

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФГБОУ ВО Пензенская ГСХА

Н.П. Чекаев, А.Н. Арефьев, Е.Е. Кузина, В.Н. Эркаев

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЧВ**



Пенза 2016

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФГБОУ ВО Пензенская ГСХА

Кафедра «Почвоведение и агрохимия»

Н.П. Чекаев, А.Н. Арефьев, Е.Е. Кузина, В.Н. Эркаев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ

Учебное пособие
для студентов, обучающихся
по направлению 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение

Пенза 2016

УДК 631.41(075)
ББК 40.3(я7)
Ч-37

Рецензент – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий кафедрой «Общее земледелие и землеустройство» ФГБОУ ВО Пензенская ГСХА С.В. Богомазов

Печатается по решению методической комиссии агрономического факультета от октября 2016 г., протокол № .

Чекаев, Н.П.

Ч-37 Физико-химические свойства почв: учебное пособие / Н.П. Чекаев, А.Н. Арефьев, Е.Е. Кузина, В.Н. Эркаев. – Пенза: РИО ПГСХА, 2016 – 225 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с рабочей программой дисциплины «Физико-химические свойства почв» для студентов, обучающихся по направлению 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение. В пособии подробно описываются физико-химические процессы, происходящие в почвах: поглотительная способность почв, окислительно-восстановительные процессы, доступность для растений питательных веществ и т.д. В пособии даются задания и методика проведения лабораторных занятий с целью закрепления знаний и приобретения практических навыков по дисциплине. Данное учебное пособие будет полезно для изучения бакалаврами, магистрантами и аспирантами, обучающихся по направлениям и профилям в области почвоведения, агрохимии, земледелия и смежных отраслей знания.

© ФГБОУ ВО Пензенская ГСХА, 2016

© Чекаев Н.П.,

Арефьев А.Н.,

Кузина Е.Е.,

Эркаев В.Н., 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение.....	5
1	Теоретическая часть.....	9
1.1	Почвенные коллоиды и почвенные растворы.....	9
1.2	Поглотительная способность почв.....	33
1.3	Почвенные растворы.....	63
1.4	Реакция почвенных растворов.....	72
1.5	Реакция почв, растения и почвенные типы.....	77
1.6	Окислительно-восстановительные системы и почвообразование.....	87
1.7	Доступность для растений питательных веществ почвы в связи с природными условиями и культурными воздействиями.....	102
2	Лабораторный практикум	131
2.1	Отбор почвенных образцов и их подготовка к лабораторному анализу	131
2.2	Определение роли почвенных коллоидов и поглощенных катионов в образовании и разрушении почвенной структуры.....	133
2.3	Определение поглотительной способности почвы.....	135
2.4	Качественное определение карбонатности почвы CO_3^{2-}	140
2.5	Определение суммы обменных оснований по методу Каппена-Гильковица (для некарбонатных почв).....	141
2.6	Определение обменных катионов кальция и магния комплексометрическим (тригонометрическим) методом для карбонатных почв.....	143
2.7	Определение кислотности почв и потребности в известковании.....	147
2.8	Анализ водной вытяжки из почвы.....	156
2.9	Определение буферной емкости почв потенциометрическим методом.....	169
2.10	Определение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) почв.....	170

2.11	Определение подвижных соединений минерального питания растений.....	172
	Словарь терминов и понятий.....	180
	Приложения.....	218
	Литература.....	224

ВВЕДЕНИЕ

Почва представляет собой природное тело, образующееся в результате взаимодействия ряда природных факторов, а также производственной деятельности человека. Почва имеет свои законы развития, создающие все разнообразие почв земного шара.

При изучении почв в основу должны быть положены интересы их производственного использования. Почва является средством сельскохозяйственного производства. Возделываемые растения, распространяясь своими корнями в почве, получают из нее воду и питательные вещества; количество и качество образуемой растениями органической массы в большой мере зависят от свойств почвы, от ее плодородия.

К важнейшим физико-химическим свойствам почвы, которые характеризуются аналитическими показателями, относятся емкость катионного обмена (ЕКО), сумма и состав обменных оснований, содержание поглощенных H^+ и Al^{3+} , гидролитическая кислотность, рН солевой и водной вытяжек. Эти показатели хорошо отражают специфику почвообразовательного процесса и особенности состава минеральной части почвы, содержание и состав гумусовых веществ.

Так, значение емкости катионного обмена тесно связано с гранулометрическим (содержанием ила), минералогическим составом и с количеством гумуса. Тяжелые почвы, богатые илом, минералами монтмориллонитовой группы, гидрослюдами и гумусом, имеют емкость катионного обмена 30–70 м-экв. Такая емкость катионного обмена характерна для черноземов, лугово-черноземных, луговых, темно-серых почв и др. Наоборот, бедные илом и гумусом подзолистые, дерново-подзолистые, сероземные и другие почвы имеют низкую емкость поглощения.

В почвах с хорошо выраженным гумусоаккумулятивным процессом при отсутствии процессов разрушения или выноса ила из верхних горизонтов (черноземы, каштановые, темно-серые и др.) наибольшая емкость катионного обмена отмечается в верхних гумусированных горизонтах с постепенным уменьшением ее к породе.

В почвах с отчетливыми элювиальными процессами (лессирование, оподзоливание, осолодение) наименьшая емкость катионного обмена характерна для верхних элювиальных горизонтов и заметно возрастает в иллювиальных и породе. Состав обменных катионов хорошо отражает типовые и подтиповые особенности почв и позволяет в совокупности с другими аналитическими данными более точно диагностировать почвы. Так, подзолистые, дерново-подзолистые, болотно-подзолистые, красноземные, желтоземные и некоторые другие почвы в составе обменных катионов наряду с Ca^{2+} и Mg^{2+} содержат H^+ и Al^{3+} . Обыкновенные, южные черноземы, каштановые и бурые пустынно-степные почвы в составе обменных катионов имеют Na^+ . В солонцах и солонцеватых родах черноземов, каштановых и бурых пустынно-степных почв обменный натрий содержится в повышенных количествах (>3–10 % от емкости поглощения).

Реакция почвы также четко отражает особенности ее генезиса и состава. Так, подзолистые, дерново-подзолистые, красноземные и желтоземные почвы характеризуются кислой реакцией. Черноземы и каштановые почвы имеют реакцию, близкую к нейтральной. Солонцы отличаются щелочной реакцией. Щелочная реакция также свойственна карбонатным горизонтам любых почв. Гидролитическая кислотность характерна для большинства почв таежно-лесной (подзолистые, дерново-подзолистые, болотно-подзолистые, болотные и др.) и лесостепной зон (серые лесные, оподзоленные и выщелоченные черноземы).

Показатели физико-химических свойств имеют важное значение в агрономической оценке почв.

С емкостью катионного обмена связана способность почв удерживать в относительно мобильном (обменном) состоянии элементы питания в катионной форме (NH_4^+ , Ca^{2+} и K^+ и др.) и по мере потребления их растениями из почвенного раствора вновь отдавать их в раствор за счет обменных реакций. Поэтому показатель емкости катионного обмена имеет важное значение в оценке условий питательного режима в почвах. Емкость катионного обмена и степень насыщенности основаниями дают представление о буферной способности почв, значение реакции почв (рН) указывает, насколько благоприятна почвенная среда для развития тех или иных сель-

скохозяйственных культур, поскольку последние предъявляют к ней различные требования.

Значение рН солевой суспензии служит важным показателем необходимости известкования почв. По гидролитической кислотности ведут расчет дозы известковых материалов. Данные по емкости поглощения и гидролитической кислотности позволяют определить эффективность применения фосфоритной муки.

Данные анализа водной вытяжки – основные характеристики химизма и степени засоления почв. Они позволяют составить солевой профиль почвы и судить о том, в какой степени и какими солями засолена данная почва, как распределяются соли по профилю. На основании этих данных определяют классификационное название засоленной почвы, а также необходимость проведения мелиорации, рассчитывают промывную норму и т. п. Поэтому при анализе данных водных вытяжек необходимо: определить общее количество водорастворимых солей, их распределение по профилю и дать название почвы по степени и глубине засоления; установить состав водорастворимых солей (по анионам и катионам) и соотношение между карбонатами, сульфатами и хлоридами и по этим данным определить химизм засоления.

Знания физико-химических свойств почв необходимы для разработки научно обоснованных систем удобрений, севооборотов, проектов мелиорации земель и правильной организации территорий, приемов возделывания сельскохозяйственных культур и окультуривания почв; для более точной и комплексной оценки земель.

Теоретический курс дисциплины «Физико-химические свойства почв» ставит своей задачей изучение химических и физико-химических процессов в почве, определяемых сочетанием природных факторов. Знание характера и направления этих процессов (а также биологических процессов) позволяет установить закономерности почвообразования, помогает выяснить генезис почв.

В задачи дисциплины входит также изучение изменений в характере химических и физико-химических процессов, происходящих под влиянием культурных воздействий на почву.

Задачами лабораторного практикума являются:

– закрепление основных разделов теоретического курса;

– ознакомление студентов с методикой проведения почвенных анализов;

– оценка полученных результатов.

По каждой теме предусмотрены: минимум теоретического материала, методика выполнения работы, перечень необходимой для изучения литературы. Выполненную работу следует завершить заключением, в котором дается оценка полученного результата и предлагаются рекомендации по использованию его в производстве.

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

а) общепрофессиональных (ОПК):

готовности проводить физический, физико-химический, химический и микробиологический анализ почв, растений, удобрений и мелиорантов (ОПК-5)

б) профессиональных (ПК):

готовности участвовать в проведении почвенных, агрохимических и агроэкологических обследований земель (ПК-1);

способности обосновать рациональное применение технологических приемов воспроизводства плодородия почв (ПК-5).

В разрезе этих задач и построено изложение дисциплины «Физико-химические свойства почв», составляющего содержание данного учебного пособия.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ КУРС

1.1 Почвенные коллоиды и почвенные растворы

Почва представляет собой полидисперсную систему, в которой первичные механические частицы и агрегаты имеют самые разнообразные размеры, колеблющиеся от сантиметров до микронов и микромикрон. С уменьшением диаметра частиц дисперсные системы приобретают ряд своеобразных свойств, обязанных значительному увеличению внутренней суммарной поверхности тела.

По подсчетам К.К. Гедройца, внутренняя поверхность 20-сантиметрового пахотного слоя на 1 га растет в зависимости от диаметра частиц, слагающих почву.

Внутренняя поверхность коллоидных систем (с диаметром частиц, меньше 0,30–0,25–0,1 мк) отличается очень большими размерами и достигает 1000–3000 м² на 1 г вещества.

В разбавленном состоянии коллоидные системы отличаются весьма высокой устойчивостью. Они могут фильтроваться через грубые среды, но не проходят через плотные фильтры и не диффундируют через полупроницаемые перепонки и клеточные мембраны. Коллоидные частицы видны в ультрамикроскопе.

Дисперсные системы с диаметром частиц меньше 1 мкм представляют собой уже молекулярные растворы, способные диффундировать и проходить через полупроницаемую перепонку. Частицы этих систем в ультрамикроскоп обычно не видны.

Именно в дисперсных системах с частицами коллоидного размера развиваются те важнейшие свойства, которые отличают коллоидные системы от молекулярных и ионных растворов, с одной стороны, и от грубых дисперсий и суспензий – с другой. Коллоидно-дисперсные системы, имея гигантскую внутреннюю поверхность, обладают большой свободной энергией, резко выраженной поглотительной способностью, свойствами коагуляции и пептизации, набухания и связывания жидкости.

Содержание почвенных коллоидов в почвах редко превышает 30–40% по весу, однако многие важные свойства почв, в особенности водный режим, динамика питательных веществ и других элементов почвенного плодородия, связаны с коллоидами. Несмотря на относительно небольшое весовое количество, огромная внут-

ренная поверхность и свободная энергия коллоидов сказываются на свойствах всей почвенной массы. Почвенные коллоиды играют важную роль в качестве цементирующих и клеящих веществ при формировании почвенной структуры, плотных и слитых горизонтов или конкреций, при образовании покровов, налетов и пленок в порах и трещинах.

В познании роли почвенных коллоидов в формировании почв и почвенного плодородия особенно много сделано выдающимся советским ученым К.К. Гедройцем, а также его учениками и последователями И.Н. Антиповым-Каратаевым, А.Ф. Тюлиным, Е.Н. Талоном. Много в изучении природы и значения почвенных коллоидов сделано швейцарским почвоведом Г. Вигнером, шведским почвоведом С. Матсоном и американским ученым Ф. Келли.

В последнее время выяснилось, что при определенной дисперсности в коллоидном состоянии могут находиться и кристаллические вещества (например, золото, серебро, хлористый натрий). Многие вещества, которые считались аморфными, в действительности, по данным рентгеновских исследований, оказались скрытокристаллическими (глины, некоторые белки). В то же время, эти вещества ведут себя как типичные коллоиды, проявляя почти все свойства, характерные для некристаллических аморфных соединений – «истинных коллоидов».

1.1.1 Состав и происхождение почвенных коллоидов

По химико-минералогическому составу и происхождению в коллоидно-дисперсных системах почв необходимо различать коллоиды минеральные, органо-минеральные и органические (включая живые ткани).

