

ДИНАМИКА ВЫТЕСНЕНИЯ КАТИОНОВ ИЗ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВ И ДЕПОНИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ К НИМ КАК КРИТЕРИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ

Р. Ф. Байбеков¹, С. Л. Белопухов¹, В. И. Савич¹, В. В. Гукалов², О. И. Сюняева¹

¹ РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева;

² Северо-Кубанская сельскохозяйственная опытная станция

Поступила в редакцию 18.01.2023, принята к печати 31.05.2023

Проведена оценка динамики вытеснения катионов водорода, калия, магния и кальция, изменения pH и Eh при взаимодействии дерново-подзолистых и черноземных почв с водой от 5 минут до 5 суток, а также депонирующей способности к ним. Установлена адекватность описания кинетики 15 уравнениями парной корреляции. Выявлено, что скорость протекающих процессов десорбции катионов из почв является характерным показателем для разных горизонтов почв и зависит от степени гидроморфности почв. Предлагается учитывать кинетические параметры и депонирующую способность почв для уточнения описания кислотно-основного состояния почв в сезонной динамике. Установлено, что дерново-подзолистые почвы разной степени гидроморфности и отдельные горизонты данных почв существенно различаются по кинетике изменения pH, Eh, содержанию водорастворимых соединений K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также депонирующей способности почв по отношению к таким катионам. Отмеченные показатели влияют на обеспеченность почв биофильными элементами и параметры кислотно-основного состояния почв. Кинетику изменения pH, Eh, вытеснения водой K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и депонирующую способность почв по отношению к указанным катионам целесообразно учитывать для более полной характеристики кислотно-основного состояния почв.

Ключевые слова: почва, плодородие, динамика, кислотно-основное равновесие, сорбционные свойства почв, почвенно-поглощающий комплекс.

KINETICS OF CATION DISPLACEMENT FROM SOD-PODZOLIC SOILS AND THEIR DEPOSITING ABILITY AS A CRITERION OF SOILS ACID-BASE STATE

R. F. Baibekov¹, S. L. Belopukhov¹, V. I. Savich¹, V. V. Gukalov², O. I. Sunyaeva¹

¹Russian State Agrarian University named after K. A. Timiryazev;

²North Kuban Agricultural Experimental Station

The kinetics of changes in pH, Eh and in the content of water-soluble Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ was studied in the sod-podzolic soils after interaction with water from 5 minutes to 5 days, and the deposition capacity was evaluated. The adequacy of the process description by 15 kinetics equations of pair correlation has been established. It was shown that the rates of the cations desorption from the soils was a characteristic index for different soil horizons and depended on the degree of hydromorphicity of the soils. It is proposed to take into account the kinetic parameters and the depositing capacity of soils to clarify the description of the acid-base state of the soils in seasonal dynamics. It has been established that the sod-podzolic soils of different degrees of hydromorphicity and the individual horizons of these soils differ significantly in the kinetics of the pH, Eh changes, in the content of water-soluble compounds Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ according to the depositing capacity of the soils to these cations. Such changes can affect the supply of soils with bioelements, the parameters of the acid-base state of soils. The change in pH, Eh, the displacement of Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ by water, the depositing ability of the soils to these cations should be taken into account for a more complete characterization of the acid-base state of the soils.

Key words: soil, fertility, kinetics, acid-base state, soil deposition capacity.

ВВЕДЕНИЕ

Существенные изменения химических, физико-химических и физико-механических характеристик почвы в условиях антропогенной нагрузки, при использовании высоких доз минеральных и органических удобрений, повышенных доз пестицидов, избыточном переувлажнении или, наоборот, при засухе приводят к снижению почвенного плодородия. Такие количественные изменения можно отследить по динамике накопления

в почве тяжелых металлов, пестицидов, снижения содержания гумуса, изменения концентрации и соотношения между макро- и микрокомпонентами, включая элементный состав. При этом необходимо учитывать диффузионные барьеры, массоперенос веществ по горизонту и вглубь, сорбционные и окислительно-восстановительные свойства, а также другие параметры. Каждый из указанных процессов можно оценить по константе скорости того или иного процесса, динамике переноса веществ и их равновесным характеристикам в почвенных растворах

