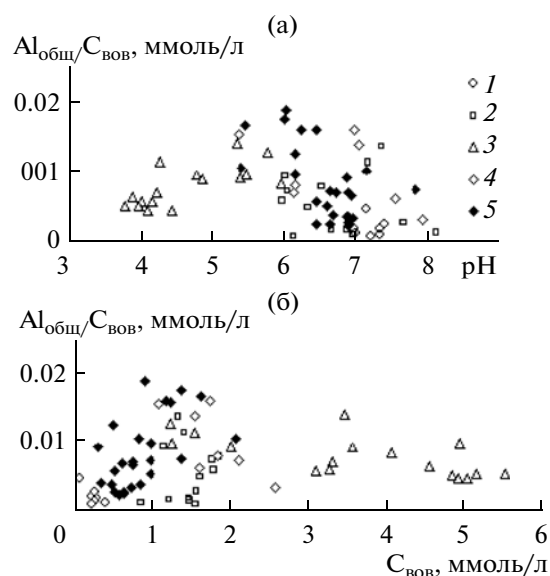


Рис. 6. Зависимость  $Al_{\text{общ}}/C_{\text{вов}}$  от  $pH$  (а) и от  $C_{\text{вов}}$  (б) во все годы и сезоны наблюдений. Здесь и на рис. 7 1 — родник, 2 — река, 3 — ручьи в экосистемах с ТПГ почвами, 4 и 5 — с П почвами на левом и правом берегах реки соответственно.

шается в соответствии с их константами устойчивости и количество оставшихся в растворе зависит от содержания  $C_{\text{вов}}$ . Кроме того, при  $pH$  6 мольные отношения  $Al_{\text{общ}}/C_{\text{вов}}$  близки к предельному насыщению (0.02 [37]), следовательно, часть неразрушенных комплексов может осаждаться из раствора.

На основании корреляционного анализа можно предположить, какими соединениями представлена фракция  $Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$ . Наличие высокой корреляции между концентрациями  $Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$  и Mn и отсутствие связи с  $C_{\text{вов}}$  свидетельствуют о том, что фракция  $Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$  в ручьях на территории с ТПГ почвами представлена коллоиднокристаллическими соединениями, состоящими из Al и Mn. На основании полученных корреляционных зависимостей можно заключить, что в ручьях, дренирующих территорию с преимущественным распространением П почв, фракция  $Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$  представлена комплексами ОВ с Al и Ca. Наличие фракции  $Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$  в ручьях экосистем с П почвами в больших количествах по сравнению с ручьями экосистем с ТПГ почвами подтверждает высказанные предположения. Значения  $pH$  в ручьях, дренирующих П почвы, благоприятны для образования устойчивых комплексов Al с гуминовыми кислотами.

В воде ручьев обеих изученных экосистем не зафиксировано положительной корреляционной связи  $Al_{\text{общ}}$  и  $Al_{\text{КК, ГК, ФК}}$  с Si. Как было показано ранее [15], Si и Al могут совместно мигрировать в почвенных растворах из П почв в составе алюмокремниевых зольей. Вероятно, такая совместная мигра-

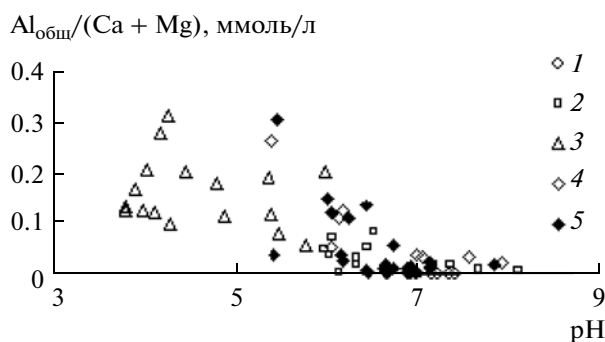


Рис. 7. Зависимость  $Al_{общ}/(Ca + Mg)$  от pH во все годы и сезоны наблюдений.

ция этих элементов наблюдается не всегда, и ее масштабы не так велики, чтобы алюмокремниевые соединения можно было обнаружить в ручьях, дренирующих П почвы.

