

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

С. Л. Белопухов, В. И. Савич, Р. Ф. Байбеков

*Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева**127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, д. 49**E-mail: belopuhov@mail.ru**Поступила в редакцию 26 декабря 2019 г., принята к печати 25 февраля 2020 г.*

Многокомпонентный состав почвенных растворов и концентрация ионов в разных вытяжках определяются эффективной растворимостью имеющихся в почве осадков, а также эффективными константами ионного обмена и нестойкости образующихся комплексных соединений с органическими и неорганическими лигандами. Это интенсивные физико-химические параметры, не зависящие полностью от массы вещества. Для более корректной оценки состояния ионов в почвенных растворах необходимо определять состав их положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений, комплексообразующую способность почвенных растворов, кинетические параметры процессов и депонирующей способности почв по отношению к ионам и комплексообразователям. Для более корректного анализа содержания биофильных элементов в почвах предложено проводить физико-химическую оценку их состояния в системе почва-растение с определением эффективных произведений растворимости имеющихся в почвах осадков и других малорастворимых соединений, эффективных констант ионного обмена и эффективных констант нестойкости образующихся комплексов. Приведены уравнения для расчета данных показателей. Продемонстрирована информативность оценки кинетики процессов, гистерезиса физико-химических свойств почв и депонирующей способности почв по отношению к ионному составу, строению и содержанию положительно и отрицательно заряженных донорно-акцепторных соединений. С обеспеченностью почв элементами питания связаны их миграция вниз по профилю, испарение из почв и транспирация из растений. Предложено корректировать градации обеспеченности почв элементами питания с учетом pH, окислительно-восстановительного потенциала, емкости поглощения, гумусированности, гранулометрического состава и взаимосвязей между свойствами почв.

Ключевые слова: почвы, почвенные растворы, комплексные соединения, кинетика комплексообразования, лиганды.

COMPLEX FORMATION OF METAL IONS IN SOIL SOLUTIONS

S. L. Belopukhov, V. I. Savich, R. F. Baybekov

*Russian State Agrarian University – Moscow Agricultural Academy named after K. A. Timiryazev**49, Timiryazevskaya St., Moscow, 127550**E-mail: belopuhov@mail.ru*

Multi-component composition of soil solutions and the concentration of ions in different extracts are determined by the effective solubility of the sediments in the soil as well as by the effective constants of ion exchange and instability of the formed complex compounds with organic and inorganic ligands. These are intense physical and chemical parameters that are not completely dependent on the mass of the substance. For the more correct assessment of ions state in soil solutions it is necessary to determine the composition of their positively and negatively charged complex compounds, the complexing capacity of soil solutions, the kinetic parameters of the processes and the depositing capacity of soils with respect to ions and complexing agents. For the more accurate analysis of the biophilic elements content in soils it was proposed to carry out a physicochemical assessment of their state in a soil-plant system with the determination of the effective solubility products of sediments and other low-soluble compounds present in soils, effective ion exchange constants, and effective instability constants of the formed complexes. Equations for calculating these indicators are presented in the paper. The information value of assessing the processes kinetics, the hysteresis of the soils physical and chemical properties and the depositing capacity of soils in relation to the ionic composition, structure and content of positively and negatively charged donor-acceptor compounds is demonstrated. It is proposed to correct the gradation of the soils supply with nutrients, taking into account the pH, redox potential, absorption capacity, humus content, particle size distribution and the relationship between soil properties.

Keywords: soils, soil solutions, complex compounds, complexation kinetics, ligands.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка содержания подвижных и усвояемых растениями форм биофильных элементов в почвах имеет большое агроэкологическое значение. В настоящее время данные показатели определяются в почвенных растворах и различных вытяжках с помощью соответствующих растворителей, относительно селективных по значениям pH, ионной силы и другим показателям для отдельных типов почв (Духанин, 2006; Ускова, 2018; Журбицкий, 1963; Замараев, 2005).

Концентрации химических компонентов в таких растворах зависят от эффективных произведений растворимости осадков, эффективных констант ионного обмена в системах почва-раствор и почва-корень и эффективных констант нестойкости комплексных соединений, присутствующих в растворах. Это интенсивные параметры, которые не в полной мере характеризуют содержание подвижных форм компонентов в твердой фазе почв (Савич, 2017; Кокотов, 1980; Савич, 2017). Их содержание оценивается посредством метода радиоактивных индикаторов, последовательного вытеснения ионов из твердой фазы почв растворами десорбентов (депонирующая (возобновляющая) способность почв) и последовательного выращивания культур на почвах до их истощения в модельных опытах (Савич, 2011, 2013).

Массоперенос ионов из твердой фазы в раствор протекает с разными скоростями, и ряд авторов указывает на необходимость учета кинетики таких процессов (Карпухин, 2010; Савич, 2013). При этом прочность связи ионов с твердой фазой зависит от влажности, температуры, эффектов синергизма и антагонизма поглощенных ионов, индуктивного эффекта, процессов комплексообразования и образования ассоциатов (Карпухин, 2010). Корневые системы отдельных растений и микроорганизмы обладают собственной селективностью к биофильным элементам, что влияет на градации обеспеченности почв данными элементами питания (Кошкин, 2010). Все указанные параметры опосредованно учитываются в моделях плодородия почв рядом зарубежных авторов (Kolar, 1982; Veldkamp, 1991).