Разнообразными исследованиями доказано, что в составе коллоидно-дисперсных минералов абсолютно преобладают вторичные глинные минералы типа монтмориллонита, бейделлита, вермикулита, иллита, каолинита, аморфные и кристаллические гидроокиси полуторных окислов, кремния и др. Обломки первичных минералов изверженных пород в составе минеральных коллоидов представлены крайне незначительно и по преимуществу тончайшими частицами кварца, так как по мере возрастания степени дисперсно-

сти происходит все более полное разрушение этих первичных минералов.

Так, в бурых почвах США в составе коллоидов с диаметром частиц 2–0,2 мк преобладают кварц, иллит, каолинит; с диаметром 0,2–0,08 мк обычно иллит и каолинит, кварц практически отсутствует. Во фракции меньше 0,08 мк преобладает чаще всего монтмориллонит. Отсюда ясно, что происхождение минеральных коллоидных частиц в почвах обязано трем группам процессов: разрушению – диспергированию первичных минералов, взаимодействию и новообразованию различных соединений и полимеризации (конденсации) частиц из растворенных компонентов.

Органо-минеральные коллоиды почв обязаны своим происхождением по преимуществу процессам взаимодействия растворенных органических и минеральных компонентов, последующей их полимеризации и выпадению из растворов. К ним относятся гуматы и фульваты кальция, железа, алюминия, марганца, сложные продукты взаимодействия коллоидных растворов гумуса и гидроксида железа и алюминия, гумуса и кремнезема.

Органические коллоиды почв являются продуктами биосинтеза, с одной стороны, и продуктами сложного биохимического разложения и превращения – с другой. Органические коллоиды почв представлены как мертвым (гумус и его компоненты), так и живым деятельным органическим веществом. Живыми коллоидно-дисперсными системами являются клеточные оболочки и корневые окончания деятельных живых корешков растений, клетки микроорганизмов (грибов и бактерий), одиночные макромолекулы белковых веществ типа ферментов.

Таким образом, коллоидно-дисперсные системы почвы являются чрезвычайно сложными как по происхождению, так и по составу.

1.1.2 Типы дисперсных систем в почвах

В составе дисперсных систем почв различают грубодисперсные суспензии, гидрозолы, гидрогели.

Суспензии. Почвенные суспензии представлены частицами с диаметром более 0,25–0,30 мк, взвешенными в почвенных и грунтовых водах. В обычных условиях грубодисперсные суспензии в

почвах, как правило, не существуют. Однако в некоторых случаях они могут периодически появляться, например, когда на поверхности почвы имеется текучая вода после ливня или снеготаяния или при нисходящем движении гравитационной воды по крупным трещинам и ходам. Суспензии постоянно присутствуют также и в речных водах.

Почвенные суспензии отличаются большой неустойчивостью, легко и быстро оседают на стенках трещин и пор на поверхности структурных отдельностей или внутри губчатой массы почвенных горизонтов. Не исключено, что таким путем тонкие суспензии глин и гумуса могут вмываться в более глубокие горизонты, образуя уплотнения и цементацию на месте выпадения в осадок.

Оседание суспензий происходит особенно интенсивно в присутствии солей. Поэтому суспензии, принесенные речными водами в дельты и озерно-морские водоемы, быстро оседают под влиянием легкорастворимых солей. Поливная вода также представляет собой суспензию, в твердой фазе которой находятся органические вещества, глинистые, пылеватые и тонкопесчаные частицы. Такого рода суспензии могут быть устойчивыми лишь при условии непрерывности движения ирригационной воды в каналах и на полях. При застаивании поливных вод на полях происходит быстрое оседание твердой фазы суспензии и осветление стоячей воды. Это отчетливо наблюдается на рисовых полях.

Гидрозоли. В форме гидрозолей почвенные коллоиды существуют также сравнительно редко. Гидрозоли появляются и могут устойчиво существовать в почвах лишь при большом содержании капиллярной, гравитационной или грунтовой воды. В этих условиях (после сезонных дождей, поливов, подъема грунтовых вод, снеготаяния) происходит интенсивное оводнение почвенных горизонтов и переход коллоидов в подвижное состояние гидрозолей. Эти гидрозоли перемещаются вместе с водой.

При выветривании первичных минералов изверженных пород гидрозоли эпизодически появляются в почвенных растворах в форме гидроокисей железа и алюминия, а также относительно устойчивых соединений кремнекислых щелочей. Почвенные растворы и грунтовые воды со щелочной реакцией (рН выше 8,5) способствуют переходу почвенного гумуса, органо-минеральных кол-

лоидных частиц и коллоидного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в состояние подвижных гидрозолей.

Необходимо различать две группы гидрозолей: суспензоиды и эмульсоиды. Суспензоиды – это системы, в которых дисперсная фаза представлена тончайшими твердыми частицами глин каолинитового, кварцевого, иллитового типа. Суспензоиды относительно мало устойчивы, легче коагулируют и после коагуляции не всегда вновь способны к переходу в подвижное состояние гидрозоля.

Типичные эмульсоиды представляют собой коллоидную систему, дисперсная фаза которой составлена тончайшими частицами жидкости и распылена в жидкой дисперсионной среде. Коллоидные частицы эмульсоидов отличаются высокой гидратированностью (оводнением), что отсутствует у коллоидных частиц суспензоидов. Поэтому эмульсоидные гидрозоли характеризуются гораздо более высокой устойчивостью, подвижностью и способностью перемещаться в толщах почвенных горизонтов. Растворы, подобные желатине, клею, белкам, представляют собой типичные примеры эмульсоидных гидрозолей.

Почвенными коллоидами, близкими к эмульсоидным гидрозолям, являются гуматы аммония и натрия, растворы кремнекислых щелочей, гидроокись кремния. Эти эмульсоидные гидрозоли в почвах отличаются высокой степенью дисперсности и большой миграционной способностью. Минералы группы монтмориллонита обладают ясно выраженными свойствами эмульсоидов, особенно в щелочной среде.

Осаждение эмульсоидных гидрозолей из растворов в осадок происходит или вследствие очень высокой концентрации легко растворимых солей, или вследствие дегидратации коллоидных частиц при замерзании или высушивании. Эмульсоидные гидрозоли часто и легко образуют гели. Осадки эмульсоидных коллоидов после повторного увлажнения обычно легко вновь переходят в подвижное состояние гидрозолей. Особняком стоят лишь продукты осаждения коллоидного кремнезема, которые после подсушивания, вследствие начала кристаллизации, утрачивают способность вновь переходить в форму подвижного гидрозоля.

Суспензоидные и эмульсоидные гидрозоли обладают различным отношением (средством) к воде. Эмульсоидные коллоиды гидрофильны, а суспензоидные – гидрофобны. Соответственно

различна их устойчивость против коагуляции, а также способность при увлажнении вновь переходить в подвижное состояние гидрозолей.

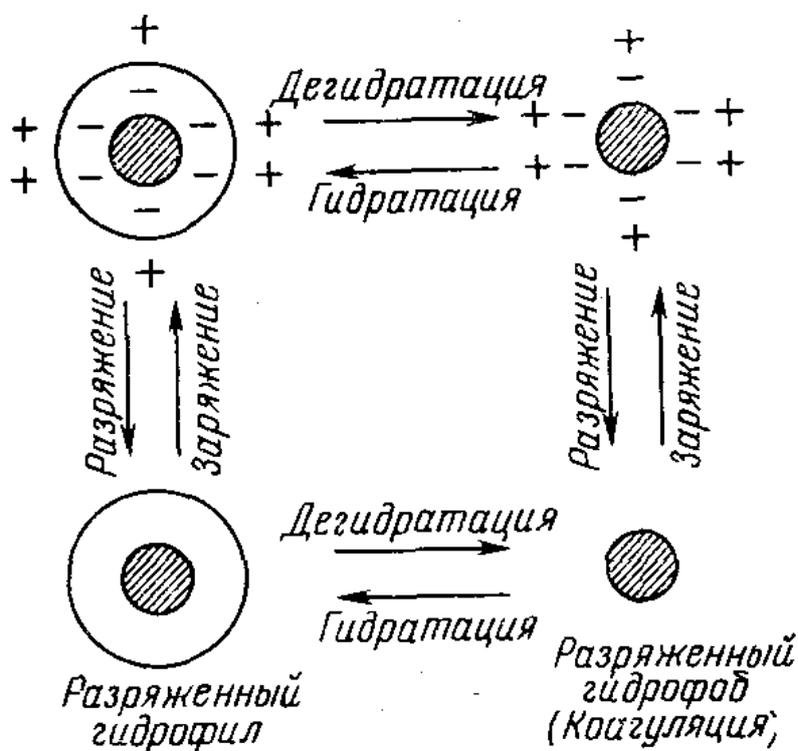


Рисунок 1 – Схема гидрофильных и гидрофобных коллоидов

Из сказанного ясно, что миграция эмульсоидных коллоидов при почвообразовании может быть довольно значительной. Велика также их роль в формировании элювиальных, иллювиальных и аккумулятивных горизонтов и различных новообразований.

Гидрогели. Преобладающая часть продуктов коллоидного типа в почвах находится, однако, в состоянии более или менее оводненных гелей или осадков. Некоторая часть таких осадков находится в аморфном состоянии. Таковыми могут быть свежесажженные хлопья гуматов, гидроокиси кремния, алюминия и железа, продукты их взаимной коагуляции – аллофаноиды. Аморфные пленки минеральных и органо-минеральных гелей, как показал А.Ф. Тюлин, покрывают также первичные обломки минералов, агрегаты механических частиц, грани и трещины крупных отдельностей. Минеральные почвенные гели и коагелы обладают способностью сравнительно быстро переходить в скрытокристаллическое состояние, сохраняя в то же время относительно высокую дисперс-

ность и коллоидные свойства. Скрытая кристалличность подобных минеральных, органо-минеральных и органических почвенных коллоидов легко обнаруживается рентгенографически и электронно-микроскопически. Большая часть вторичных глинных минералов почв и почвообразующих пород представляет собой скрытокристаллические высокодисперсные вещества, морфологически подобные гелям.

Наиболее яркими примерами аморфных гелей являются сухие и малооводненные агар-агар, желатина, клей, некоторые белки, целлюлоза, каучук. В составе почвенных коллоидов этих веществ практически нет. Близкими к ним органическими гелями является почвенный гумус, клетки и плазма микроорганизмов, клеточные оболочки окончаний корешков растений. Особенно широко представлены в почвах продукты взаимной коагуляции (коагели) гидроокисей кремния и полуторных окислов. Здесь имеются все переходы от чисто аморфных форм коагеля до кристаллической.

Высохшие пленки солей метакремневых и ортокремневых кислот (жидкое стекло) также представляют собой типичные минеральные гидрогели, встречающиеся в почвах щелочного типа. В некоторых случаях благодаря присутствию монтмориллонита и аморфного кремнезема вся масса почвенных горизонтов приобретает облик аморфно-кристаллического геля. Такими гелеподобными образованиями являются иллювиальный горизонт солонцов и солодей, верхние гумусовые горизонты содовых щелочных солончаков, плотные, вязкие, слитные горизонты западно-предкавказских черноземов, корочка такырных почв.

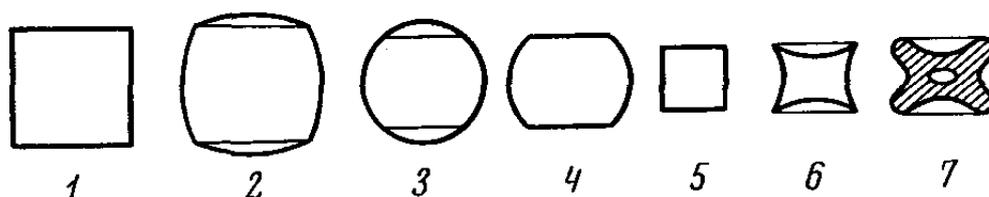


Рисунок 2 – Изменение формы студня при высыхании

Почвенные коллоиды находятся в этих горизонтах в форме гидрофильных (более или менее подсохших, в зависимости от времени года) смесей минеральных, органических и органо-минеральных коллоидов. При высыхании эти гелеподобные почвенные горизонты ведут себя подобно массе агара, крахмала или

клея: они растрескиваются на полигональные отдельности, не давая комковато-зернистых структурных агрегатов (рис. 2). При увлажнении гелеподобные горизонты набухают, увеличиваются в объеме, заплывают, делаются водонепроницаемыми, вязкими и полужидкими, напоминая высокооводненные гидрогели агар-агара и желатины.

1.1.3 Свойства почвенных коллоидов

Почвенные коллоиды обладают специфическими свойствами, которые в значительной степени передаются почвенным горизонтам и всему профилю почвы. Такими важнейшими свойствами являются громадная внутренняя поверхность, наличие у коллоидальных частиц электрического заряда, преимущественно отрицательного, способность адсорбировать газы, молекулы и ионы, способность к набуханию и сжатию в зависимости от влажности, изменению степени дисперсности, обратимому и необратимому застуднению, пептизации и коагуляции. В почвах, бедных коллоидными веществами, содержание их может составлять 5–10% по весу. Обычно же почвы содержат 15–25%, а в некоторых случаях 40–60% и даже 90% коллоидов по весу. Однако, в отличие от лабораторных моделей, представляющих собой, как правило, очень разведенные суспензии и гидрозоли, дисперсные системы почв в природе представлены, главным образом, твердой фазой. Водная (дисперсионная) среда редко достигает 50–60% веса или объема твердой фазы.