(Белопухов и др., 2020; Дубас и др., 2020). Чем больше время взаимодействия и поверхность разных фаз (а последняя в сильной степени зависит от способов обработки почвы и, соответственно, от значения параметра энтропии), тем сильнее вариации по растворимости катионов, анионов и комплексов, влияющих на сорбционные свойства почвенного поглощающего комплекса (ППК), что в конечном счете будет оказывать воздействие на динамику роста и развития, питание растений, урожайность и качество сельскохозяйственной продукции (Mussabayeva et al., 2020; Устинова и др., 2015). В таком случае для почвенных горизонтов с разным уровнем содержания гумуса, как было показано ранее, весьма информативной является оценка динамики процессов комплексообразования через константы нестойкости (или устойчивости) комплексов (Лебедев и др., 2015; Ding et al., 2019; Moharami, Jalali, 2013). При этом константы реакций десорбции ионов или малорастворимых токсикантов из почв позволяют оценить время взаимодействия почвы с адсорбентом (Шнее и др., 2014).

Ранее было показано, что константы скоростей реакций массопереноса ионов из почв с разным количеством минералов типа монтмориллонита, вермикулита и некоторых других увеличиваются при повышении доли таких минералов в почве и содержания гумуса (Белопухов, Гришина, 2012; Baibekov et al., 2021). Однако информации о применении комплексного подхода к оценке кинетических характеристик, учитывающего изменение кислотности почв, электрокинетического, окислительно-восстановительного, термодинамического потенциала, концентрации растворимых в почве ионов, в настоящее время крайне недостаточно. Цель настоящего исследования состояла в оценке влияния кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв на динамику массопереноса в системе почва-катионы H^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – дерново-подзолистые среднесуглинистые почвы на покровных отложениях, отобранные с участков Мичуринского сада РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева. Почва автоморфная Р-1 – участок с координатами (55.830130, 37.564185; 55.830003, 37.564431; 55.829768, 37.564260; 55.830106,

37.563949); почва автоморфная Р-2 – участок с координатами (55.828186, 37.563251; 55.828216, 37.563562; 55.827570, 37.563873; 55.827546, 37.563498); почва полугидроморфная дерново-подзолистая грунтово-глеевая Р-3 – участок с координатами (55.829460, 37.561610; 55.829394, 37.561127; 55.830009, 37.560837; 55.830070, 37.561234). Содержание гумуса, определенное по методу Тюрина, составляло 1,8–2,1%; подвижного фосфора – 262–430 мг kg^{-1} почвы; обменного калия – 180–300 мг kg^{-1} почвы; $pH_{КС}$ – 5,8–6,1. Также в рамках исследования изучались карбонатные черноземы (0–20 см), отобранные в 2019 и 2020 гг. с полей Крымского сельскохозяйственного предприятия в районе пос. Русаковка, Белогорского района (Дубас и др., 2020).

Определение кислотно-основных и окислительно-восстановительных характеристик, концентрации ионов кальция, магния и калия проводилось в соответствии с НТД методами потенциометрии, пламенной фотометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии в Учебно-научном центре коллективного пользования «Сервисная лаборатория комплексного анализа химических соединений» РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева. Для анализа была взята навеска почвы массой 50 г, в которую добавлялось 500 мл деионизированной воды (по ГОСТ Р 52501-2005). Через 5 минут, 1 час, 24 часа, 120 часов последовательно отбиралось по 10 мл раствора. Опыты проводились в четырехкратной повторности.

При оценке депонирующей способности почв к Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ к 5 г почвы добавлялось 25 мл дистиллированной воды, после суточного взаимодействия фильтрат использовался для анализа, а к навеске почвы добавлялось 50 мл H_2O . По истечении 24 часов новый фильтрат готовился к анализу, а к почвам добавлялось 200 мл H_2O , и через сутки в фильтрате снова определялось содержание Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ . Для сравнения содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} в фильтратах с растворимостью возможных осадков результаты выражались в мг $л^{-1}$, а в пересчете для Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ – в мг 100 $г^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика вытеснения ионов из дерново-подзолистых почв представлена в табл. 1.