Цель работы состояла в изучении физико-химических характеристик массопереноса подвижных форм элементов в почвах и оценке динамики их накопления в растениях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись почвы следующих типов: дерново-подзолистые, чернозем обыкновенный, чернозем выщелоченный, красноцветная ферраллитная, красная ферраллитная, характеристика которых приведена в работах (Замараев, 2005; Савич, 2013). Отбор, транспортировка и хранение образцов почв для проведения испытаний проводились по ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89, анализ основных почвенных показателей – по ГОСТ Р 53381-2009 и стандартным методикам (Ганжара, 2017). Изучение сорбционных свойств почв проводилось по ГОСТ 32630-2014 с учетом

модифицированных методик десорбции ионов из почв при различных условиях влажности и температуры (Савич, 2013), кинетики процессов ионного обмена и депонирующей способности почв (Ускова, 2018; Карпухин, 2010), фотосинтеза растений (Кошкин, 2010; Kolar, 1982), гистерезиса физико-химических свойств почв (Савич, 2013), микробиологической активности почв (по МУ-1446-76 в модификации (Савич, 2011)), минералогического состава почв (по ПНД Ф 16.3.55-08), сорбционных свойств корневых систем растений (Журбицкий, 1963) и процессов комплексообразования (по ГОСТ 33400-2015 и (Савич, 2017)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведена оценка прочности связи ионов с почвенно-поглощающим комплексом (ППК) по эффективной растворимости имеющихся в почве осадков. Эффективная растворимость ($L^{\text{эф}}$) соединения $AmBn$ определяется выражением (1):

$$L^{\text{эф}} = L^T / \sqrt[m+n]{1 + \frac{C_{H^+}}{K_A}} \cdot \left(\frac{1}{f_A^m + f_B^n} \right) \times (1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots) \quad (1)$$

где L^T – термодинамическая растворимость соединения; C_{H^+} – концентрация ионов водорода в растворе; K_A – константа диссоциации соединения $H^+ \rightleftharpoons H^+ + B^-$; β – константа устойчивости образующегося комплекса катиона (A) с лигандом почвенного раствора; β_1 и β_2 – ступенчатые константы устойчивости; X – концентрация лиганда, моль л^{-1} ; f_A и f_B – коэффициенты активности ионов A и B, вычисленные с учетом ионной силы раствора (Кокотов, 1980; Савич, 2017).

Необходимо иметь в виду, что в реальных условиях катион A может образовывать комплексы с несколькими лигандами X_1, X_2, X_n , поэтому следует учитывать произведение нескольких значений $(1 + \beta_1 \cdot X + \dots)$. При проведении расчетов необходимо исходить не из термодинамических, а из эффективных констант устойчивости β , реально существующих в почвенных условиях или в условиях эксперимента. Определение всех эффективных констант устойчивости для каждой конкретной почвы является трудоемким и нецелесообразным с практической точки зрения. Авторы считают более перспективной оценку подкоренного выражения $1 + \beta_1 \cdot X + \beta_2 X^2 + \dots$, если его обозначить как Z, а все подкоренное выражение как Z. В таком случае уравнение приобретает вид (2):

$$L^{\text{эф}} = L^T \cdot \sqrt[m+n]{Z} \quad (2)$$

В литературе приводятся диаграммы растворимости осадков в зависимости от pH, Eh, $p\text{CO}_2$, ионной силы растворов. Однако при образовании ассоциатов и комплексных соединений почвенные растворы будут пересыщены в 20 и более раз. Растворимость зависит от pH, Eh, содержания CO_2 , температуры, степени разбавления, образования комплексов и ассоциатов (Карпухин, 2010). Например, при определенных температуре и $p\text{CO}_2$ в растворе

будут преобладать одни соли, при других условиях – другие. Отсутствие таких расчетов приводит к неправильной оценке характера и степени засоления почв при анализе водной вытяжки.

В отличие от общепринятых представлений, при щелочной реакции среды растворимость осадков Fe, Al, Cu и т. д. вначале падает, а затем снова возрастает в связи с образованием гидроксикомплексов типа $Al(OH)_4^-$.

Оценка содержания подвижных форм биофильных элементов в почвах проводилась с учетом эффективных констант ионного обмена в системе «почва – раствор». Поглощение катионов почвенным поглощающим комплексом зависит от химической природы иона, состава ППК, температуры, влажности почв, состава сопутствующих катионов и анионов, pH и Eh среды и т. д. (Савич, 2013). Условиями протекания реакций в почве без воздействия внешних факторов являются уменьшение свободной энергии, снижение термодинамического потенциала и увеличение энтропии. Относительная энергия поглощения ионов почвами определяется одновременно наличием в сорбенте сорбционных мест, требующих высокой или низкой координации, величиной заряда сорбента, способностью иона к образованию ионной и ковалентной связи, прочностью образуемой связи и балансом энергии при реакции обмена.

В результате настоящего исследования установлено, что при увеличении влажности почв (при прочих равных условиях) в ППК легче входят многозарядные катионы с меньшей энергией гидратации и с большим эффективным радиусом в растворе. При увеличении температуры почвы (при прочих равных условиях) относительно легче в ППК входят многовалентные катионы, а из равновалентных – катионы с большей энергией гидратации. В почве на базоиде более вероятным является поглощение анионов с большей плотностью заряда, на сильных базоидах – высокозарядных анионов, а из равновалентных – ионов меньшего размера (Савич, 2013).

Замещающие компоненты уменьшают поверхностный положительный заряд на сорбенте, что способствует селективному поглощению низзарядных анионов. Установлено, что сопутствующие катионы уменьшают поглощение исследуемого катиона пропорционально энергии своей гидратации. Проявляется индуктивный эффект поглощенных ионов.