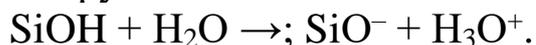
Электрический заряд частиц почвенных коллоидов. Коллоидные частицы с отрицательным (по преимуществу) зарядом можно сравнивать с многовалентным анионом нерастворимой соли. Происхождение отрицательного заряда у частиц почвенных коллоидов обязано сочетанию ряда обстоятельств. Одной из причин этого является кислотный – ацидоидный характер гумусовых коллоидов, силикатных и алюмосиликатных вторичных минералов, преобладающих в почвах. Вода обладает очень высокой диэлектрической постоянной, около 81. Диэлектрическая постоянная у почвенных коллоидов на целый порядок ниже (4–10); при таких соотношениях почвенные частицы должны приобретать отрицательный заряд. Почвенные растворы и природные воды по концентрации

водородного иона в большинстве случаев слабокислые, нейтральные или щелочные. Это способствует отдиссоциированию иона водорода, установлению и поддержанию отрицательного заряда почвенных коллоидов. Отрицательный заряд частиц гумусовых коллоидов обязан наличию функциональных групп COOH , OH , NH_2 , которые отдают свой водород и способны сорбировать другие катионы. Они как бы подобны слабым кислотам.

Отрицательный заряд минеральных высокодисперсных частиц в почвах объясняется тем, что на поверхности коллоиднодисперсных частиц, на изломах, углах и сколах микрообломков кристаллических решеток обнажаются ионы Si , Al , Mg , валентные связи которых не полностью насыщены. Возникает возможность погашения этой «свободной» энергии путем образования внутреннего потенциалопределяющего слоя отрицательно заряженных ионов. Частица получает отрицательный заряд и способность поглощать и обменивать катионы.

По-видимому, кремнекислородные тетраэдры – основной структурный компонент алюмосиликатных и силикатных минералов, – обнаженные на поверхности частиц, играют ту же роль генераторов отрицательного заряда минеральных дисперсных частиц.

Возможно, что появление заряда связано с ионизацией водорода из группы OH по схеме:



Этот путь возникновения заряда характерен для частиц двухслойных (каолинит, накрит и др.) и трехслойных минералов (монтмориллонит, вермикулит и др.). Второй столь же постоянный путь возникновения заряда частиц почвенных коллоидов типичен преимущественно для трехслойных минералов и обязан изоморфным замещениям.

Изоморфное замещение атомов кремния (Si^{4+}) алюминием (Al^{3+}) или другим атомом близкого размера, но меньшего заряда обуславливает возникновение свободной избыточной валентности. Это явление широко распространено в почвенных минералах. Если подобное изоморфное замещение происходит внутри слоев, то тогда возникает не сорбция катионов, а их необменная фиксация (например, калия в иллите). В минералах группы монтмориллонита заряды возникают как на поверхности частиц, так и в кристаллической решетке, на внутренней поверхности подвижных пакетов.

По совокупности названных причин отрицательный заряд и поглощательная способность у трехслойных минералов значительно выше, чем у двухслойных. Гидроокислы кремния, аморфные продукты взаимодействия гидроокислов кремния и гумуса и золь гидрокислов алюминия и железа являются высокодисперсными телами, на поверхности которых всегда имеются отрицательно заряженные карбоксильные группы гумусовых кислот или анионы кремневых кислот (HSiO_3^- , SiO_3^{2-}). Этим также предопределяется отрицательный заряд частиц таких коагелей (например, аллофанов). Отрицательный заряд частиц и способность поглощения катионов тем выше, чем шире в их составе отношение SiO_2 к Al_2O_3 . Величина заряда частиц почвенных коллоидов колеблется в пределах 30–90 мв, достигая в щелочной среде 100–110 мв (усиление отдиссоциирования иона водорода).

Различают постоянный заряд высокодисперсных частиц, обусловленный изоморфным замещением ионов и свободным валентностям, и заряд переменный, зависящий от уровня рН, от ковалентной связи водорода или других катионов с мицеллой, а также от растворения и осаждения пленок полуторных окислов на алюмосиликатных частицах (исследования Дюшофура, Гоше).

Амфолитоидная природа почвенных коллоидов. Экспериментальными исследованиями в последние годы установлено, что природа почвенных коллоидов сложнее, чем это казалось прежде. Шведский почвовед С. Маттсон ввел в химию почв представление об амфолитоидных (амфотерных) свойствах почвенных коллоидов. В бывшем СССР его исследования были продолжены и развиты И.Н. Антиповым-Каратаевым, Н.П. Ремезовым, Н.И. Горбуновым.

Значительная часть окристаллизованных и аморфных почвенных коллоидов является продуктом взаимного осаждения соединений кремния и полуторных окислов из истинных или золеобразных растворов. Соотношение этих компонентов в составе коллоидных частиц может колебаться в различных пределах. Преобладание полуторных окислов в частицах почвенных коллоидов придает им изоэлектрические свойства, склонность к перемене заряда. Почвенные коагели, имеющие узкое отношение кремнезема к полуторным окислам (0,5: 1; 1 : 1), в кислой среде легко приобретают положительный заряд.

По знаку заряда частиц различают: а) отрицательно заряженные коллоиды, или ацидоиды (кислотные коллоиды), к которым относятся коллоидные формы соединений гумуса, кремневых кислот; б.) положительно заряженные коллоиды, или базоиды, к которым относятся гидроокиси алюминия и железа, имеющие положительный заряд.

Однако, те почвенные коллоиды, которые являются сложным продуктом взаимодействия ацидоидов и базоидов, имеют амфолитоидный характер. В слабокислой, нейтральной или слабощелочной среде амфолитоиды чаще имеют отрицательный заряд. В кислой и особенно сильнокислой среде амфолитоиды легко получают положительный заряд.

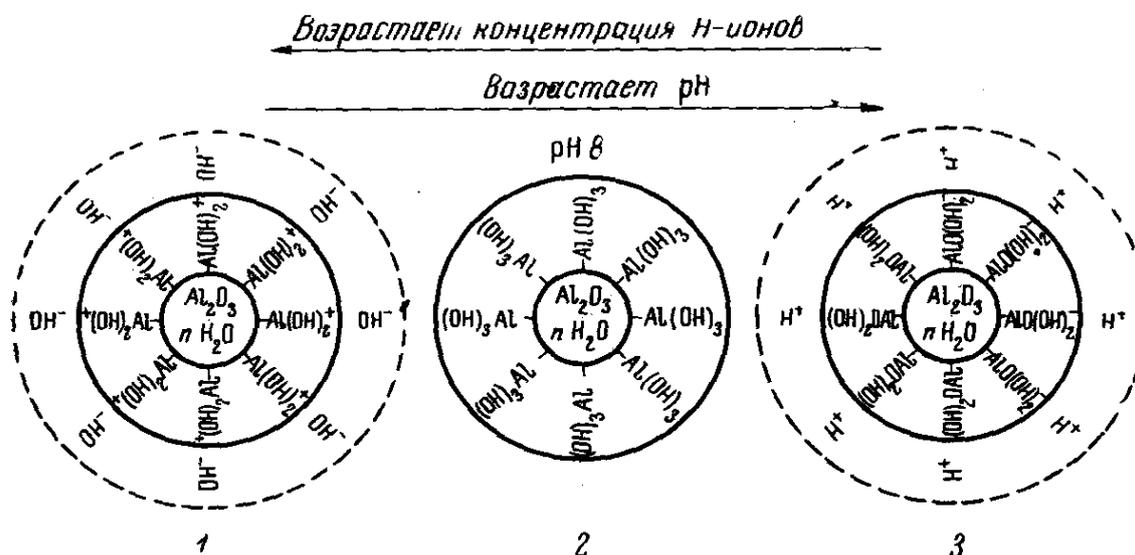
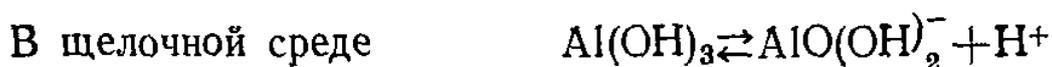
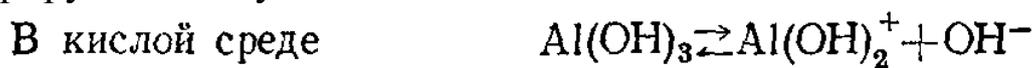


Рисунок 3 – Поведение амфотерного коллоида в зависимости от реакции среды (по Н.П. Ремезову)

- 1 – коллоид электроположителен. Содержит обменные анионы;
- 2 – коллоид электронейтрален. Почти не содержит обменных ионов;
- 3 – коллоид электроотрицателен. Содержит обменные катионы.

Экспериментальная перезарядка почвенных коллоидных частиц требует большей частью кислой реакции. Так, частицы каолинита приобретают положительный заряд при рН ниже 4. Почвенные коллоиды тропических и субтропических красноземных, аллитных и латеритных почв, бедных кремнеземом и богатых полуторными окислами, перезаряжаются при рН 5,5–6,0. Однако, чистая гидроокись железа в лабораторных условиях приобретает положительный заряд при рН меньше 7,1, а коллоидная гидроокись

алюминия легко меняет заряд при рН раствора менее 8,1. Это иллюстрируется следующей схемой:



Тонкодисперсные частицы осадка углекислого кальция имеют положительный заряд.

Некоторые органические вещества, как, например, протеины, также присутствующие в почвах, могут оказаться положительно заряженными даже при рН 10–12. Коллоидный гумус и кремнезем даже в лабораторных условиях при подкислении среды не меняют отрицательный заряд на положительный.

Ацидоидный характер большинства почвенных коллоидов, наличие пленок гумуса и кремнезема на частицах определяют преимущественно отрицательный суммарный заряд частиц и являются причиной того, что почвенные коллоиды и почвы обычно адсорбируют катионы. Однако, амфолитоидная природа почвенных коллоидов, наличие среди них компонентов с положительным зарядом или легко получающих его при подкислении способствует тому, что наряду и одновременно с катионами в ослабленной форме происходит поглощение анионов. В природных условиях, при избытке в почве угольной кислоты и образовании, хотя и на короткие периоды, свободной серной или азотной кислот, положительный заряд и сорбция анионов могут проявляться значительно резче, чем в условиях лабораторного опыта. При сдвиге же реакции в более кислый интервал некоторые почвы и почвенные коллоиды могут устойчиво приобретать положительный заряд с заметным поглощением и фиксацией анионов. По-видимому, этим следует объяснять ненормально высокое содержание фосфора или титана в железистых и бокситовых почвах влажных тропических областей.

Строение частиц почвенных коллоидов. Схема строения отдельной коллоидной частицы показана на рисунке 4 (согласно представлениям, развитым в химии почвенных коллоидов Г. Вигнером, И.Н. Антиповым-Каратаевым, Н.И. Горбуновым, С.Н. Алешиним). Внутренняя часть коллоидной частицы занята ядром. Ядро окружено двумя слоями ионов. Внутренний слой представлен потенциалопределяющими ионами, придающими коллоидной частице отрицательный или положительный заряд, далее идет внеш-

ний относительно рыхлый слой поглощенных ионов противоположного заряда. Ядро коллоидной частицы может быть аморфным или кристаллическим.

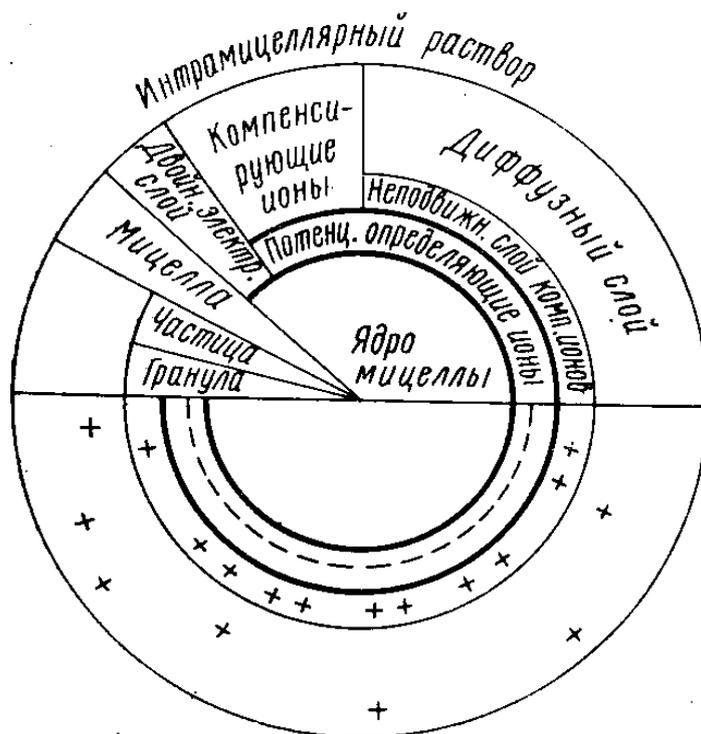


Рисунок 4 – Схема строения коллоидной частицы

Этот тип структуры приложим более всего к аморфным коллоидным системам, например, золям кремнезема, аллофана. Однако эта общая схема по мере накопления данных существенно конкретизируется применительно к определенным группам почвенных коллоидно-дисперсных частиц. Так, частицы коллоидного гумуса представляются в виде сложных фибровидных (волоконистых) переплетений полимеризованных молекул гумусовых кислот с точками отрицательного заряда в местах нахождения функциональных групп. В случае двухслойных глинистых минералов, например, каолинита, коллоидно-дисперсная частица является ультраобломком кристаллической решетки с точками отрицательных и положительных зарядов, что способствует одновременной сорбции катионов и анионов. У минералов группы монтмориллонита ядром коллоидно-дисперсной частицы (мицеллы, гранулы) служит ультраобломок подвижной трехслойной кристаллической решетки минерала.