Таблица 1. Оценка кинетики вытеснения ионов из дерново-подзолистых почв

Вариант	Горизонт	Время взаимодействия	$pH(H_2O)$	Eh , мВ	K^+	мг $л^{-1}$ Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	Р-1, 2, 3 А ₁	5 мин.	6,9±0,1	326,3±8,0	11,2±2,1	43,5±2,3	5,3±0,3
		1 сут.	6,7±0,03	319,0±0,9	20,6±1,0	45,0±1,9	5,4±0,2
		5 сут.	7,0±0,03	299,3±14,8	23,3±1,6	37,6±1,5	4,8±0,1
2	Р-1, 2 А ₂ , А ₂ В	5 мин.	6,7±0,1	345,2±3,1	15,4±5,0	43,8±1,5	4,7±0,1
		1 сут.	6,6±0,1	338,0±3,8	9,3±0,7	41,4±2,6	4,6±0,1
		5 сут.	7,0±0,1	307,0±6,1	19,8±9,8	31,5±3,0	4,1±0,1
3	Р-1, 2 В	5 мин.	6,5±0,3	353,3±8,5	6,1±2,8	42,0±4,3	4,6±0,1
		1 сут.	6,6±0,1	345,0±6,1	6,9±1,3	42,3±6,6	4,2±0,2
		5 сут.	7,1±0,1	310,7±1,2	17,4±5,9	31,4±5,4	3,9±0,1
4	Р-3 – глеевые горизонты А ₂ , А ₂ В, В	5 мин.	7,1±0,05	343,5±4,5	22,0±3,3	49,1±0,8	4,8±0,1
		1 сут.	7,0±0,0	335,0±3,0	9,0±2,0	49,8±0,7	4,6±0,1
		5 сут.	7,2±0,0	296,0±3,0	10,8±1,3	44,8±0,2	4,4±0,1

Как видно из представленных данных, значение водородного показателя для почв горизонта A_1 за время взаимодействия с водой в течение пяти суток не изменилось и было нейтральным. Произошло снижение окислительно-восстановительного потенциала на 27 мВ, что можно объяснить увеличением в два раза выхода в раствор подвижных одновалентных ионов калия при незначительном поглощении почвой двухвалентных ионов кальция и магния. Для горизонта A_2 , A_2B отмечено повышение водородного показателя на 0,3 ед. pH, снижение Eh на 40 мВ при небольшом увеличении концентрации катионов калия и снижении концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} . Для горизонта B необходимо отметить повышение через пять суток pH раствора на 0,6 ед. при увеличении почти в 2,5 раза концентрации катионов калия, снижение концентрации катионов кальция на 10 мг л⁻¹ и магния на 0,5 г л⁻¹. Для глеевых горизонтов величина pH раствора была стабильной, на 48 мВ снизился окислительно-восстановительный потенциал, концентрации катионов калия уменьшились в два раза, также отмечено небольшое снижение концентрации двухвалентных ионов. Для расчета эффективных констант скоростей выхода ионов по данным табл. 1 используем уравнение линейной регрессии:

$$Y = kX + b,$$

где k – эффективная константа скорости массопереноса катиона из почвы в раствор. Для вариантов 1–4 выхода катионов калия $k_1 = 2,43$, $k_2 = 0,88$, $k_3 = 2,26$, $k_4 = -2,24$. В последнем случае отрицательное значение показывает сорбционную способность, для всех остальных – десорбционную способность. Чем больше величина k , тем выше скорость десорбции. При этом константа скорости соответствует скорости реакции при концентрации веществ, равной 1 М л⁻¹. Для вариантов 1–4 сорбции катионов кальция $k_1 = 1,18$, $k_2 = 2,46$, $k_3 = 2,12$, $k_4 = 0,88$. Для вариантов 1–4 сорбции катионов магния $k_1 = 0,11$, $k_2 = 0,12$, $k_3 = 0,14$, $k_4 = 0,08$. Видно, что для варианта 1 характерны высокая скорость десорбции катионов калия и низкая скорость десорбции кальция, однако для варианта 2 низкая скорость сорбции калия компенсируется высокой скоростью сорбции кальция. При этом для ионов магния эффективные константы скоростей сорбции на порядок ниже таких же показателей для ионов калия и кальция. Данный факт

можно объяснить существенным различием в произведениях растворимости гидроксидов: для $Ca(OH)_2 - 5,5 \cdot 10^{-6}$, $Mg(OH)_2 - 1,8 \cdot 10^{-11}$. Приведенные выше показатели определяют также соотношения между ионами в почвенном растворе.