Сорбция щелочноземельных элементов в присутствии макроколичеств их аналогов (вплоть до концентрации 1 смоль kg^{-1}) удовлетворительно описывается уравнением ионного обмена Б. П. Никольского, несмотря на полифункциональность почвы как ионита. Кроме того, по степени доступности растениям щелочноземельные элементы образуют ряд, обратный к ряду селективности ионов данных элементов относительно почв.

Поглощение ионов почвой и константы ионного обмена в системе ППК-раствор существенно зависят

от pH среды. Емкость поглощения катионов почвами определяется по сорбции Ba при pH = 8,2. В реальных условиях при более кислой реакции среды часть ацидоидов переходит в базоиды, и емкость поглощения может быть снижена в два раза. Игнорирование данных процессов приводит к существенным ошибкам. Кроме того, как в настоящем исследовании, так и в зарубежных работах отмечены градации обеспеченности почв элементами питания, зависящие от pH среды и степени гумусированности (Veldkamp, 1991).

Коэффициенты избирательности при обмене Mn^{2+} , Fe^{2+} на Ca^{2+} в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфности различались. При $K_{AB} > 1$ почвенный поглощающий комплекс избирателен к компоненту B, при $K_{AB} < 1$ – избирателен к A. Полугидроморфная почва в основном была более избирательна к Ca^{2+} по сравнению с автоморфной. При взаимодействии почв с Ca-ЭДТА избирательность к Ca уменьшалась по сравнению с Mg и увеличивалась по сравнению с Fe. Это соответствует константам нестойкости комплексов Ca, Mg, Fe с ЭДТА при рК = 11,0; 8,7 и 14,7 для Fe^{2+} , 25,1 – для Fe^{3+} .

Поглощение почвами Ca из комплекса Ca-ДТПА было выше, чем из комплекса Ca-ЭДТА. Величина K_{Fe} , K_{Ca} возрастала при компостировании почв в условиях избыточного увлажнения от 1,0–2,6 до 3,4–4,8. После взаимодействия почв с Ca-ДТПА pH в Ат увеличился на 3,8 ед. для сухих почв и на 4,7 единицы для почв, компостированных в условиях избыточного увлажнения. Содержание в ППК подвижного Ca увеличилось на 7–9 г kg^{-1} , подвижного Fe – уменьшилось на 0,015–0,018 г kg^{-1} , Mn – уменьшилось на 0,002–0,026 г kg^{-1} . При взаимодействии почв с Ca-ДТПА содержание обменного железа (вытесняемого $BaCl_2$) в почвах, компостированных в условиях избыточного увлажнения, резко уменьшилось, в сухих образцах – почти не изменилось. Внесение в почвы Ca-ДТПА привело к значительному повышению pH_{KCl} почв: от 3,5–4,1 до 5,0–6,4 при внесении комплекса в почвы, компостированные при оптимальной влажности, и до 6,5–7,2 при его внесении в почвы с избыточной влажностью (Савич, 2013).

Определено содержание в почвах подвижных форм биофильных элементов с учетом эффективных констант устойчивости имеющихся в почве комплексов. Комплексообразующая способность водорастворимых органических веществ почв и разлагающихся растительных остатков для разных типов почв и горизонтов является различной и зависит от условий взаимодействия (влажности, температуры, площади контакта с твердой фазой, продолжительности реакций и других факторов). Так, для лугово-черноземной почвы комплексообразующая способность почвенных растворов по отношению к Cu при оптимальной и избыточной влажности составляла 2,2 г Cu на 1 м³ (220 г Cu на 1 кг C) и 7 г Cu на 1 м³ (350 г Cu на 1 кг C). Для дерново-подзолистой почвы данные показатели составляли 2,2 и 5,8 г Cu на 1 м³ (110 и 290 г Cu на 1 кг C) соответственно. При добавлении в почву сена (30 т $га^{-1}$) в условиях

оптимальной влажности компостирования комплексобразующая способность водорастворимых продуктов по отношению к меди возросла до 600 г Си на 1 кг С в лугово-черноземной почве и до 670 г Си на 1 кг С в дерново-подзолистой почве.

По полученным данным, комплексобразующая способность почвенных растворов по отношению к меди в разных горизонтах дерново-подзолистых почв составляла от 0,0005 до 0,00313 г л⁻¹ (при отношении почва : Н₂O = 1 : 5). Высокая комплексобразующая способность чаще соответствовала большей оптической плотности растворов при 465 нм и содержанию карбоксильных, фенольных и спиртовых функциональных групп по ИК спектрам.

Комплексные соединения ионов в почвах и растениях имеют разную молекулярную массу и могут быть заряжены как положительно, так и отрицательно. По полученным в опыте данным, доля отрицательно заряженных комплексных соединений была выше у Fe, Al, Mn и ниже у Ca и особенно у K. Высокая доля указанных соединений в почвах отмечена при большей гумусированности, в растениях – при недостатке изучаемых биофильных элементов. Так, например, в дерново-подзолистой почве содержание в горизонте Ап положительно и отрицательно заряженных соединений железа и кальция составляло: для Fe – 0,001 и 0,0007 г л⁻¹, для Ca – 0,01 и 0,0015 г л⁻¹; в горизонте В: для Fe – 0,0115 и 0,0006; для Ca – 0,0012 и 0,0006 г л⁻¹.