Точки положительных зарядов рассеяны на внешней и внутренней поверхности частицы. К этим пунктам прикреплены потенциалопределяющие ионы внутреннего слоя, сообщающие частице

высокий отрицательный заряд. Сорбированные обменно-поглощенные катионы образуют внешний диффузный слой ионов.

Рассмотренные различия в структуре коллоидных частиц гумуса и глин каолинитового и монтмориллонитового типа определяют и различия в их катионной поглотительной способности, которая очень велика у гумуса, у минералов группы монтмориллонита и мала у каолинита.

Как можно видеть, современные воззрения на структуру коллоидных частиц в почвах и грунтах усложнились, но в общем опираются на учение о двойном электрическом слое, развитое Гельмгольцем, Фрейндлихом, Штерном (Григоров, 1956, 1964; Злочевская, 1965).

Способность почвенных коллоидов к набуханию. Почвенные коллоиды обладают в большей или меньшей степени способностью к набуханию при взаимодействии с водой. Насыщение коллоидов обменным натрием усиливает эффект набухания. Насыщение их водородом и особенно кальцием, железом и алюминием уменьшает способность к набуханию.

Набухание почвенных коллоидов сопровождается связыванием так называемой осмотической воды и увеличением объема до 500–1000% к исходному. Чем больше в почве содержится гидрофильных коллоидов (монтмориллонита, аллофаноидов), тем в большей степени эта почва набухает при увлажнении. Щелочная реакция среды заметно увеличивает склонность почвенных коллоидов к набуханию при увлажнении.

Солонцы, содовые солончаки, слитые черные почвы (так называемые вертисоль), такырные горизонты почв обладают способностью сильно увеличивать объем вследствие набухания гидрофильных коллоидов. При высыхании же эти почвы сильно сжимаются и растрескиваются. Многократная смена процессов сжатия и набухания в почвах вызывает горизонтальные и вертикальные смещения почвенной массы, образование плоскостей скольжения, перемешивание гумусового и подгумусового горизонтов.

Пептизация почвенных коллоидов. Почвенные коллоиды в определенных условиях могут увеличивать степень дисперсности частиц и из состояния коагулированного осадка переходить путем набухания в состояние подвижного высокодисперсного золя, т.е. пептизироваться. Увеличение дисперсности почвенных коллоидов

и их пептизация происходят: а) при увеличении заряда коллоидных частиц; б) в результате уменьшения концентрации легкорастворимых солей до величин, меньших, чем «порог коагуляции», в) после замены сильнокоагулирующих поглощенных двух- и трехвалентных катионов на пептизирующие одновалентные катионы аммония, калия, натрия, лития, г) в результате увеличения щелочности среды.

Уменьшение количества легкорастворимых солей в почвах с последующей пептизацией почвенных коллоидов наблюдается в природе при естественном рассолении почв или при поливах и промывках засоленных почв в целях их мелиорации.

Замещение в составе поглощенных катионов сильных коагуляторов, например, кальция на калий и натрий, может произойти в результате многолетнего одностороннего внесения таких калийных удобрений, как сильвинит ($KCl \cdot NaCl$).

Подщелачивание почвенного раствора с пептизацией почвенных коллоидов происходит в результате орошения почв слабощелочными водами. Так, вода оз. Севан имеет рН около 9. Воды рек Инд, Нил, подземные воды Ирана, Аргентины, Калифорнии, используемые для орошения, также являются слабощелочными. Наиболее часто активная пептизация коллоидов орошаемых почв связана с накоплением в почве свободной соды, силикатов натрия (при содовом засолении) и появлением в поглощающем комплексе большого количества обменного натрия (более 25% от емкости обмена). Аналогичные явления может вызвать углекислый аммоний ($(NH_4)_2CO_3$) при неумеренных навозных удобрениях.

Пептизация почвенных коллоидов обуславливает пониженную водопроницаемость почвы, уменьшение подвижности воды и ее доступности растениям, склонность к образованию корки при высыхании и потерю почвой комковато-зернистой структуры.

Защитные свойства почвенных коллоидов. Почвенные коллоиды эмульсионного типа, как, например, желатина, коллоидный гумус, коллоидный кремнезем, оказывают так называемое защитное действие на другие, менее дисперсные и менее устойчивые коллоиды. При добавлении к гидрозолям небольшого количества защитных коллоидов малоустойчивые гидрозоли приобретают повышенную устойчивость против коагуляции и сохраняют в большей степени дисперсность и миграционную способность. Защит-

ное действие, по-видимому, обязано обволакиванию частиц пленками защищающего коллоида, возможно, с одновременным увеличением заряда коллоидальных частиц.

Предполагается, что под защитным действием золь гумуса происходит вынос и перераспределение гидроокисей железа, алюминия, марганца. Высказывалась мысль, что коллоидный кремнезем во влажных тропиках способствует миграции и выносу окислов железа и алюминия.

Коагуляция почвенных коллоидов. Почвенные коллоиды могут изменять степень дисперсности вследствие склеивания и агрегирования коллоидных частиц с выпадением в форме хлопьевидного осадка и отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды. Этот процесс называется коагуляцией. Различают коагуляцию обратимую и необратимую.

Коагуляция почвенных коллоидов может возникать в результате различных причин. Так, коагуляция золь в почвах происходит в результате воздействия повышенных концентраций легкорастворимых солей. В тех случаях, когда в почвенном растворе концентрация солей превышает так называемый порог коагуляции, т.е. ту минимальную концентрацию, выше которой начинается оседание коллоидов, коллоидная система быстро утрачивает устойчивость, дисперсность ее уменьшается и золь выпадает в форме осадка. Коагулирующая сила легкорастворимых солей тем выше, чем меньше концентрация их при «пороге коагуляции».

Относительная коагулирующая сила хлоридов и сульфатов щелочных земель в десятки раз превышает коагулирующую силу хлоридов и сульфатов щелочей. Коагулирующая же сила солей трехвалентных металлов во много сотен раз превышает коагулирующую силу солей одновалентных металлов.

Нисходящее движение золеобразных растворов в почве часто приводит к непосредственному контакту высокодисперсных почвенных коллоидов с нижележащими солевыми горизонтами, в которых имеются значительные концентрации карбонатов, сульфатов, хлоридов кальция, магния, натрия. В этих случаях происходит резко выраженная коагуляция почвенных коллоидов, с образованием так называемых иллювиальных горизонтов.

В засоленных почвах, содержащих большое количество сернокислых и хлористых солей, коллоидные и глинистые фракции

почвы находятся также в коагулированном состоянии. Исключением являются почвы содового засоления, обычно отличающиеся высокодисперсным состоянием и пептизированной почвенных коллоидов.

Для углекислых солей натрия и калия вообще характерна слабая коагулирующая сила, даже при сравнительно высоких концентрациях. Только при содержании в почвах 3–5% углекислый натрий вызывает коагуляцию коллоидов. При малых же концентрациях углекислые соли щелочей, едкие щелочи и гидроокиси щелочных земель вследствие сильного возрастания рН вызывают сильную пептизацию почвенных суспензий и коллоидов и их стабильность.

В процессе коагуляции под влиянием растворов электролитов различаются две фазы. Первой фазой является поглощение и обмен катионов электролитов на поглощенные катионы дисперсной фазы. Собственно коагуляцией является вторая фаза, наступающая после обменной адсорбции. С этой точки зрения коагуляцию почвенных коллоидов можно также рассматривать как следствие различного воздействия поглощенных катионов. Поглощенные катионы обладают различным коагулирующим эффектом, который зависит от их валентности и величины атомного веса.

Необратимость коагуляции в результате поглощения катионов почвенными коллоидами убывает в следующем порядке:



Наиболее полную и устойчивую коагуляцию почвенных коллоидов вызывают трехвалентные катионы алюминия. Сильными коагуляторами являются также поглощенный барий и кальций. Калий и особенно натрий и литий способствуют диспергированию и пептизации коллоидов. Этим же свойством обладает обменный аммоний. В черноземах, луговых, перегнойно-карбонатных, коричневых, сероземных почвах, благодаря преобладанию поглощенного кальция среди адсорбированных катионов, коллоиды находятся в устойчиво коагулированном состоянии, что обуславливает высокую агрегированность и благоприятные физические свойства этих почв. В содовых солончаках, солонцах и солонцовых почвах в числе поглощенных катионов значительное, иногда преобладающее место принадлежит натрию и магнию, сообщающим

почвенным коллоидам и почвам высокую диспергированность, пептизированность и неблагоприятные водно-физические свойства.

В природе коагуляция почвенных коллоидов часто происходит в результате взаимодействия коллоидных частиц, имеющих противоположные заряды. Так, золи гидроокиси алюминия, железа, марганца, имеющие положительный заряд, встречаясь с гидрозолями гумуса или кремнезема, для которых характерен отрицательный заряд, вступают с ними во взаимодействие. В результате происходит полная или частичная взаимная коагуляция. Полная взаимная коагуляция обычно наблюдается в определенных интервалах соотношений положительно и отрицательно заряженных зольей, когда образуются наиболее устойчивые коагели. За пределами соотношений, вызывающих взаимную коагуляцию, устойчивой остается смесь гидрозолей, имеющая суммарный заряд частиц, свойственный преобладающему компоненту.

В большинстве случаев продукты взаимной коагуляции дают устойчивые в воде органо-минеральные коагели и коагели алюмосиликатов. Так, устойчивые коагели гуминовой кислоты и полуторных окислов образуются в гидроморфных черных луговых почвах. Водостойчивые, непептизирующиеся коагели полуторных окислов и кремнезема имеются также в аллитных и фераллитных красноземных почвах влажных тропиков и субтропиков. Общеизвестна водопрочность мелкокомковатых и зернистых агрегатов этих почв.

Коагуляция почвенных коллоидов может быть также вызвана медленным подсушиванием их, обезвоживанием, а также быстрым воздействием отрицательных и положительных температур, что сопровождается обезвоживанием почвенных коллоидов. Высокие температуры, порядка 300–500°, способствуют необратимой коагуляции почвенных коллоидов. Под воздействием температур около 70–80° также происходит некоторая коагуляция коллоидов, хотя и не очень устойчивая. На этом основана предложенная В.А. Ковдой в тридцатых годах термическая мелиорация бесструктурных солонцовых почв с помощью обжига или черного пара. Летнее прогревание или зимнее промораживание почв сопровождается образованием агрегированного структурного горизонта в результате совокупного действия на коллоиды высушивания, прогревания и промерзания.

Гумусовые коллоиды очень стабильны (более, чем минеральные), труднее коагулируют под влиянием одновалентных ионов, но чувствительны к кальцию и тяжелым металлам и очень реагируют на изменение температуры, высушивание и промерзание. Если коагуляция гумусовых коллоидов происходит под влиянием кальция, то гумус превращается в устойчивый цемент, агрегирующий почвенную массу.

Коагуляция коллоидов под действием легкорастворимых солей одновалентных катионов, а также в результате воздействия отрицательных температур и высушивания чаще всего обратима. Структурные агрегаты, образующиеся в почвах под влиянием обратной коагуляции, обычно отличаются малой водоустойчивостью. Напомним, что при промывках солончаковых почв наступает сильная гидрофилизация почвенной массы, распад структурных агрегатов, что обуславливает низкую водопроницаемость. Это связано с неустойчивой коагуляцией коллоидов солончаковых почв при воздействии легкорастворимых солей.

Застудневание почвенных коллоидов. Некоторые лиофильные почвенные коллоиды, типа гумуса, гидроокиси кремнезема, органо-минеральных и аллофановых кремне-глиноземных коагелей, при относительно низкой влажности почв переходят в студнеобразное состояние.

По условиям увлаженности почвенные коллоиды в природе по преимуществу находятся в состоянии близком или подобном гелям. Примерами таких почвенных органо-минеральных гелей являются молодой глинистый аллювий, солонцевые и глеевые горизонты, такырные коры, слитые почвы, аллофановые («гидрольные») почвы вулканических пеплов.