При выращивании сельскохозяйственных культур, особенно в условиях повышенной влажности почвы, соотношения между элементами (Ca/K, Ca/Mg) характеризуют их доступность для растений. Так, для автоморфных горизонтов уменьшение отношения Ca/K, а для глеевых горизонтов – его увеличение свидетельствуют о развитии анаэробизиса и необходимости принятия соответствующего решения для данной агротехнологии.

Для краткосрочного прогнозирования содержания и соотношения катионов в почвенных растворах в условиях избыточной влажности предлагается использовать уравнения с учетом времени сорбции-десорбции до двух часов, в течение которых происходит основной переход компонентов. Для карбонатного чернозема константа скорости выхода катионов калия $k = 4,87$ и выше по сравнению с константами для дерново-подзолистой почвы. Среднее содержание калия в почве на уровне 115–167 мг кг⁻¹ при щелочной реакции среды почвенного раствора pH 7,6–8,1 объясняет наблюдаемый эффект. При сорбции катионов кальция $k = 3,96$, катионов магния $k = 1,12$. Более высокие эффективные константы скоростей определяются химическим составом данных образцов. На рис. представлены электронные микрофотографии, а в табл. 2 – данные о содержании химических элементов в карбонатном черноземе.

В почве присутствует калий в значительных концентрациях (1,3%). Также в концентрациях более 0,1% содержатся неметаллы – углерод, кислород и кремний, которые включены в силикаты или диоксид кремния, карбонаты и оксиды металлов. Из металлов в концентрациях более 0,1% присутствуют титан, магний, калий, алюминий, железо и кальций, высокие концентрации которых могут в том числе определять щелочную реакцию среды. Высокими концентрациями металлов также определяется цветовая характеристика почв.

Данные о депонирующей способности почв к ионам K, Ca, Mg приведены в табл. 3.

Таблица 2. Результаты элементного анализа почвы поля № 179

Элемент	Вес, %	σ	Элемент	Вес, %	σ
O	46,6	0,6	Ca	20,2	0,3
Si	13,2	0,2	C	7,6	1,1
Fe	5,6	0,1	Al	3,9	0,1
K	1,3	0,1	Ti	0,8	0,1
Mg	0,6	0,1	Na, P	< 0,1	