В продуктах испарения из городской почвы содержание положительно заряженных аэроионов составляло от 160 до 360 ионов см⁻³, а в продуктах испарения из чернозема – от 130 до 190 ионов см⁻³. В почвах, где элементы в значительной степени связаны в комплексные соединения, их подвижность зависит от рН среды с проявлением в кислых условиях эффекта протонирования, а в щелочных – эффекта образования гидроксидов.

Вытеснение катионов из почв (X) при повышении температуры, ионной силы раствора, концентрации десорбента, его комплексобразующей способности, рН и Eh среды в определенных интервалах (C) удовлетворительно описывается уравнением Фрейдлиха (3):

$$X = KC^{1/n} \text{ или } \lg X = \lg K + 1/n \lg C, \quad (3)$$

где 1/n определяется тангенсом угла наклона экспериментальной кривой в координатах lgX – lgC. Однако в почвенном поглощающем комплексе имеется несколько разнородных по плотности заряда и конфигурации сорбционных мест. Они выделяются на разных этапах десорбции (по определенной величине тангенса угла наклона 1/n).

Содержание элементов питания в почвах закономерно изменяется с глубиной почвенного профиля, что необходимо учитывать при оценке плодородия почв. Так, для дерново-подзолистых почв изменение с глубиной (h, см) до 1 м подвижных форм (мг кг⁻¹) Р₂O₅ описывается уравнением: Р₂O₅ = 54,9 – 0,1 h, r = –0,72; К₂O = 69,3 – 33,7 h, r = –0,71; гумуса Г = 0,28 + 29,0/h см, r = –0,78; для

чернозема выщелоченного: Р₂O₅ = 19,8 – 0,21 h см, r = –0,90; К₂O = 22,8 – 0,25 h см, r = –0,71.

Важной характеристикой почв является содержание в них подвижных форм элементов, оценка которого проводится с учетом депонирующей способности почв и кинетики процессов массопереноса. Как правило, в почвах происходит последовательная смена протекающих реакций при взаимовлиянии процессов, различающихся во времени и пространстве. Процессы комплексобразования, ионного обмена и растворения осадков не происходят мгновенно. Они подчиняются уравнениям химической кинетики разных порядков с учетом внешней и внутренней диффузии (Карпунин, 2010). Медленные процессы протекают при преобладании в почвах минералов типа 2:2, 2:1 с интрамицеллярным типом поглощения и в почвах более тяжелого гранулометрического состава. В подобном случае растения испытывают недостаток элементов питания в связи с низкой скоростью их перехода из почвы в раствор и большей скоростью поглощения корнями.

По полученным в опыте данным, вытеснение фосфатов из дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы и глинистого чернозема раствором 0,01М НСl за 24 часа по отношению к вытеснению за пять минут составило соответственно 257% и 667%. Отношение количества фосфатов, вытесненных за шесть суток и пять минут, составило 3,7 и 6,7 для дерново-подзолистой почвы и чернозема соответственно.

Кинетика процессов различается в зависимости от типа почв, отдельных ионов, а также интервалов концентраций сорбата и десорбента. Так, в черноземе и дерново-подзолистой почве за 6 суток десорбции калия раствором 0,01М НСl вытеснилось 280% и 180% соответственно по сравнению с пятью минутами, а фосфора – 670% и 360%, что соответствует ранее полученным данным (Савич, 2013). При этом для разных типов сорбционных мест значения кинетических констант различались. Так, кинетика сорбции водорастворимых органических веществ ионами (В) составляла от 10⁻¹ до 10⁻³ с⁻¹.

Для быстро обменивающихся форм железа из железо-фульватных комплексов кинетическая константа ионного обмена (k) составляла (0,5–1,0) 10⁻² с⁻¹, для медленно-обменивающихся – k = (1,7–8,6) 10⁻⁴ с⁻¹. Выявлена перспективность разложения кинетической кривой на экспоненциальные составляющие. Значения коэффициента внутренней диффузии (D) фосфатов в сероземах составляли от 0,9 10⁻¹¹ до 2,1 10⁻¹¹ см² с⁻¹.

Как правило, в почвах происходит поэтапное развитие процессов. Сначала развиваются более обоснованные. Так, по полученным данным, в выщелоченном черноземе активность нитрат ионов (мг л⁻¹ 10⁻⁴) через 15 минут и трое суток составляла соответственно 11,5 ± 0,9 и 0,85 ± 0,1; при добавлении Рb в почвы до 200 мг кг⁻¹ – 9,6 ± 1,9 и 0,65 ± 0,03. При загрязнении почв свинцом рН(Н₂O) изменился за две недели от 7,6 до 7,8; NO₃ – от 26,4 ± 8,0 до 10,3 ± 3,1; содержание водорастворимого Рb – от 0,07 до

0,03 мг л⁻¹; Zn – от 0,14 до 0,26; Ca – от 35,7 до 19,5 мг л⁻¹.

Таким образом, последовательное изменение физико-химических характеристик почв при внесении удобрений и мелиорантов, а также при загрязнении тяжелыми металлами является важной дополнительной особенностью, определяющей их плодородие. Физиологически кислые удобрения подкисляют почву. Внесение в дерново-подзолистую почву (NH₄)₂SO₄ способно изменить рН_{KCl} от 6,8 до 5,5; S – от 17,8 до 14,2 смоль кг⁻¹; содержание водорастворимого Ca – от 0,04 до 0,09 г кг⁻¹ (П:Н₂O = 1:1); Mg – от 0,014 до 0,077; K – от 0,007 до 0,022 мг кг⁻¹. По полученным в опыте данным, для идентификации указанных процессов целесообразно провести вычисление последовательных корреляций.