Переход гидрозолей в состояние гелей, т.е. процесс остудневания, имеет некоторые общие черты с коагуляцией. При застудневании прекращается броуновское движение коллоидно-дисперсных частиц, устанавливается внутренний контакт между оводненными частицами дисперсной системы и образуется как бы эластичный сеточный каркас (подобный пчелиным сотам), приводящий систему в состояние полутвердого тела. Молекулы дисперсионной среды прочно связываются с дисперсной фазой, утрачивая подвижность, свойственную состоянию золь (рисунок 5).

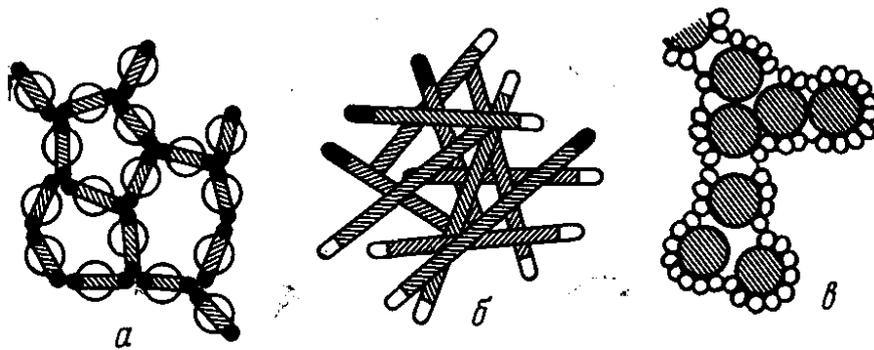


Рисунок 5 – Схемы структуры студней (гелей) и их образования
a – структура студня (по А. Б. Думанскому), *б*, *в* – агрегат студия и слияние сольватных оболочек частиц при остудневании (по Липатову).

Постепенное обезвоживание гелей при медленном просушивании приводит к замещению воды в тонкопористой губчатой ткани геля воздухом. Органо-минеральные гели при этом сохраняют способность при повышении увлажнения вновь переходить в подвижное состояние гидрозоля. Гели кремнезема и многие коагели после высушивания начинают кристаллизоваться и утрачивают способность к последующему диспергированию и пептизации.

Часть минеральных гидрогелей выпадает на месте в осадок в результате застудневания коллоидов, возникающих при выветривании минералов или при минерализации органических веществ. Образование гелей происходит также в результате взаимной коагуляции разноименно заряженных гидрозолей кремнезема и полуторных окислов на путях их миграции.

Гумусовые гидрогели образуются при действии поглощенных металлов (например, гуматы кальция), а органо-минеральные гели – при взаимодействии гумуса с положительно заряженными минеральными коллоидами (гидроокислы трехвалентных металлов). Гели покрывают стенки трещин и пор, поверхность крупных обломков породы, цементируют массу почвы или отдельные комочки, образуют концентрические конкреции.

Постепенное высыхание свежего аллювия или глеевых переувлажненных горизонтов переводит гидрозоли в состояние гелей. Известны и обратные случаи, например, переход черноземных почв в гелеподобное состояние в результате многолетнего орошения слабощелочными водами. Это явление вторичного гелеобразования, по-видимому, лежит в основе процессов слитизации орошаемых гумусовых структурных почв. Механизм этого процесса в

настоящее время интенсивно изучается различными исследователями.

Факт обесструктурирования почв после нескольких лет орошения установлен в степных областях и на луговых террасах и низменностях. Предварительно это явление может быть объяснено накоплением аморфных обратимых гелей из поливных щелочных вод и как результат щелочного гидролиза и экстракции щелочными почвенными растворами подвижных компонентов из почвенных минералов. Б.В. Андреев установил, что слабые растворы нейтральных и особенно щелочных солей переводят в подвижное и в гелеобразное состояние в 3–4 раза больше соединений кремнезема, глинозема и железа, чем дистиллированная вода.

Таким образом, возникновение почвенных гелей обязано весьма разнообразным процессам. Нужно, однако, иметь в виду, что почвенные гидрогели содержат всегда значительно меньше влаги, чем студни, которые создаются в лабораторных условиях из агара, белков, желатины, крахмала или жидкого стекла.

Почвенные гидрогели, так же как и гели вообще, подвергаются существенным изменениям под действием факторов внешней среды и времени. Нагревание и промораживание существенно изменяют природу гелей. Почвенные гидрогели при этом обезвоживаются и уменьшаются в объеме, что сопровождается растрескиванием и агрегированием почвенных горизонтов. Полигональные и столбчатые структуры слитых солонцовых и такырных почв, высохшего аллювия обязаны постепенному просыханию и обезвоживанию гелей. Под влиянием обезвоживания, особенно при длительном, постепенном протекании этого процесса, происходит уменьшение заряда и дисперсности гелей. Происходит уплотнение, полимеризация дисперсной фазы, нарастание ориентированности частиц, появляются первые признаки кристаллизации.

Эти процессы, которые носят название старения почвенных гелей, характерны, в частности, для гидрогелей кремнезема и окислов алюминия, железа, марганца, для коагелей типа аллофаноидов. Именно в процессе старения этих гелей и коагелей из коллоидных форм этих соединений постепенно образуются кристаллические формы вторичного кварца, диаспора, гематита, монтмориллонита и др. Подщелачивание или подкисление среды также может существенно ускорять процесс старения гелей и их кристаллизацию. В

этом же направлении воздействуют высокие концентрации солей электролитов, обладающих значительным коагулирующим эффектом.

Оводненные почвенные гели, как, например, глинистый аллювий, пльвуны, свежие илистые ирригационные отложения, глеевые болота, пересыщенные влагой солонцовые горизонты, обнаруживают эффект тиксотропии. Под влиянием высоких концентраций электролитов, сильного изменения реакции среды или длительного покоя в гидрогеле может происходить эффект синерезиса, т.е. разделение жидкой и твердой фазы коллоида. Твердая фаза дисперсной системы при синерезисе сокращает объем, жидкая же фаза остается в виде свободного раствора, легко отходящего от почвенной массы. Повторное увлажнение после синерезиса и высыхания геля далеко не всегда приводит к полному восстановлению гелеподобного состояния осадка и к исчезновению трещин и полигональных структур. Наоборот, они нередко очень длительное время сохраняются в морфологии породы и почвы.

Чем в большей степени выражена обратимость гелеподобного состояния почвенной массы, тем неблагоприятнее водно-физические, физико-механические и агротехнические свойства почв. Почвы с активным гелеподобным состоянием горизонтов, как, например, солонцы, такыры, бесструктурные молодые аллювиальные глины, тяжелые глинистые болота и др., неблагоприятны для развития культурных растений и для обработки. Эти почвы нуждаются в приемах специфической агротехники или в коренных мелиорациях, направленных на ликвидацию неблагоприятных свойств (термические пары, известкование, внесение сульфатов железа и др.).

Почвы, в которых почвенные коллоиды и гидрогели находятся в устойчиво коагулированном состоянии, отличаются хорошими агрофизическими, физико-механическими и водными свойствами. Это черные почвы прерий и саванн, черноземные, лугово-дерновые, перегнойно-карбонатные и сероземные почвы.

1.1.4 Значение почвенных коллоидов в почвообразовательных процессах

Роль почвенных коллоидов в почвообразовании исключительно велика. Гелеподобное состояние солонцовых и слитых горизонтов сообщает почвам крайне неблагоприятные водно-физические и агротехнические свойства, обуславливающие их низкое плодородие. Пептизация почвенных коллоидов, насыщенных обменными щелочами, и переход их в высокодисперсное подвижное состояние сопровождается образованием водонепроницаемых горизонтов, вязких во влажном состоянии и крайне плотных, корковых в сухом.

При господстве в почвах нисходящих или боковых токов воды высокодисперсные пептизированные коллоиды, перемещаясь в нижние горизонты и по уклону местности и коагулируя, образуют водонепроницаемые плотные иллювиальные горизонты, и так называемый, хардпен. При восходящем движении капиллярных растворов тонкие золи полуторных окислов и кремнезема также могут образовать горизонты конкреций или цементированные прослойки.

Состояние физической спелости почв, крошение их под действием почвообрабатывающих орудий и агрегированность в значительной степени зависят от состава и состояния почвенных коллоидов. Устойчивое коагулированное состояние почвенных коллоидов обуславливает хорошо выраженную, водоустойчивую комковато-зернистую структуру почвы и легкость ее обработки сельскохозяйственными орудиями. Склонность почв к заплыванию при увлажнении и, в частности, при поливах, цементация пахотного слоя при высыхании и образование на его поверхности плотной корки свойственны таким почвам, коллоиды которых принадлежат к гидрофильному типу и которые легко переходят в пептизированное подвижное состояние.

Почвенные коллоиды являются носителями так называемого обменного поглощения ионов, представляющего собой важнейший фактор почвенного плодородия. Задержка в почвенных горизонтах важных элементов питания растений – кальция, калия, фосфора – обязана воздействию почвенных коллоидов. Корневое питание растений проходит в значительной степени путем контакта корней и почвенных коллоидов (рисунок 6).

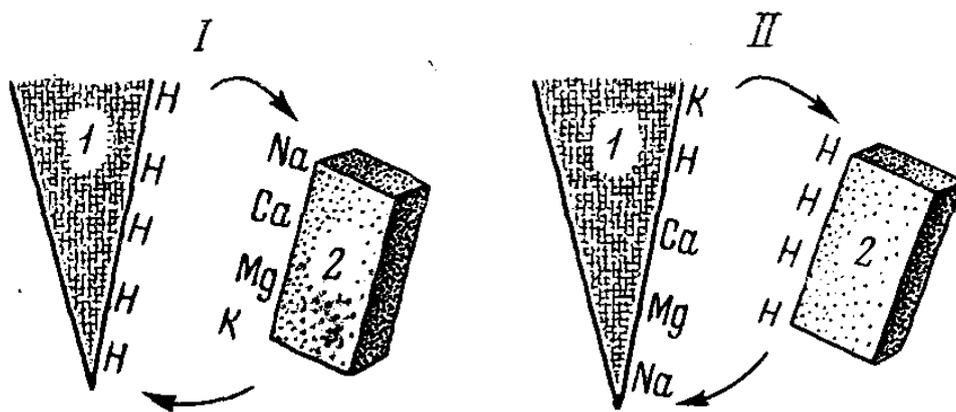


Рисунок 6 – Схема ионного обмена между коллоидными частицами почвы и корнями (по Иенни и Оверстриту, Jenyns. Overstreet)

I – контактное поглощение катионов;
 II – контактное вытеснение катионов;
 1 – корень, 2 – глинистая частица

Между корневой системой растений и почвой протекают сложные биохимические и физико-химические реакции, при которых вытесняются, обмениваются и поглощаются катионы и анионы, необходимые для питания растений (Ca^{+2} , K^+ , NO_3^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} и др.).

Почвенные коллоиды, как и всякие коллоиды, связывают значительное количество воды, поглощая ее и переводя в малоподвижное и недоступное для корневых систем растений состояние. Количество связанной воды такими гидрофильными коллоидами, как аллофаны, свежесажженный кремнезем, составляет десятки и сотни весовых процентов. Почвы, обладающие большим количеством коллоидов этого типа, связывают воду и уменьшают ее доступность растениям. На таких почвах отрицательное влияние засухи будет проявляться быстрее и в более резкой форме (слитые почвы, солонцы).

Почвенные коллоиды в значительной степени влияют на тепловой режим пахотного горизонта. Известно, что при увлажнении сухих коллоидов и при связывании ими жидкой воды происходит выделение значительных количеств тепла. Теплота смачивания особенно велика у гидрофильных коллоидов эмульсионного типа. Почвы, содержащие большое количество коллоидов, отличаются ясно выраженным эффектом выделения теплоты при смачивании и при связывании воды. Теплота смачивания почв колеблется в пре-

делах 2–15 *кал/г*. Возможно, что угнетение и гибель сельскохозяйственных растений после дневного дождя в жаркую погоду или после кратковременных поливов малыми нормами воды объясняются большим выделением теплоты смачивания.

Изучение свойств почвенных коллоидов и их роли в почвообразовании и почвенном плодородии необходимо для правильного понимания происхождения и свойств почв и является важнейшим условием для разработки рациональной, научно обоснованной агротехники и почвенных мелиораций.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют почвенными коллоидами? 2. Строение коллоидной мицеллы. 3. Как образуются коллоиды? 4. Каким зарядом обладают почвенные коллоиды? 5. Что такое коагуляция и пептизация почвенных коллоидов? 6. Какие катионы приводят к коагуляции коллоидов, а какие к пептизации? 7. Минералогический состав почвенных коллоидов. 8. Гидрофильность и гидрофобность почвенных коллоидов и их роль в физико-химических свойствах почв. 9. Какую роль играют коллоиды в создании почвенной структуры? 10. От чего зависит содержание коллоидов в почве?

1.2 Поглотительная способность почв

Громадная внутренняя поверхность, образующаяся в коллоидном веществе, наличие множества точек электрических зарядов и свободной энергии на поверхности коллоидных частиц приводит к тому, что почвенные коллоиды обладают выраженной способностью к поглощению – адсорбции. Поглотительная способность почвенных коллоидов передается всей почвенной массе и проявляется в отношении газов, жидкостей, особенно воды, молекул и ионов веществ, находящихся в почвенных растворах, и, наконец, бактерий и ферментов.