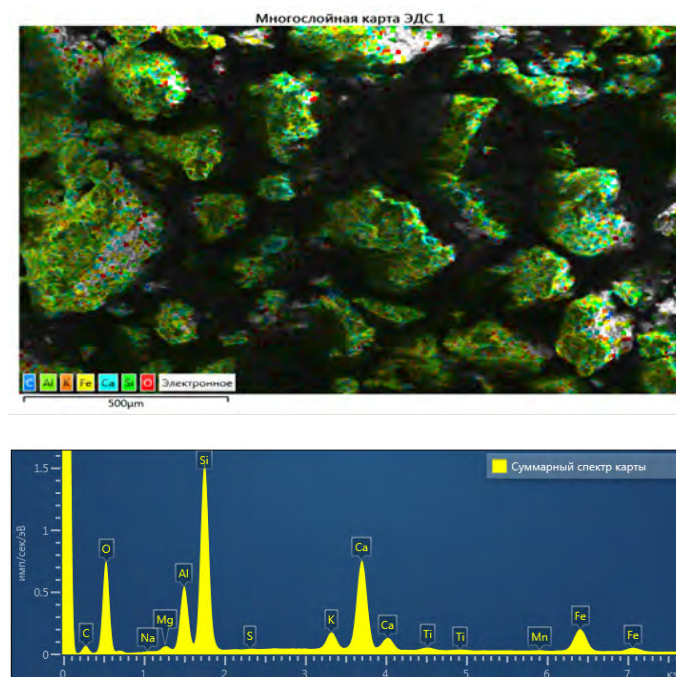


Рис. Микрофотографии образца почвы карбонатного чернозема

Таблица 3. Депонирующая способность почв к ионам К, Са, Mg

Вариант	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
дерново-подзолистая грунтово-глеевая почва			
P-3 A ₁	2,7*	2,8	12,9
A ₂	18,2	8,6	18,1
A ₂ B	13,3	3,8	23,2
B	16,6	3,4	18,7
дерново-подзолистая автоморфная			
P-1 A ₁	12,5	4,5	11,4
A ₂	13,0	3,8	17,9
A ₂ B	21,4	4,8	12,5
B	15,8	5,3	10,2

Примечание: * – в % через два часа по сравнению с 5 мин.

Результаты опытов свидетельствуют, что сорбционные свойства и депонирующая способность почв разных горизонтов по отношению к катионам, имеющим разный заряд иона, ионный радиус, произведение растворимости не только гидроксидов, но и солей (фосфатов, силикатов, сульфатов, сульфидов и т. д.), а также другие различающиеся физико-химические характеристики, влияют на показатели подвижности ионов в сложных системах и их взаимодействие с другими веществами на поверхности почвы и в почвенном растворе. Это выражается в увеличении эффективных констант скоростей сорбции-десорбции, которые значительно выше для ионов калия и ниже для ионов кальция и магния. Аналогичные изменения наблюдаются также по профилю: вниз по профилю константы скоростей снижаются. В полугидроморфной почве (P-3) в условиях разбавления (при увеличении содержания воды) концентрация ионов калия снижается медленнее по сравнению с автоморфной (P-1). Аналогичные

закономерности наблюдаются и для катионов кальция и магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, дерново-подзолистые почвы разной степени гидроморфности и отдельные горизонты данных почв, как и черноземные почвы, существенно различаются по кинетике изменения pH, Eh, содержанию водорастворимых соединений K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и депонирующей способности почв по отношению к этим катионам.

Следовательно, такие изменения влияют на обеспеченность почв биофильными элементами и параметры кислотно-основного состояния почв. Динамику изменения pH, Eh, вытеснения водой K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, а также депонирующую способность почв по отношению к этим катионам целесообразно учитывать для более полной характеристики кислотно-основного состояния почв.

Список литературы

- Белопухов С. Л., Гришина Е. А. Исследование химического состава и ростстимулирующего действия экстрактов из гумифицированной льняной костры // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2012. Т. 2. № 1. С. 97–103.
- Белопухов С. Л., Савич В. И., Байбеков Р. Ф. Комплексообразование ионов металлов в почвенных растворах // Агрофизика. 2020. № 1. С. 1–8.
- Дубас В. В., Алексашкин И. В., Мосунов А. А., Якимова К. В. Спектральные исследования лугово-черноземных почв Белогорского района Республики Крым // Актуальные вопросы биологической физики и химии. 2020. Т. 5. № 2. С. 359–368.
- Лебедев С. В., Осипова Е. А., Сальникова Е. В. Изменение количества макроэлементов в пшенице под действием различных форм железа с гуминовыми кислотами // Вестник Оренбургского государственного университета. 2015. № 6(181). С. 73–77.
- Устинова В. И., Кремнева Н. Е., Осипов А. А., Мишукова Т. Г. Влияние наночастиц железа на почвенную активность каталазы в присутствии гуминовых кислот // Современные фундаментальные и прикладные исследования. 2015. № 3(18). С. 11–15.
- Шнее Т. В., Старых С. Э., Федорова Т. А., Маслова М. Д., Белопухов С. Л., Шевченко А. А. Изменение физико-химических свойств почвенных коллоидов в зависимости от ионного состава почвенного поглощающего комплекса // Плодородие. 2014. № 3(78). С. 33–35.
- Baibekov R. F., Savich V. I., Belopukhov S. L., Razin A. S. New methods of cleaning soil from heavy metals // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. «Advances in Science for Agriculture “Achievements of Science for the Agro-Industrial Complex”». 2021. pp. 012–048.
- Ding W., Liu X., Hu F., Zhu H., Luo Y., Li S., Li H. How the particle interaction forces determine soil water infiltration: specific ion effects // Journal of Hydrology. 2019. Vol. 568. pp. 492–500.
- Moharami S., Jalali M. Effects of cations and anions on iron and manganese sorption and desorption capacity in calcareous soils from Iran // Environmental Earth Sciences. 2013. Vol. 68. no 3. pp. 847–858.
- Mussabayeva B. Kh., Kassymova Zh. S., Aldabergenova M. A. Interpolymer complex of biopolymers as a soil structure-forming agent // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2020. no 1(97). pp. 22–29.