Запаздывание следствия от причины (гистерезис) проявляется не только в водно-физических свойствах почв, но и в процессах сорбции и десорбции. В проведенных исследованиях выделяется динамический и статический гистерезис, обусловленный в т. ч. конфигурацией сорбционных пор. Так, по полученным в опыте данным, площадь гистерезиса (см²) для серой лесной почвы и чернозема составляла: по рН(Н₂O) – 11,5 и 20,5; по Ca – 4,0 и 15,5; по K₂O – 3,5 и 18,0; по Eh – 12,5 и 17,0. Гистерезис характеризовался также запаздыванием изменений свойств почв. Так, изменение содержания Fe²⁺ в зависимости от Eh без учета запаздывания характеризовалось коэффициентом корреляции –0,35, а с учетом запаздывания на две недели – –0,48; изменение Eh в зависимости от срока затопления – –0,27 и –0,68 соответственно.

Содержание ионов в почвенном растворе и в растворах десорбентов определяется эффективными произведениями растворимости их осадков, эффективными константами нестойкости комплексов и эффективными константами ионного обмена. Данные показатели не полностью определяют содержание ионов в твердой фазе почв. Так, при содержании подвижного фосфора 50 мг кг⁻¹ в песке и глине в твердой фазе почв более тяжелого гранулометрического состава подвижных фосфатов будет больше.

По полученным в опыте данным, отношение максимальных и минимальных концентраций катионов при их последовательном элюировании из дерново-подзолистого почв и чернозема составляло: для калия – 52 и 113 соответственно; для магния – 10 и 1715. Максимальное количество кальция, вытесненного из дерново-подзолистого почв и чернозема при последовательной десорбции, составляло 265 и 415 мг л⁻¹, магния – 210 и 600 мг л⁻¹ соответственно. При последовательной пятикратной экстракции фосфатов водой из дерново-подзолистых почв (П:Н₂O = 1:2) содержание Р₂O₅ в контрольном варианте составляло 8,7; 6,8; 9,2; 5,1; 6,7 мг кг⁻¹. На необходимость изучения данного параметра указано в работах агрохимической службы. В одних почвах содержание фосфатов без внесения фосфорных удобрений не уменьшилось за десять лет, а в других – резко снизилось.

Как правило, часть элементов питания, находящихся в почве в виде водорастворимых соединений, теряется с миграцией. Потери зависят от гранулометрического состава почв, количества и скорости миграции воды и ряда других факторов. В настоящем исследовании в верховодке из слабо и хорошо окультуренной дерново-подзолистого почв вынос составлял: NO₃ – 8,4 и 19,4; K₂O – 3,5 и 2,9; Ca – 31,8 и 46,9; Mg – 19,2 и 32,2; Cl – 22,9 и 55,9 кг га⁻¹.

Обеспеченность почв элементами питания связана также с составом продуктов испарений из почв и продуктов транспирации из растений. По полученным данным, в продуктах транспирации из листьев яблонь, гибнущих на глеевой почве, содержание K, Mg и Ca было выше по сравнению с продуктами транспирации из листьев яблонь, растущих на автоморфной почве, однако соотношение Ca/Mg и (Ca + Mg):(Fe + Mn) было более узким. Испарения из почв также характеризуют их плодородие и степень загрязнения. В испарениях из дерново-подзолистых почв содержание K составляло 5,5 ± 4,1 мг л⁻¹; Ca – 1,2 ± 0,1; Mg – 0,3 ± 0,2; Fe – 4,2 ± 3,7; Mn – 0,01 ± 0,01 мг л⁻¹.

Плодородие почв определяется их дыханием, обусловленным микробиологической активностью. В дерново-подзолистого почве при внесении помета 30 г кг⁻¹ почвы и в дерново-подзолистого хорошо окультуренной почве содержание NO₃ изменялось от 0,02 до 0,08 г кг⁻¹ почвы; базальное дыхание (CO₂) возрастало от 2,6×10⁻⁵ до 5,5×10⁻⁵ г час⁻¹; субстратиндуцированное дыхание (CO₂) от 2,2×10⁻⁴ до 8,0×10⁻⁴ г час⁻¹; микробная биомасса увеличивалась соответственно от 8,7×10⁻³ до 2,31×10⁻² грамм в 1 грамме почвы.

В ряде высокоразвитых стран градации оптимальных свойств почв зависят от сочетания их свойств. Так, по данным, полученным авторами совместно с Каба Рами, математическая зависимость емкости катионного обмена красноватых ферраллитных почв от содержания в них каолинита (X₁), гидрослюды (X₂), палыгорскита (X₃), смектита (X₄), гумуса (X₅), частиц 0,001–0,005 (X₆) и 0,005–0,25 (X₇) выражается следующим уравнением (4):

$$EKO = 4,59 - 0,62X_1 + 1,11X_2 + 0,78X_3 + 0,99X_4 - 1,8X_5 + 0,85X_6 - 0,25X_7, r = 0,98. \quad (4)$$

Связь теоретически рассчитанной и определенной экспериментально величины E_T выражается уравнением (5):

$$EKO \text{ (при } pH = 8,2) = 4,5747 + 0,98336 \cdot EKO_T, r = 0,93. \quad (5)$$

Показатели, характеризующие подвижность ионов в почвах, как правило, коррелируют друг с другом. Так, в красной ферраллитной почве и в флювисоли (аллювиально-маршевой почве) содержание Fe составляло соответственно 0,45 и 3,9 мг л⁻¹; Ca – 16,9 и 54,6; рыхлосвязанных форм фосфатов – 2 и 18 мг кг⁻¹; Ca-фосфатов – 40 и 160 мг кг⁻¹; кинетика вытеснения фосфатов – 2,9 и < 1,0; депонирующая способность почв к фосфатам – 5,0 и < 1.