Таким образом, поглотительной способностью почв следует называть их способность поглощать и удерживать (сорбировать) в порах горизонтов, микроагрегатов и на поверхности отдельных высокодисперсных частиц газы, жидкости, молекулы, ионы или частицы других коллоидов.

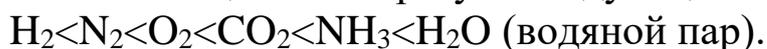
Поглотительная способность почвенных коллоидов в широком смысле выражена тем резче, чем выше степень дисперсности, т.е. чем меньше диаметр коллоидных частиц. Соответственно,

наибольшей поглотительной способностью характеризуются почвы тяжелоглинистого гранулометрического состава, содержащие большое количество минералов монтмориллонитового типа и гумуса. Сниженной поглотительной способностью отличаются малогумусные почвы и грунты грубого гранулометрического состава или содержащие большое количество минералов каолинитового типа.

Совокупность высокодисперсных минеральных и органических веществ, придающих почвам и грунтам поглотительную способность, названа К.К. Гедройцем почвенным поглощающим комплексом (ППК). Поглотительная способность почв имеет громадное значение в геохимии земной коры, генезисе и свойствах почв, водном режиме почв и питании растений, в устойчивости почвенного плодородия. Наконец, поглотительная способность придает почвам важнейшие технические свойства: механическую стабильность и прочность, способность обеззараживания и очистки фильтрующихся вод, способность задерживать радиоактивные и ядовитые вещества и т. д.

1.2.1 Физическая поглотительная способность

Поглощение газов и паров. На поверхности частиц сухой почвы всегда имеется большее или меньшее количество различных поглощенных газов. Энергия поглощения газов и паров зависит от свойств этих веществ и образует следующий восходящий ряд:



Величина поглощения почвой воздуха достигает 2–14 см³ на 100 г почвы; поглощение углекислоты значительно больше и составляет от 45 до 488 см³ на 100 г. Установлено, что чем легче сгущаются газ или пары, тем легче и интенсивнее они поглощаются почвой. С повышением температуры интенсивность поглощения почвой газов и паров резко уменьшается. И наоборот, понижение температуры сопровождается увеличением количества поглощенных почвой газов. Поглощение газов сопровождается выделением некоторого количества тепла.

Влияние атмосферного давления обратно. С увеличением давления почва больше сорбирует газов. Уменьшение давления сопровождается десорбцией газов, их освобождением и поступлени-

ем в почвенный и наземный воздух. Имеется также выраженная зависимость поглощения газов от гранулометрического и химического состава почв. Чем больше в почвах органического вещества (в частности, гумуса), чем больше они содержат гидратов окиси железа, тем интенсивнее они сорбируют газы.

Почва является довольно хорошим поглотителем дымных и газообразных отравляющих веществ (ОВ), хотя и значительно более слабым, чем, например, активированный уголь. Однако, почву можно использовать в качестве подручного материала для защиты от ОВ.

Наличие поглощенных газов является причиной затрудненного смачивания сухих почв в момент ливня или полива. Требуется длительное время для замещения поглощенного воздуха водой, прежде чем произойдет полное смачивание почвы и наступит нормальное впитывание влаги.

При поливах почв или при проведении мелиоративных промывок солончаков поглощенный воздух замещается влагой и десорбируется из почвы. Происходит как бы образование воздушного экрана, что существенно замедляет фильтрацию воды в нисходящем направлении. Для того чтобы обеспечить достаточную скорость фильтрации при промывках солончаков, затопление промываемых полей производится по полосам. При поливе затоплением десорбирующийся воздух, стремительно вырываясь из макро- и микроструктурных агрегатов почвы, разрушает их. Вследствие этого резко ухудшается структура почвы и усиливается склонность к заплыванию и образованию корки.

Для предохранения структуры поливаемых почв от разрушения вместо полива затоплением применяется медленный полив по бороздам, когда происходит равномерное постепенное смачивание почвы и постепенное вытеснение поглощенного воздуха водой. Полив почв методом дождевания, если он производится с относительно умеренной интенсивностью водоподачи, также обеспечивает постепенную десорбцию поглощенного воздуха с сохранением структуры почв. Закрепление в почве парообразной воды в форме гигроскопической влаги является проявлением поглотительной способности почвы в отношении паров. Поглощение паров при этом сопровождается выделением тепла. Также происходит поглощение почвой углеводородов (метана, пропана и других).

Были предприняты попытки рассчитать количество почвенных коллоидов в почве по величине поглощенных паров воды. По В. Робинсону, каждый грамм почвенных коллоидов сорбирует около 0,3г паров воды. Однако, в процессе сорбции парообразной воды имеют место явления, сходные с поглощением жидкости и смачиванием, поскольку часть парообразной воды в процессе сорбции переходит в форму молекулярно связанной или капиллярной конденсированной воды. Поэтому эти расчеты имеют качественный характер.

Поглощение жидкостей. Почвы обладают сильно выраженной поглотительной способностью в отношении некоторых жидкостей. Поглощение жидкости зависит от того, смачивает ли она почву или нет. Жидкости, обладающие меньшим поверхностным натяжением, чем вода, сорбируются почвой значительно слабее; таковы спирт, бензин, бензол. Жидкости, смачивающие почву после вытеснения ими ранее поглощенных газов, обычно поглощаются почвой интенсивнее. Смачивание почвы водой и ее поглощение сопровождается выделением определенного количества тепла (2–10–15 кал/г).

Величина теплоты смачивания почвы при поглощении воды может быть использована для приближенного подсчета содержания почвенных коллоидов. Способность поглощения воды очень сильно выражена у коллоидно-дисперсных минералов, имеющих подвижную кристаллическую решетку (монтмориллонит, некоторые хлориты). Молекулы воды сорбируются в этих минералах не только на поверхности частиц, но и между пакетами решетки.

Поэтому, чем больше в почве содержится органических веществ и гидрофильных коллоидных минералов (аллофаны, монтмориллонит), тем в большей степени почва обладает способностью поглощения и связывания воды. Гигроскопическая и пленочная вода в почвах является поглощенной водой. Некоторые вулканические почвы, содержащие большие количества аллофаноидных минералов, связывают до 300–400% воды по отношению к весу почвы.

Поглощение электролитов. Водная пленка, образующаяся вокруг высокодисперсных частиц почвы, является сферой целого ряда тонких реакций, протекающих в почве. Пленка сорбирован-

ной воды имеет совершенно иную концентрацию электролитов, чем почвенный раствор.

Отношение различных электролитов к коллоидной частице с окружающей ее пленкой сорбированной воды может быть диаметрально противоположным. Молекулы некоторых электролитов поглощаются полностью коллоидальными частицами почвы. Эта, так называемая, положительная адсорбция электролитов имеет место в тех случаях, когда происходит одновременное поглощение как анионной, так и катионной части молекулы. Широко распространены случаи положительного поглощения солей фосфорной кислоты. То же отмечается в отношении углекислых или кремнекислых солей.

Д.Л. Аскинази экспериментально показал, что химическое поглощение фосфатов особенно резко проявляется при взаимодействии суперфосфата с кислой почвой, насыщенной алюминием. Эта реакция сопровождается исчезновением из раствора и Ca^{+2} , и H_2PO_4^- .

В подобных случаях сначала происходит поглощение анионов PO_4^{-3} , H_2PO_4^- , CO_3^{-2} или SiO_3^{-2} внутренним, потенциалопределяющим слоем коллоидной частицы. Сорбированный анион в свою очередь удерживает катионную часть молекулы. Ряд исследователей (Айдинян, Иванов и др.) наблюдали это явление, которое обычно сопровождается еще и увеличением емкости поглощения (цитировано по Возбуцкой, 1968).

Однако, некоторые электролиты, как, например, NaNO_3 , NaCl , проявляют эффект отрицательной адсорбции. Эти электролиты в почвенном растворе не сорбируются коллоидальными почвенными частицами, а, наоборот, как бы от них отталкиваются и повышают концентрацию внешней части почвенного раствора. В сущности происходит одностороннее поглощение сухой почвой воды с отталкиванием электролита в несорбированный водный раствор.

Явление отрицательной адсорбции и одновременно с этим протекающее явление поглощения почвенными коллоидами воды в форме, так называемой связанной воды («нерастворяющего объема воды») оказывают весьма сильное влияние на концентрацию и состав растворов, циркулирующих в почвенных горизонтах. Происходит существенное возрастание концентрации почвенного раствора в той части, которая не поглощена коллоидными частицами.

Возрастание концентрации почвенного раствора, естественно, может сопровождаться выпадением некоторых солей в осадок и сдвигами в физико-химической поглотительной способности.

В результате явления отрицательной адсорбции соли азотной кислоты чрезвычайно легко выщелачиваются из почв атмосферными осадками.

Поэтому не рекомендуется вносить всю норму азотных удобрений в почву под зиму. Отрицательная адсорбция хлоридов, наоборот, является положительным моментом с точки зрения мелиорации засоленных почв. Находясь во внешней, не сорбированной почвенными частицами порции почвенного раствора, хлориды при промывке засоленных почв относительно легко отмываются и уходят вместе с промывными нисходящими токами свободной гравитационной воды. Если бы хлориды натрия обладали эффектом положительной молекулярной адсорбции, мелиорация солончаковых почв методом промывок была бы несравненно труднее.

Явление поглощения молекул электролитов почвой может быть использовано, в случае необходимости, для частичной очистки питьевых вод от солей или отравляющих веществ. Однако, вследствие слабого молекулярного поглощения электролитов почвой подобная очистка может быть произведена лишь почвенной колонной большой высоты.

1.2.2 Обменная (физико-химическая) поглотительная способность

Способность почв поглощать ионы из растворов и обменивать их на другие ионы называется физико-химической обменной поглотительной способностью. Теория обменной поглотительной способности почв разработана советским ученым К.К. Гедройцем, швейцарским почвоведом-химиком Г. Вигнером, шведским исследователем С. Маттсоном, американским почвоведом Ф. Келли.

Обмен и поглощение ионов в почвах – это обратимый процесс, возникающий между раствором и высокодисперсной фракцией твердой фазы. Поглощаются и обмениваются как катионы, так и анионы. Более изучено и более известно явление поглощения и обмена катионов. Однако по мере накопления экспериментальных

данных в почвоведении делается очевидным исключительно большое значение сорбции и десорбции анионов.

Установлено, что непосредственный контакт почвенных частиц между собой, даже без жидкой фазы, также сопровождается обменом поглощенных ионов. Обменные явления начинают заметно проявляться во фракциях с диаметром частиц меньше 20 мк, т.е. уже во фракциях ила и глины.

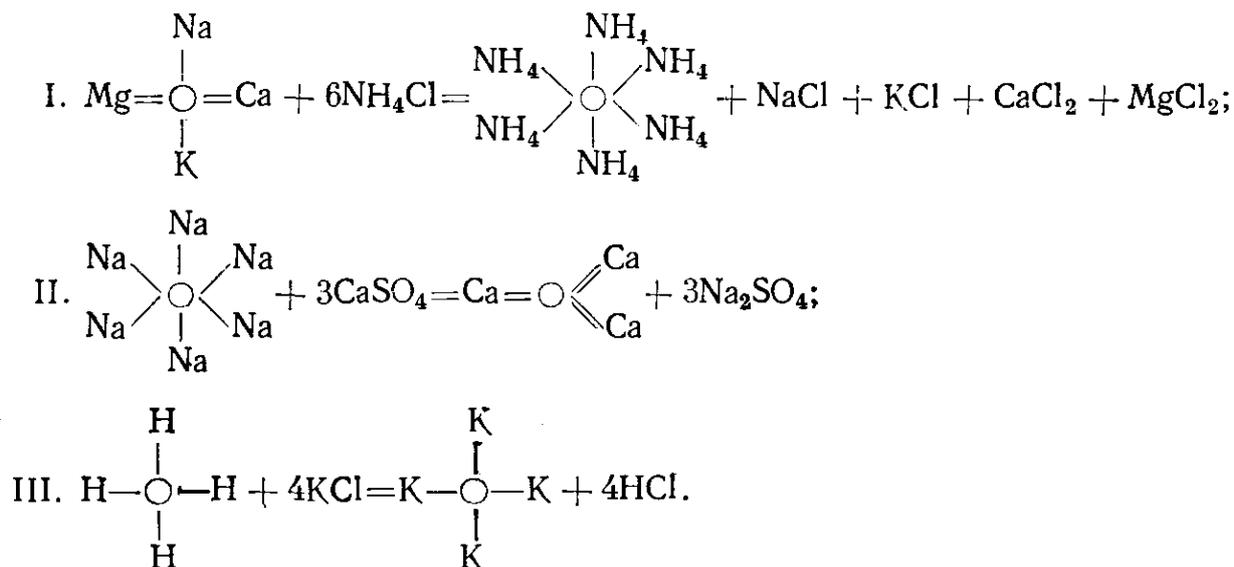
В коллоидно-дисперсной системе возникает как бы подвижное равновесие между внешним раствором, внутренним сорбированным раствором и поглощенными (обменными) ионами. Повышение или понижение концентрации ионов во внешнем растворе (удобрения, соли, вносимые поливной водой, увеличение концентрации при испарении) немедленно влечет за собой цепь изменений в степени насыщенности поглощающего комплекса соответственными ионами.