#### Прогноз при подкислении

Концентрации  $Al_{общ}$  в изученных ручьях в целом укладываются в диапазон значений, встречающихся в литературе. Но в ручьях, дренирующих территорию с преимущественным распространением ТПГ почв, эти концентрации могут достигать значений 0.05 ммоль/л (1.35 мг/л). Такие концентрации приемлемы не для всех представителей аквабиоты, особенно если учесть, что определенная доля Al представлена мономерными аквагидроксикомплексами. По данным автора в почвенном растворе из горизонта E<sub>1h</sub> ТПГ почв содержится от 3 до 59% Al в составе неорганических мономеров от  $Al_{общ}$ , в то время как в растворах из П почв за период наблюдения эта величина варьировала от 0 до 10% [15]. Величины мольных отношений  $(Ca + Mg)/Al$  во всех исследованных ручьях были <1 и по этому показателю воды не токсичны для аквабиоты. В водах экосистем с ТПГ почвами указанные отношения в целом выше, чем в ручьях экосистем с П почвами, и они возрастают при снижении pH (рис. 7).

Отличия между двумя экосистемами позволяют использовать их как природную модель для описания изменения состояния Al при подкислении экосистемы в результате антропогенного вмешательства. Основной фактор риска в районе исследований на сегодняшний день — масштабная вырубка леса, которая, как показывает анализ литературы, может привести к подкислению ручьев. При создании такой ситуации наиболее неблагоприятные изменения могут произойти в ручьях экосистем с ТПГ почвами, так как при подкислении увеличится концентрация  $Al_{общ}$ , возрастет доля Al в составе токсичных для аквабиоты аквагидроксикомплексов Al и может возрасти отношение  $Al/(Ca + Mg)$ .

#### ВЫВОДЫ

Основной источник Al в поверхностных водах изученных экосистем — верхние органогенные и минеральные горизонты почв, развитые в пределах 40–50 см легкосуглинистого наноса, подстилаемого моренным суглинком. Концентрация Al в поверхностных водах на 1–2 порядка превышает такую в водах родника.

За период наблюдения максимальные концентрации  $Al_{общ}$  в ручьях, дренирующих ТПГ почвы, наблюдались в июне–июле и составили 0.05 ммоль/л, а в ручьях в пределах экосистем с П почвами — в мае (0.02 ммоль/л). Временные различия возникновения максимумов концентраций в течение года связаны с особенностями формирования поверхностного и внутрипочвенного стока в П и в ТПГ почвах.

Выявлены различия в концентрациях и фракционном составе соединений Al в поверхностных водах экосистем, контрастных по гидрологическому режиму и составу растительности. В ручьи в экосистемах с преимущественным распространением ТПГ почв выносятся больше Al, чем в ручьи экосистем с преобладанием П почв. В ручьях экосистем с ТПГ почвами Al присутствует в составе алюмоорганических соединений и в виде мономерных аквагидроксикомплексов. В ручьях, дренирующих территорию с преобладанием П почв, практически весь Al находится в комплексах с ОВ.

При возможном подкислении в результате антропогенного воздействия наиболее неблагоприятные изменения можно ожидать в водах ручьев в экосистемах с ТПГ почвами, так как при этом увеличится концентрация  $Al_{общ}$  и возрастет доля Al в составе токсичных для аквабиоты аквагидроксикомплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алевкин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 444 с.
2. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
3. Караванова Е.И., Беянина Л.А. Состав почвенных растворов основных типов почв Центрального лесного государственного природного биосферного заповедника // Вест. МГУ. Сер. 17, Почвоведение. 2007. № 2. С. 23–29.
4. Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М., Евсеева Р.П. Водорастворимый алюминий в почвах таежной зоны // Изв. ТСХА. 1968. № 6. С. 145–151.
5. Кислотные осадки и лесные почвы. Апатиты, 1999. 320 с.
6. Матвеева Л.А., Соколова Е.И., Рождественская З.С. Экспериментальное изучение выноса алюминия в зоне гипергенеза. М.: Наука, 1975. 168 с.
7. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Географиздат, 1961. 496 с.
8. Пономарева В.В., Рожнова Т.А., Сотникова Н.С. Современные процессы миграции — аккумуляции