Связь содержания подвижных фосфатов с сорбционными свойствами почв хорошо иллюстрируется данными, полученными при исследовании почв Кубы. Так, содержание Fe-фосфатов в красной ферраллитной и гумусовой карбонатной почве составляло 33,0 и 5,5 соответственно; окклюдированных Fe-фосфатов (%) – 18,3 и 2,3; ΔP_2O_5 внесенных подвижных, деленных на ΔP_2O_5 , – 200–110 и 65–117; % сорбции 1 мг P_2O_5 на кг почв – 6,7 и 5,1; при этом не десорбируется ^{32}P (%) – 29,7 и 18,6 соответственно (по Чангу-Джексону); не связывается ППК и десорбируется H_2O и 0,05M HCl при дозе 60 кг д.в. на 1 га – 8,6 и 19,4 соответственно.

На наличие взаимосвязей между свойствами почв указывают также другие авторы (Никиточкин, 2015; Припутина, 2004). Связь содержания Pb в почвенном растворе со свойствами почв описывается выражением:

$$\lg Pb = -0,099 + 1,01 \cdot \lg Me + 0,064 \cdot \lg G\% - 0,113 \lg \text{ил}\%,$$

где Me – валовое содержание; G – гумус, %.

Однако, с точки зрения авторов, в разных интервалах независимых переменных уравнения регрессии будут отличаться. Изменение величины одной из независимых переменных влияет на все изучаемые взаимосвязи. Например, избыточное содержание элементов питания приводит к неблагоприятным изменениям ряда свойств почв. Так, при содержании в дерново-подзолистых суглинистых почвах обменного калия в количестве 100–150 мг kg^{-1} содержание гумуса составляло 2,0%, отношение Ca/K = 200, а при содержании $K_2O > 360$ мг kg^{-1} содержание гумуса – 1,6%; Ca/K = 4,0. При содержании водорастворимого калия $(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ мг $л^{-1}$ процент нефилтрирующихся образцов составил 28%, а при содержании $(70 \pm 3) \cdot 10^{-5}$ мг $л^{-1}$ – 49,1%. При содержании подвижных форм P_2O_5 48 ± 5 и 25 ± 2 мг kg^{-1} содержание Mn составило соответственно $0,3 \pm 0,2$ и $(0,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$ мг $л^{-1}$ (Замараев, 2005).

Опосредованно прочность связи ионов с ППК учитывается в грациях обеспеченности почв элементами питания в зависимости от гранулометрического и минералогического состава, а также емкости поглощения почв. Так, оптимальное содержание в почвах подвижных форм меди при применении экстрагента ДТРА составляет 0,5 для маиса при емкости поглощения почв менее 10 смоль kg^{-1} и 0,8 при $E > 10$. Хорошая обеспеченность почв калием в вытяжке CH_3COONH_4 составляет $> 0,12$ для маиса при $E < 5$; $> 0,27$ при $E = 5-10$; $> 0,54$ при $E > 10$ смоль kg^{-1} (Veldkamp, 1991).

Аналогичные зависимости для отдельных элементов установлены при исследовании почв России. Оптимальное содержание обменного калия для песчаных почв составляет 140–160 мг kg^{-1} K_2O , для тяжелосуглинистых – 22–25; в % от емкости поглощения – 5–10% и 1,2–1,8% соответственно. Содержание гумуса в слое 0–20 см при pH = 7,0 составляет 0,9–1,8%, при pH = 5,0 – 1,8–3,5%; для песчаных почв – 1,5–3,0%; для глинистых – 4–8%.

Авторы предлагают проводить оценку обеспеченности почв биофильными элементами с учетом плотности заряда ППК – отношения емкости поглощения к поверхности. В литературе приводятся данные о связи емкости поглощения почв с минералогическим составом. Так, емкость < 10 смоль kg^{-1} обусловлена свободными оксидами и каолинитом, > 80 – монтмориллонитом, 40–60 – иллитом и монтмориллонитом.

Однако на физико-химические процессы трансформации подвижных форм биофильных элементов в почвах накладываются почвообразовательные процессы, математическое описание которых является еще более сложным. Так, по полученным данным, при отрицательном балансе в семипольном севообороте на дерново-подзолистых почвах за 40 лет содержание N изменилось от 2,2 до 2,0; P_2O_5 – от 300 до 200 мг kg^{-1} ; K_2O – от 180 до 170 мг kg^{-1} . pH при этом оставался постоянным (5,9), несмотря на отсутствие повторного известкования на протяжении семи лет, что обусловлено интенсификацией дернового процесса почвообразования.

Процессы конкурирующего комплексообразования, осадкообразования и ионного обмена протекают в почве при поглощении элементов растениями и микроорганизмами в процессе метаболизма. Градации обеспеченности растений элементами питания зависят от сорбционных свойств корневых систем выращиваемых растений.