Основные особенности поглощения и обмена почвенных катионов заключаются в следующем.

Быстрота реакции поглощения и обмена. В случае взаимодействия почвы с раствором электролитов поглощение коллоидно-дисперсными частицами катионов из растворов в обмен на катионы, находившиеся в поглощенном состоянии, протекает довольно быстро. Тем не менее ранние представления о моментальном характере обменных реакций в настоящее время нуждаются в существенном уточнении. В тех случаях, когда почвенные коллоиды представлены преимущественно частицами (мицеллами) компактного строения, обменные реакции имеют чисто поверхностный характер экстрамицеллярных реакций (исследования Г. Вигнера).

Каолинитовые глины имеют экстрамицеллярную структуру, и поэтому на них обменные реакции протекают весьма быстро. Однако, многие коллоидно-дисперсные вещества характеризуются губчатым строением, их тончайшие ультрамикроскопические поры или межпакетные пространства участвуют в обмене. В этом случае обменные реакции имеют интрамицеллярный характер и протекают относительно медленно, так как требуется время для проникновения ионов вглубь мицеллы и для достижения полного равновесия с раствором. Интрамицеллярной структурой обладают органическое вещество почвы, минералы монтмориллонитовой группы, рыхлые гели и коагели и др.

Обратимость и эквивалентность обмена. Поглощение и обмен катионов в почвах при постоянном рН проходят в основном эквивалентно. Это можно иллюстрировать следующими схемами:



Однако, в тех случаях, когда рН циркулирующих растворов электролитов меняется, эквивалентность поглощения и обмена катионов существенно нарушается. При увеличении щелочности раствора электролита возрастает отрицательный заряд частиц и эквивалентность обмена нарушается за счет дополнительной диссоциации и появления обменного водорода.

Величина обменной способности почв, вместе с тем, зависит от валентности и атомного веса поглощенных катионов. Обычно двухвалентные и особенно трехвалентные металлы десорбируют из поглощенного состояния значительно большее количество поглощенных одновалентных катионов, чем одновалентные катионы этой же группы. Внутри групп катионов одной валентности отмечаются некоторые нарушения эквивалентности обмена в связи с различиями атомного веса: катионы большего атомного веса при одной и той же валентности вытесняют больше поглощенных катионов, чем катионы меньшего атомного веса. Эти колебания объясняются различной энергией сорбции и десорбции катионов, что в свою очередь связано с их свойствами.

Наконец, как показано Б.П. Никольским, эквивалентность обмена нарушается при изменениях концентрации катионов в равновесном растворе. Чем выше концентрация раствора, тем относительно больше десорбируется поглощенных катионов.

Если при поглощении и обмене катионов учитываются не только металлы, но и водород, то обнаруживается почти полное сближение эквивалентности сумм поглощаемых и обмениваемых катионов.

Энергия поглощения. Энергия поглощения катионов почвой зависит от валентности катионов, т.е. от величины их заряда. Поэтому двухвалентные катионы поглощаются энергичнее, чем одновалентные. В группе катионов одной и той же валентности энергия их поглощения возрастает с увеличением атомного веса. Так, обычно рубидий и цезий поглощаются энергичнее лития и натрия, барий поглощается энергичнее кальция. Вытеснение же поглощенного катиона, т.е. его десорбция, протекает, наоборот, тем полнее, чем меньше валентность и атомный вес катиона, находящегося в поглощенном состоянии. Соответственно, наибольшей десорбируемостью отличаются одновалентные катионы, труднее десорбируются двухвалентные и особенно тяжелые трехвалентные катионы.

Такие многовалентные ионы, как Mn, Cu, Zn, поглощаются особенно энергично, медленно десорбируются и слабо вымываются. Однако, в кислой среде Al может их легко вытеснять. Г. Вигнер энергию поглощения ставит в зависимость не только от величины электрического заряда, но и от гидратации катиона.

Под гидратацией понимают ориентирование молекул воды вокруг иона под влиянием электрического поля. Гидратация является весьма важным свойством катионов, обуславливающим их поведение, особенно в гидрофильных коллоидах. Она характеризуется числом гидратации, т.е. числом молекул воды, приходящихся на один ион, и зависит от валентности иона и ионного радиуса. Наиболее гидратированными являются ионы с меньшим истинным радиусом. Большие числа гидратации и, следовательно, большие гидродинамические радиусы ионов Li и Na по сравнению с другими определяют меньшую энергию поглощения этих катионов. С другой стороны, эти ионы, находясь в поглощенном состоянии, придают частицам больший заряд, большую гидрофильность, более рыхлое строение коллоидной частицы и сами легко диссоциируют из поглощенного состояния.

С разбавлением почвенных растворов (дожди, поливы) сорбируемость возрастает, особенно сильно у двухвалентных ионов и меньше у одновалентных. Поэтому поглощение Ca^{+2} и его количе-

ство в обменном состоянии в эти моменты возрастают. Наоборот, при концентрировании растворов активность двухвалентных ионов падает быстрее, чем одновалентных. Поэтому из более концентрированных растворов Na^+ поглощается почвами интенсивнее других катионов.

Природа адсорбента также влияет на отбор ионов при поглощении их почвой (селективное поглощение). Обилие грубого гумуса (или торфа) способствует селективному поглощению H^+ . Гуминовая кислота интенсивно сорбирует Ca^{+2} . Преобладание глин каолинитового типа в кислых условиях способствует сорбции H^+ , Al^{+3} , NH_4^+ . Иллит в условиях нейтральной среды способствует поглощению K^+ и MNH_4^+ . Гумусовые монтмориллонитовые почвы чаще всего насыщены Ca^{+2} и Mg^{+2} , хотя нередко в них обнаруживаются значительные количества обменных Na^+ и K^+ . В числе обменных катионов в почвах весьма распространены Ca, Mg, K, Na, H, Al, менее распространены NH_4 , Mn, Cu, Zn, Co, Ni, а также стабильные и радиоактивные изотопы.

Необменное поглощение катионов. Наряду с обменным поглощением катионов существует необменное поглощение – фиксация. Неосинтез почвенных минералов всегда сопровождается исчезновением из растворов и фиксацией кремнезема и полуторных окислов, части ионов K, Ca, Mg, входящих в кристаллическую решетку вновь возникающих минералов. Но наряду с этим экспериментально установлено распространенное явление собственно необменной фиксации почвенными коллоидами K^+ и NH_4^+ , а также Rb^+ и Cs^+ .

Это явление, объясняемое различными авторами весьма различно (межпакетная фиксация иллитом, фиксация в пустотах, образуемых контактом кремнекислородных тетраэдров, уменьшение емкости поглощения, фиксация органическими соединениями), изучено недостаточно. Однако в геохимии и агрохимии азота и калия это явление играет существенную роль (Возбуцкая, 1968).

Показатели поглотительной способности. Поглотительная способность почвы характеризуется суммой всех поглощенных катионов (включая водород), выраженной в миллиграмм-эквивалентах на 100 г сухой почвы. При этом, для характеристики относительного количества поглощенных катионов их содержание

может быть выражено в процентах от суммы всех обменных катионов, принятой за 100%.

Способность почвы в определенных условиях реакции среды (рН около 6,5), состава и дисперсности коллоидов сорбировать максимально возможное количество катионов носит название «емкость поглощения». Емкость поглощения, выражаемая также в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы, обычно совпадает с суммой всех обменных катионов (включая водород), находящихся в данной почве, и колеблется в различных почвах от 10–15 до 40–60 мг-экв на 100 г.

Почвы, содержащие в поглощающем комплексе только обменные щелочные и щелочноземельные катионы, называются насыщенными основаниями. Почвы, содержащие кроме оснований в поглощенном состоянии обменный водород или алюминий, называются ненасыщенными основаниями, кислыми.

Как было показано К.К. Гедройцем, емкость поглощения и состав обменных катионов являются весьма важным диагностическим признаком почв и отдельных горизонтов.

Изменяемость поглотительной способности. Сумма обменных катионов и емкость поглощения почв могут в известной степени меняться в зависимости от реакции среды, дисперсности и состава коллоидов. Увеличение щелочности среды, способствуя возрастанию отрицательного заряда коллоидных частиц почвы, увеличивает емкость поглощения. Увеличение кислотности, уменьшая отрицательный заряд почвенных коллоидов, способствует уменьшению емкости поглощения и уменьшению суммы поглощенных катионов. Сильное подкисление среды может вызвать перезарядку почвенных коллоидов и поглощение анионов.

Поглотительная способность почв весьма сильно зависит от состава почвенных коллоидов, от соотношения в них органических и минеральных компонентов и от минералогической природы глинных минералов. Это видно по величинам поглотительной способности различных компонентов:

	<i>мг-экв/1 г</i>
Гумусовые кислоты	3—9
Почвенный гумус	≈2,6
Монтмориллонит	1—1,7
Иллит	0,3—0,5
Каолинит	0,1—0,2

Эффективность десорбции катионов также в большой степени зависит от природы сорбента и для Са образует следующий нисходящий ряд: каолинит>иллит>монтмориллонит. Эти данные позволяют интерпретировать и оценивать результаты механических, минералогических и химических анализов почв (Duchaufour, 1965). В развитии поглотительной способности верхних горизонтов почв определяющая роль принадлежит прежде всего органическим веществам. Вследствие исключительно высокой поглотительной способности гумуса и гумусовых кислот (до 400–930 *мг-экв* на 100 г), а также монтмориллонита (70–175 *мг-экв* на 100 г) почвы, содержащие большое количество гумуса и минералов монтмориллонитовой группы, отличаются обычно наибольшей емкостью поглощения. Таковыми являются черноземы, дерново-луговые почвы, черные почвы прерий и саванн. В них емкость поглощения часто составляет 40–60 *мг-экв* на 100 г.

Те почвы, в которых содержится немного органических веществ, а минеральные коллоиды представлены гидрослюдами и каолинитом, поглотительная способность которых не превышает 15–20 *мг-экв.* на 100 г, соответственно характеризуются невысокой емкостью поглощения. Так, сероземы Средней Азии, содержащие весьма небольшое количество гумуса и почвенных коллоидов, имеют емкость поглощения порядка 10–15 *мг-экв.* на 100 г. Такырные почвы, формирующиеся в пустынях Средней Азии, имеют емкость поглощения не выше 8–12 *мг-экв.*

В таблице 1 приводятся данные, характеризующие зависимость свойств почвенных коллоидов и, в частности, их поглотительной способности от химического и минералогического состава.

Поглотительная способность почв и почвенных коллоидов чрезвычайно возрастает с возрастанием степени их дисперсности (таблица 2).

Таблица 1 – Поглощительная способность и свойства почвенных коллоидов (по Л.Д. Баверу)

Свойства коллоидов	Минералы, составляющие коллоиды				
	монтмориллонит	монтмориллонит – байделит	байделит	байделит – галлуазит	галлуазит
Отношение SiO ₂ : R ₂ O ₃	5,0	3,8	3,2	2,3	1,3
Емкость поглощения, мг-экв/100 г	95,0	82,0	65,0	47,0	13,0
Гигроскопичность, % (при 30% - ной H ₂ SO ₄)	21,5	20,1	18,1	15,5	6,1
Набухание, см ³ /г	2,2	1,2	0,8	0,6	0,05
Теплота смачивания, кал/г	–	15,0	13,8	11,7	5,9

Таблица 2 – Свойства гранулометрических фракций*

Размер частиц, мм	Поверхность	ММВ	МГ	Емкость обмена	Теплота смачивания
0,01–0,005	100	100	100	100	100
0,005–0,004	167	117	275	225	170
0,004–0,003	214	119	375	425	540
0,003–0,002	300	122	475	640	640
0,002–0,001	500	132	1270	975	910
0,001–0,005	1000	143	6350	–	–
<0,001	–	153	6900	7900	7900

*В относительных величинах. Характеристики для фракции 0,01–0,005 мм приняты за 100.

Емкость поглощения очень резко возрастает при диаметре частиц меньше 0,001 мм. Авторы доказали это и экспериментально, путем сопоставления обменной способности и состава поглощенных катионов в коллоидно-дисперсных минералах до диспергирования и после длительного интенсивного диспергирования на коллоидных мельницах. Искусственное диспергирование увеличивает в 5–10, а иногда в 100 раз емкость поглощения за счет возрастания суммарной поверхности, разрушения кристаллической решетки и мобилизации необменных катионов. Наиболее значительно возрас-

тают количества поглощенных магния и калия, а в отдельных случаях и натрия.

Диспергирование почвенных коллоидов происходит не только под действием таких сильных средств, как специальные коллоидные мельницы (таблица 3).

Простое, но длительное разминание почвы, как установлено исследованиями В.С. Шарова, Р.Х. Айдиняна, Н.И. Горбунова, Б.В. Андреева и других, влечет за собой также существенное возрастание общей степени дисперсности почвенной массы, увеличение поглотительной способности и количества тех или иных обменных катионов.