- химических элементов в профилях подзолистых почв (лизиметрические наблюдения) // Почвы Карелии и пути повышения их плодородия. Петрозаводск: Карелия, 1971. С. 17–31.
9. Пузаченко Ю.Г., Козлов Д.Н. Геоморфологическая история развития территории Центрально-Лесного заповедника // Тр. Центрально-лесного заповедника. 2007. Вып. 4. С. 125–159.
  10. Роде А.А. Подзолообразовательный процесс. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1937. 454 с.
  11. Скрынникова И.Н. Опыт изучения динамики химического состава почвенно-грунтовых вод подзолистой зоны // Тр. Почвенного ин-та. 1950. Т. XXXI. С. 167–213.
  12. Сысуев В.В. Миграция химических веществ в сопряженных экосистемах конечно-моренного ландшафта Валдая // Структура и функционирование экосистем южной тайги. М.: Наука, 1986. С. 134–149.
  13. Толпецкая И.И., Соколова Т.А. Соединения алюминия в вытяжках хлорида кальция из подзолистой почвы и их возможные источники // Почвоведение. 2008. № 6. С. 679–692.
  14. Толпецкая И.И., Соколова Т.А. Соединения алюминия в почвах различных ландшафтов южной тайги (на примере почв Центрально-лесного заповедника пулы) // Тр. V Междунар. конф. “Эволюция почвенного покрова: история идей и методы, голоценовая эволюция, прогнозы”. Пушкино, 2009. С. 158–159.
  15. Толпецкая И.И., Соколова Т.А. Соединения алюминия в почвенных растворах и его миграция в подзолистых почвах на двучленных отложениях // Почвоведение. 2009. № 1. С. 29–41.
  16. Трофимов С.Я., Дорофеева Е.И., Тарко А.М. и др. Углеродный пул в подстилке и минеральных горизонтах зрелых почв (стационарное исследование) // Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем. М.: Наука, 2002. С. 140–226.
  17. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. С. 366.
  18. Andren C., Andersson P., Froberg E. Temporal variations of aluminium fractions in streams in the Delsbo area, central Sweden // Water Air Soil Pollution. 2001. V. 130. № 1–4. P. 1715–1720.
  19. Arp P.Q., Quimet R. Aluminum speciation in soil solutions: Equilibrium calculations // Water Air Soil Pollution. 1986. V. 31. P. 359–366.
  20. Astrom M., Corin N. Abundance, sources and speciation of trace elements in humus-rich streams affected by acid sulphate soils // Aquatic Geochem. 2000. № 6. P. 367–383.
  21. Baldigo B.P., Murdoch P.S. Effect of stream acidification and inorganic aluminum on mortality of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) in the Catskill Mountains, New York // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1997. V. 54. № 3. P. 603–615.
  22. Berggren D. Aluminium release in acid forest soils-mechanisms and implications for long-term modeling // J. Ecol. Chem. 1994. V. 3. № 3. P. 253–267.
  23. Berggren D., Mulder J. The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 20. P. 4167–4180.
  24. Berggren D., Mulder J., Westerhof R. Prolonged leaching of mineral forest soils with dilute HCl solutions: the solubility of Al and soil organic matter // European Journal of Soil Science. 1998. V. 49. № 2. 305–316.
  25. Bloom P.R., McBride M.B., Weaver R.M. Aluminum organic Matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity // Soil Sci. Soc. Am. J. 1979. V. 43. P. 488–493.
  26. Dahlgren R.A., Driscoll C.T., McAvoy D.C. Aluminum precipitation and dissolution rates in spodosol Bs horizons in the northeastern USA // Soil Sci. Soc. Am. J. 1989. V. 53. P. 1045–1052.
  27. Dawei Z., Larssen T., Dongbao Z. et al. Acid deposition and acidification of soil and water in the Shan Ping area, Chongqing, China // Water Air Soil Pollution. 2001. V. 130. № 1–4. P. 1733–1738.
  28. Dawson J.J.C., Billett M.F., Hope D. et al. Sources and sinks of aquatic carbon in a peatland stream continuum // Biochemistry. 2004. V. 79. P. 71–92.
  29. De Wit H.A., Mulder J., Nygaard P.H. et al. Aluminium: the need for a re-evaluation of its toxicity and solubility in mature forest stands // Water Air Soil Pollution. 2001. Focus 1. P. 103–118.
  30. Do Nascimento N.R., Fritsch E., Bueni G.T., Bardy M. et al. Podzolization as a deferralization process: dynamics and chemistry of ground and surface waters in an Acrisol – Podzol sequence of the upper Amazon Basin // European J. Soil Science. 2008. V. 59. № 5. P. 911–924.
  31. Driscoll C.T. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1984. V. 16. P. 267–283.
  32. Driscoll C.T., Postek K.M. The Chemistry of Aluminum in Surface Waters // The Environmental Chemistry of Aluminum / Ed. Sposito G. London; N.Y.; Washington: LEWIS PUBL. Boca Raton, 1996. P. 364–417.
  33. Edberg F., Borg H., Aslund J. Episodic events in water chemistry and metals in streams in Northern Sweden during spring Flood // Water Air Soil Pollution. 2001. V. 130. № 1–4. P. 1697–1702.
  34. Herrmann J. Aluminum harmful to benthic invertebrates in acidified waters, but at what threshold(s)? // Water Air Soil Pollution. 2001. V. 130. № 1–4. P. 837–842.
  35. Hruska J., Cudlin P., Kram P. Relationship between Norway spruce status and soil water base cations/aluminum ratios in the Czech Republic // Water Air Soil Pollution. 2001. V. 130. № 1–4. P. 983–988.
  36. James B.R., Riha S.J. Soluble aluminum in acidified organic horizons of forest soils // Can. J. Soil Sci. 1984. V. 64. P. 637–646.
  37. Jansen B., Nierop K.G.J., Verstraten J.M. Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/carbon ratios // Geoderma. 2003. V. 113. № 1–2. P. 323–340.
  38. Kawakami T., Honoki H., Yasuda H. Acidification of a small stream on Kureha hill caused by nitrate leached from a forested watershed // Water Air Soil Pollution. 2001. V. 130. № 1–4. P. 1097–1102.
  39. Lawrence G.B., Fuller R.D., Driscoll C.T. Spatial relationships of aluminum chemistry in streams of the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire // Biogeochemistry. 1986. № 2. P. 115–135.