Корневые системы растений также обладают селективностью к поглощенным ими ионам. Так, по данным З. И. Журбицкого (1963), поглощение анионов (в смоль kg^{-1}) на 100 смоль катионов у яровой пшеницы составляло 530, у кормовой моркови – 59. У злаков выявлено довольно существенное преобладание анионов над катионами. Отдельные сорта растений также характеризуются разной сорбционной способностью. Так, по полученным данным, соотношение Ca/Fe в равновесном питательном растворе после развития растений составляло: для сорта риса Лиман – 73; сорта Спальчик – 165; сорняка просняки – 222; сорняка клубнекамыш – 720.

О плодородии почв и их деградации можно судить по параметрам фотосинтеза растений, развивающихся на данных почвах. Так, по полученным данным, в контрольном варианте содержание CO_2 в межклетниках биотеста составляло 380 ± 70 ppm, а при развитии биотеста в той же почве, загрязненной Pb, – 1130 ± 290 ppm. При этом интенсивность фотосинтеза составляла $6,65 \pm 0,75$ ммоль $m^{-2} \text{сек}^{-1}$ и $2,17 \pm 0,33$ соответственно.

В системе «почва – растение» постоянно протекают процессы конкурирующего ионного обмена, а также конкурирующие процессы комплексообразования и осадкообразования. При поглощении элементов растениями проявляются эффекты синергизма и антагонизма их взаимодействия: конкуренция при поглощении нескольких катионов или нескольких анионов и синергизм при поглощении одновременно катионов и

анионов или их комплексов (Kolar, 1982). Так, при внесении N_{180} урожайность яблок составила $4,8 \text{ т га}^{-1}$, $P_{180} - 2,6 \text{ т га}^{-1}$, $K_{180} - 3,4 \text{ т га}^{-1}$. В то же время при внесении $N_{180}P_{180}$ урожайность составила $4,9 \text{ т га}^{-1}$, т. е. проявился эффект антагонизма; при внесении $N_{180}K_{180} - 7,4 \text{ т га}^{-1}$, т. е. проявился эффект синергизма. При содержании в черноземах подвижных форм P_2O_5 в количестве более 2 г кг^{-1} нарушилось поглощение Cu , Zn и B , а также проявлялось заболевание яблонь розеточностью в связи с осаждением Zn и $H_2PO_4^-$ в корнях (Наумов, 2012; Никиточкин, 2015).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для более корректного анализа содержания биофильных элементов в почвах предложено проводить физико-химическую оценку их состояния в системе «почва – растение» с определением эффективных произведений растворимости имеющихся в почвах осадков, эффективных констант ионного обмена и эффективных констант нестойкости образующихся комплексов. Приведены уравнения для расчета данных показателей.

Продемонстрирована информативность оценки кинетики процессов, гистерезиса физико-химических свойств почв и депонирующей способности почв по отношению к изучаемым ионам и содержанию их положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений. С обеспеченностью почв элементами питания связаны их миграция вниз по профилю, испарения из почв и транспирация из растений. Предложено корректировать градации обеспеченности почв элементами питания с учетом pH, окислительно-восстановительного потенциала, емкости поглощения, гумусированности, гранулометрического состава и взаимосвязей между свойствами почв.

Список литературы

- Ганжара Н. Ф., Борисов Б. А., Байбеков Р. Ф. Практикум по почвоведению. М.: Реарт, 2017. 164 с.
- Духанин Ю. А., Савич В. И. Информационная оценка плодородия почв. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. 476 с.
- Журбицкий З. И. Физиологические и агрохимические основы применения удобрений. М.: АН СССР, 1963. 292 с.
- Замараев А. Г., Савич В. И., Сычев В. Г. Энергомассообмен в звене полевого севооборота. Ч. 2. Баланс вещества, энергии и информации в звене полевого севооборота на дерново-подзолистых почвах. М.: ВНИИА, 2005. 336 с.
- Карпунин А. И., Илахун А., Торшин С. П. Координационные соединения органических веществ почв с ионами металлов и влияние комплексонов на их доступность. М.: ВНИИА, 2010. 272 с.
- Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 198 с.
- Кошкин Е. И. Физиология устойчивости сельскохозяйственных культур. М.: Дрофа, 2010. 638 с.
- Наумов В. Д. Почвенно-экологические условия заболевания яблони розеточностью. М.: РГАУ-МСХА, 2012. 444 с.
- Никиточкин Д. Н., Савич В. И., Наумов В. Д., Байбеков Р. Ф. Модели плодородия почв под яблоню во времени и в пространстве. М.: РГАУ-МСХА. ВНИИА, 2015. 272 с.
- Припутин И. В. Загрязнение почвенного покрова соединениями свинца как фактор экологического риска // Современные проблемы загрязнения. М.: МГУ, 2004. С. 264–267.
- Пинский Д. Л. Ионнообменные процессы в почвах. Пушкино: Пушкинский научный центр РАН, 1997. 165 с.
- Савич В. И., Булгаков Д. С. Интегральная оценка плодородия почв. М.: РГАУ-МСХА, 2011. 347 с.
- Савич В. И. Физико-химические основы плодородия почв. М.: РГАУ-МСХА, 2013. 431 с.
- Савич В. И., Белоухов С. Л., Гукалов В. В. Влияние эффектов протонирования и гидратообразования на вытеснение марганца за счет комплексобразования из дерново-подзолистых почв // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 12. С. 46–51.
- Ускова Н. В., Черников В. А., Белоухов С. Л. Агроэкологическая оценка влияния длительного применения удобрений на гумусовое состояние дерново-подзолистой почвы // Известия ТСХА. 2018. № 2. С. 18–33.
- Kolar L. Thermodynamica klasifikate sorpene – uontovymennych vlastnosti pud a jeje practice applicate // Acta scientifica Ceshe Budejovice, 1982, no. 1, 106 p.
- Fertilite des sols du Mali, Mali-Sud / Veldkamp M. J., Traore A., N'Diaye M. K., Keita M. K., Keita B., Bagayoko M. // Office de Niger. Interpretation des donnees analytiques des sols et des plantes, Cellule agro-pedologie projet «Assistance an laboratoire des sols/AGP», Institut Royal des Tropiques Amsterdam, Pays-Bas, 1991. 149 p.