References

- Belopukhov S. L., Grishina Ye. A. Issledovaniye khimicheskogo sostava i roststimuliruyushchego deystviya ekstraktov iz gumifitsirovannoy l'nyanoy kostry [Investigation of the chemical composition and growth-stimulating effect of extracts from humified flax bonfire] // *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 97–103.
- Belopukhov S. L., Savich V. I., Baybekov R. F. Kompleksoobrazovaniye ionov metallov v pochvennykh rastvorakh [Complex formation of metal ions in soil solutions] // *Agrofizika*, 2020, no. 1, pp. 1–8.
- Dubas V. V., Aleksashkin I. V., Mosunov A. A., Yakimova K. V. Spektral'nyye issledovaniya lugovo-chernozemnykh pochv Belogorskogo rayona Respubliki Krym [Spectral researches of meadow black-earth soils of the Belogorsky district, Republic of Crimea] // *Aktual'nyye voprosy biologicheskoy fiziki i khimii*, 2020, vol. 5, no. 2, pp. 359–368.
- Lebedev S. V., Osipova Ye. A., Sal'nikova Ye. V. Izmeneniye kolichestva makroelementov v pshenitse pod deystviyem razlichnykh form zheleza s guminovymi kislotami [Changing the quantity of elements in wheat *Triticum vulgare* Vill. by different forms of iron with humic acid] // *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 6(181), pp. 73–77.
- Ustinova V. I., Kremneva N. Ye., Osipov A. A., Mishukova T. G. Vliyaniye nanochastits zheleza na pochvennyuyu aktivnost' katalazy v prisutstvii guminovykh kislot [Influence iron nanoparticles on soil catalase activity in the presence of humic acids] // *Sovremennyye fundamental'nyye i prikladnyye issledovaniya*, 2015, no. 3(18), pp. 11–15.
- Shneye T. V., Starykh S. E., Fedorova T. A., Maslova M. D., Belopukhov S. L., Shevchenko A. A. Izmeneniye fiziko-khimicheskikh svoystv pochvennykh kolloidov v zavisimosti ot ionnogo sostava pochvennogo pogloshchayushchego kompleksa [The effect of the ion composition of soil-exchange complex on the physicochemical properties of soil colloids] // *Plodородие*, 2014, no. 3(78), pp. 33–35.
- Baibekov R. F., Savich V. I., Belopukhov S. L., Razin A. S. New methods of cleaning soil from heavy metals // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. «Advances in Science for Agriculture “Achievements of Science for the Agro-Industrial Complex”». 2021. pp. 012–048.
- Ding W., Liu X., Hu F., Zhu H., Luo Y., Li S., Li H. How the particle interaction forces determine soil water infiltration: specific ion effects // *Journal of Hydrology*. 2019. Vol. 568. pp. 492–500.
- Moharami S., Jalali M. Effects of cations and anions on iron and manganese sorption and desorption capacity in calcareous soils from Iran // *Environmental Earth Sciences*. 2013. Vol. 68. no 3. pp. 847–858.
- Mussabayeva B. Kh., Kassymova Zh. S., Aldabergenova M. A. Interpolymer complex of biopolymers as a soil structure-forming agent // *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*. 2020. no 1(97). pp. 22–29.