40. *Maitat O., Boudot J., Merlet D., Rouilled J.* Aluminium chemistry in two contrasted acid forest soils and head-water streams impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France // *Water Air Soil Pollution*. 2000. V. 117. № 1–4. P. 217–243.
41. *Mannio J.* Recovery pattern from acidification of head-water lakes in Finland // *Water Air Soil Pollution*. 2001. V. 130. № 1–4. P. 1427–1432.
42. *McHale M.R., Burns D.A., Lawrence G.B., Murdoch P.S.* Factors controlling soil water and stream water aluminum concentrations after a clearcut in a forested watershed with calcium-poor soils // *Biogeochemistry An Intern. J.* 2007. V. 85. Is. 3. P. 311–331.
43. *Neal C., Reynolds B., Neal M. et al.* The impact of conifer harvesting on stream water quality: the Afon Hafren, mid-Wales // *Hydrology and Earth System Sciences*. 2004. V. 8. №. 3. P. 503–520.
44. *Reynolds B., Stevens P.A., Hughes S. et al.* Stream chemistry impacts of conifer harvesting in Welsh catchments // *Water Air Soil Pollution*. 1995. V. 79. P. 147–170.
45. *Ritchie G.S.P.* Soluble aluminium in soils: Principles and practicalities // *Plant and Soil*. 1995. № 171. P. 17–27.
46. *Rustad L.E., Cronan C.S.* Biogeochemical controls on aluminum chemistry in the O horizon of a red spruce (*Picea rubens* Sarg.) stand in central Maine, USA // *Biogeochemistry*. 1995. № 29. P. 107–129.
47. *Takahashi T., Fukuoka T., Dahlgren R.A.* Aluminum solubility and release rates from soil horizons dominated by aluminum-humus complexes // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1995. V. 41. № 1. P. 119–131.
48. *Tolpeshita I., Sokolova T., Bonifacio E., Falsone G.* Hydroxy-interlayered 2 : 1 clay minerals in soils of two different ecosystems of taiga zone: environments and origin // *Book of abstracts International Conference “Clay, Clay Minerals and Layered Materials”*. Zvenigorod, 2009. P. 156.
49. *van Hees P.A.W., Lundstrom U.S., Starr M., Giesler R.* Factors influencing aluminium concentrations in soil solution from podzols // *Geoderma*. 2000. V. 94. № 2–4. P. 289–310.