References

- Ganzhara N. F., Borisov B. A., Baybekov R. F. *Praktikum po pochvovedeniyu* [Workshop on soil science]. Moscow: Reart, 2017, 164 p.
- Dukhanin Yu. A., Savich V. I. *Informatsionnaya otsenka plodorodiya pochv* [Informational assessment of soil fertility]. Moscow: FGNU «Rosinformagrotekh», 2006, 476 p.
- Zhubitskiy Z. I. *Fiziologicheskiye i agrokhimicheskiye osnovy primeneniya udobreniy* [Physiological and agrochemical basis for the use of fertilizers]. Moscow: Publishing house USSR Academy of Sciences, 1963, 292 p.

- Zamarayev A. G., Savich V. I., Sychev V. G. *Energomassoobmen v zvne polevogo sevooborota. Ch. 2. Balans veschestva, energii i informatsii v zvne polevogo sevooborota na dernovo-podzolistykh pochvakh* [Energy and mass transfer in a field rotation link. Part 2. The balance of matter, energy and information in the field crop rotation link on sod-podzolic soils]. Moscow: Publishing house All-Russian Research Institute of Agrochemistry, 2005, 336 p.
- Karpukhin A. I., Ilakhun A., Torshin S. P. *Koordinatsionnyye soyedineniya organicheskikh veschestv pochv s ionami metallov i vliyaniye kompleksonov na ikh dostupnost'* [Coordination compounds of soil organic matter with metal ions and the effect of complexones on their availability]. Moscow: Publishing house All-Russian Research Institute of Agrochemistry, 2010, 272 p.
- Kokotov Yu. A. *Ionity i ionnyy obmen* [Ionites and ion exchange]. Leningrad: Khimiya, 1980, 198 p.
- Koshkin Ye. I. *Fiziologiya ustoychivosti sel'skokhozyaystvennykh kul'tur* [The physiology of crop stability]. Moscow: Drofa, 2010, 638 p.
- Naumov V. D. *Pochvenno-ekologicheskiye usloviya zabolevaniya yabloni rozetchnost'yu* [Soil-ecological conditions of the rosettes disease of apple trees]. Moscow: Publishing house Russian State Agrarian University, 2012, 444 p.
- Nikitochkin D. N., Savich V. I., Naumov V. D., Baybekov R. F. *Modeli plodorodiya pochv pod yablonyu vo vremeni i v prostranstve* [Models of soil fertility under an apple trees in time and in extent]. Moscow: Publishing house Russian State Agrarian University and All-Russian Research Institute of Agrochemistry, 2015, 272 p.
- Priputina I. V. *Zagryazneniye pochvennogo pokrova soyedineniyami svintsa kak faktor ekologicheskogo riska // Sovremennyye problemy zagryazneniya* [Soil contamination with lead compounds as an environmental risk factor. Modern problems of pollution]. Moscow: Publishing house Moscow State University, 2004, pp. 264–267.
- Pinskiy D. L. *Ionoobmennyye protsessy v pochvakh* [Ion-exchange processes in soils]. Puschino: Puschino Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 1997, 165 p.
- Savich V. I., Bulgakov D. S. *Integral'naya otsenka plodorodiya pochv* [Integral assessment of soil fertility]. Moscow: Publishing house Russian State Agrarian University, 2011, 347 p.
- Savich V. I. *Fiziko-khimicheskiye osnovy plodorodiya pochv* [Physicochemical fundamentals of soil fertility]. Moscow: Publishing house Russian State Agrarian University, 2013, 431 p.
- Savich V. I., Belopukhov S. L., Gukalov V. V. *Vliyaniye effektivov protonirovaniya i gidratoobrazovaniya na vytesneniye margantsa za schet kompleksoobrazovaniya iz dernovo-podzolistykh pochv* [The effect of protonation and hydrate formation on the displacement of manganese from sod-podzolic soils due to complexation] // *Butlerovskiy soobscheniya*, 2017, vol. 52, no. 12, pp. 46–51.
- Uskova N. V., Chernikov V. A., Belopukhov S. L. *Agroekologicheskaya otsenka vliyaniya dlitel'nogo primeneniya udobreniy na gumusovoye sostoyaniye dernovo-podzolistoy pochvy* [Agroecological assessment of the impact of prolonged use of fertilizers on the humus state of sod-podzolic soil] // *Izvestia TSKHA*, 2018, no. 2, pp. 18–33.
- Kolar L. *Thermodynamica klasifikate sorpene – uontovymennykh vlastnosty pud a jeje practice applicate* // *Acta scientifica Ceshe Budejovice*, 1982, no. 1, 106 p.
- Fertilite des sols du Mali, Mali-Sud / Veldkamp M. J., Traore A., N'Diaye M. K., Keita M. K., Keita B., Bagayoko M. // Office de Niger. Interpretation des donnees analytiques des sols et des plantes, Cellule agro-pedologie projet «Assistance au laboratoire des sols/AGP», Institut Royal des Tropiques Amsterdam, Pays-Bas, 1991. 149 p.