Следует полагать, что при механической обработке почв во влажном состоянии сельскохозяйственными орудиями происходит аналогичное явление. Возможно, этим следует объяснить возрастание бесструктурности, коркуемости и создание уплотненных подпахотных горизонтов в длительно орошаемых сероземных и черноземных почвах.

Таблица 3 – Влияние измельчения минералов на содержание обменных оснований

Минерал	Емкость поглощения, мг-экв./100 г		Минерал	Емкость поглощения, мг-экв. /100 г	
	до растирания или размалывания	после длительного растирания или размалывания		до растирания или размалывания	после длительного растирания или размалывания
Мусковит	10,5	76,0	Монтмориллонит Бентонит	126,0	238,0
Биотит	3,0	72,5		106,0	328,0
Биотит	22,0	173,0	Са Коллоид из почвы	65,0	203,0
Каолинит	8,0	70,4			

Поглотительная способность почв зависит также от отношения в составе минеральных коллоидов SiO_2 : K_2O_3 , что всесторонне изучено С. Маттсоном. Возрастание этого соотношения способствует увеличению поглотительной способности почвенных кол-

лоидов и почвы. Аллитные и латеритные почвы, глинные минералы которых характеризуются узким отношением $\text{SiO}_2: \text{R}_2\text{O}_3$, обладают крайне низкой поглотительной способностью катионов (3–5 мг-экв. на 100 г). Наоборот, почвы степных областей и аккумулятивных ландшафтов, характеризующиеся обычно широким отношением $\text{SiO}_2: \text{R}_2\text{O}_3$, как правило, обладают высокой поглотительной способностью (40–60 мг-экв.).

Под влиянием нерациональной агротехники поглотительная способность почв может существенно уменьшиться. Так, потеря почвами гумуса в результате окисления, дефляции, эрозии или многолетней монокультуры пропашных сопровождается заметным снижением емкости поглощения. Внесение в почву органических удобрений и периодическая культура многолетних трав в севообороте обогащают почвы свежим органическим веществом, увеличивают содержание в них органических коллоидов и способствуют возрастанию емкости поглощения.

1.2.3 Влияние поглощенных катионов на состояние почвенных коллоидов и на почвы

Вследствие различий в атомном весе, валентности, величине радиуса и степени гидратированности обменные катионы весьма неодинаково влияют на состояние почвенных коллоидов и на почвы. Многовалентные тяжелые поглощенные катионы способствуют значительному снижению величин отрицательного заряда у частиц почвенных коллоидов, уменьшению степени их дисперсности и необратимости коагуляции, ослаблению гидрофильности и набухаемости почвенных коллоидов. Соответственно, почвы, содержащие значительное количество поглощенного кальция, как, например, черноземы и лугово-дерновые, приобретают сравнительно водостойчивую структуру и микроструктуру, благоприятную водопроницаемость, малую набухаемость и усадку, умеренную влагоемкость, повышенную доступность почвенной воды. Вместе с тем, поглощенный кальций придает почвам, как в лабораторных экспериментах, так и в естественных условиях, слабощелочную реакцию (рН 7,0–7,5) (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние обменных катионов на свойства глин

(по Л.Д. Баверу)

Свойства коллоидов	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺
<i>Байделитовая глина</i>						
Гигроскопичность, % (при 3,3% -ной H ₂ SO ₄)	44,76	56,12	49,22	31,12	40,91	41,95
Теплота смачивания, кал/г	13,6	12,0	12,0	9,5	15,0	13,9
Набухание, см ³ /г	0,81	4,97	4,02	0,50	0,91	0,85
Гидратация, см ³ /г (подсчитанная)	5,20	5,25	5,25	4,07	5,20	5,20
Дисперсность частице d<100 ммк, %	37,4	60,1	62,2	56,3	4:9	24,4
<i>Монтмориллонитовая глина</i>						
Набухание, см ³ /г	2,20	10,77	11,08	8,55	2,50	2,50
Гидратация, см ³ /г (подсчитанная)	35,0	28,4	24,1	21,3	24,2	34,0
Дисперсность частиц с d<100 ммк, %	34,0	37,8	35,2	35,7	31,2	31,9

Поглощенный водород способствует гидролизу и разрушению минеральных почвенных коллоидов с распадом их на отдельные окислы, образованию фульватных подвижных форм гумусовых кислот и органо-минеральных соединений, а также высокодисперсных гидрозолей железа и гумуса. Реакция среды под влиянием обменного водорода становится кислой. Почвы и торфа, содержащие большое количество обменного водорода, часто приобретают рН 4, 5. Поглощенный водород по влиянию на набухание и дисперсность коллоидов скорее сближается с кальцием. Деятельность микроорганизмов обычно подавляется под влиянием больших количеств водорода. Плодородие почвы понижается.

Литий, натрий и калий, адсорбируясь почвенными коллоидами, способствуют увеличению заряда и степени дисперсности коллоидных частиц. Одновременно происходит увеличение набухаемости и гидрофильности коллоидов, величины связанной и недоступной растениям воды. Реакция среды под влиянием одновалентных обменных катионов делается щелочной: рН возрастает до 8–8,5, а иногда и до 9.

Почвы, содержащие значительное количество обменного натрия (солонцы, содовые солончаки), сильно набухают, приобретают крайне плохую водопроницаемость и низкий коэффициент фильтрации, высокую влагоемкость, сильную растворимость органических веществ, пластичность и прилипаемость во влажном состоянии, большую усадку и твердость при высыхании. Капилляр-

ное передвижение влаги в почвах, насыщенных обменным натрием, крайне замедляется (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние поглощенного натрия на водные и физические свойства почв (по лабораторным исследованиям А.М. Панкова, С. Маттсона, В.В. Охотина)

Свойство	Степень насыщенности почвы обменным Na, % от емкости										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
рН	–	7,2	7,2	–	–	7,40	–	7,55	–	–	8,04
Набухание, см ³	1,86	–	2,00	2,30	3,20	5,08	–	6,50	–	–	7,20
Степень дисперсности, % частиц <0,001 мм	2,14	5,09	6,8	7,5	8,1	8,7	9,0	9,1	9,1	9,3	9,3
Коллоидный гумус, мг/100 г	39,0	96	190	258	300	1888	2818	2852	2826	2943	3173
Влагоемкость, %	100	107	144	171	186	221	261	290	321	368	364
Набухание, %	100	111	–	113	–	172	–	–	–	–	268
Фильтрация, час	2,25	5,25	24	36	48	50	60	60	60	35	35
Всасывание воды, %	100	80	–	60	–	50	–	–	–	–	20
Число пластичности	14,2	–	17,3	–	–	–	–	18,2	–	–	–
Максимальное прилипание, г/см ²	145,0	–	239,8	–	–	–	–	430,0	–	–	528,5
Объемная усадка при высыхании, %	27,7	–	30,6	–	–	–	–	30,9	–	–	30,9
Сопротивление раздавливанию в сухом состоянии, кг/см ²	79,0	–	101,0	–	–	–	–	120,0	–	–	101,0

Исключительно сильное воздействие обменного натрия на степень дисперсности почвенных коллоидов и на снижение водопроницаемости почвогрунтов привело Д.Г. Виленского, А.Н. Соколовского и Л.П. Розова к мысли об использовании обменного натрия в качестве средства для искусственного снижения водопроницаемости в практике водного хозяйства. Лабораторными и полевыми опытами, проведенными на Украине, под Москвой, в Поволжье и Средней Азии, было установлено, что искусственное насыщение почвенных коллоидов обменным натрием приводит к коренному уменьшению фильтрационной способности почвогрунтов. Это позволяет в практике орошения значительно снизить потери воды на фильтрацию в ирригационных каналах и водохранилищах.

Опыты, проведенные в лаборатории ВНИИГ Почвенного института им. В.В. Докучаева, показали, что в случае замещения всех

обменных катионов почвогрунта на натрий фильтрация в монолитах практически снижается до нуля.

Поглощенный натрий может быть введен в поглощающий комплекс почв из растворов хлоридов, сульфатов, фосфатов, карбонатов натрия, едкого натра и фтористого натрия. Наиболее высокий антифильтрационный эффект достигается введением в почвогрунты поваренной соли и особенно нормальной соды и фосфатов натрия. Хороший результат дает также смесь хлористого натрия с содой и едким натром.

С.П. Засосов и В.А. Шкарупо на основании полевых и лабораторных исследований установили, что внесение хлористого натрия в количестве 1,5–3 кг на 1 м² поверхности ирригационных каналов в сухом виде, а еще лучше в форме концентрированного раствора обеспечивает создание гидроизоляционного экрана, который может служить на карбонатных лёссовых почвогрунтах в течение 5–8 лет.

1.2.4 Поглощение почвами анионов

Поглощение анионов почвой вызывается положительным зарядом коллоидных частиц гидроокисей алюминия и железа, углекислого кальция или положительными зарядами атомов Si, Al, Fe, Mg на внешних краях обломков кристаллических решеток алюмосиликатных глинных минералов.

Выше отмечено, что почвенные коллоиды в большинстве являются амфолитоидами, они способны сорбировать анионы и приобретать положительный заряд в кислой среде. Степень амфолитоидности почвенных коллоидов варьирует. В одних и тех же горизонтах почвы имеются микроучастки, содержащие коллоиды повышенной и пониженной амфолитоидности.

С. Маттсон считает, что поглощение анионов зависит в наибольшей степени от соотношения кремнекислоты и полуторных окислов в коллоидных частицах минералов. Адсорбция анионов будет высокой при отношении $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 = 1$; при отношении $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 = 2$ поглощение анионов и катионов будет более или менее одинаковым; при отношении $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 = 3$ и выше поглощение анионов будет низким, а поглощение катионов – высоким.

Поглощение и обмен анионов проявляются также тем сильнее, чем больше в почвах двухслойных глинных минералов, чем больше в них аморфных соединений гидроокисей железа, алюминия, марганца и чем ниже рН среды. Особая роль принадлежит в этом отношении пленкам гидроокислов алюминия и железа, покрывающим другие минеральные частицы. Имея в виду большую гетерогенность почвенной массы и изменчивость реакции почвенной среды, следует предположить, что при суммарном отрицательном заряде на огромной внутренней поверхности коллоидных почвенных систем всегда имеется много участков с положительным зарядом. Метаболиты почвенных организмов, выделяемые даже в небольших количествах, могут создавать местные подкисленные микроучастки, где амфолитоидность почвенных коллоидов может проявляться интенсивнее и где вследствие этого появляются частицы, сорбирующие анионы.

Физико-химическое поглощение анионов, и в частности аниона фосфорной кислоты, сопровождается эквивалентным обменом других анионов. Такими анионами могут быть SO_4^{-2} , SiO_3^{-2} , HCO_3^- , CO_3^{-2} , NO^- , которые обычно присутствуют в почвах. Есть сведения о том, что поглощенные анионы фосфорной и серной кислот могут замещаться анионами мышьяковой, щавелевой и лимонной кислот.

В большинстве экспериментов установлено, что NO_3^- и Cl^- не поглощаются, а отталкиваются частицами твердой фазы почв. Тем не менее, даже эти анионы могут сорбироваться почвенными дисперсными системами красноземов, латеритов, иллювием подзолов, хотя далеко не так выражено и прочно, как анионы SO_4 и PO_4 .

Намечается следующий общий ряд поглощения анионов почвами: $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{-3} > \text{SiO}_3^{-2} > \text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Этот ряд уменьшения сорбции анионов почвами не вполне последователен и закономерен. Нередко пары анионов меняются местами (особенно PO_4^{-3} и SiO_3^{-2}). Однако, в общем этот ряд отвечает последовательности уменьшения валентности анионов и растворимости солей, образуемых с этими анионами. Не вполне ясны пределы поглотительной способности почв для различных анионов. По данным французских исследователей, емкость поглощения для PO_4^{-3} достигает в почвах 10–40 мг-экв на 100 г (рисунок 7).

Исследования, проведенные И.Н. Антиповым-Каратаевым с сотрудниками, показали, что почти все почвы России способны в

типова-Каратаева не поглощались почвами даже в условиях кислой среды.

Таблица 6 – Поглощение анионов почвами, мг-экв на 100 г
(по И. Н. Антипову-Каратаеву)

Почва	PO_4^{-3}	SO_4^{-2}	NO_3^{-}	Cl^{-}
Краснозем	74,0	7,8	Отрицательная	Слабое поглощение
Подзолистая	41,0	4,2	адсорбция	и отрицательная адсорбция
Чернозем	18,3	3,0		

По данным Н. И. Горбунова, устойчивые ацидоидные коллоиды и черноземные почвы поглощают фосфорную кислоту очень слабо, базоидные коллоиды и почвы, наоборот, интенсивно.

Реакции поглощения и обмена анионов в общих чертах проходят сходно с реакциями поглощения и обмена катионов, однако, в сорбции анионов чаще наблюдаются неполная эквивалентность и отклонения от установленных правил. Наибольшие отклонения проявляют анионы фосфорных кислот, которые легко переходят в необменные формы. Вообще явления сорбции анионов изучены гораздо меньше, чем катионов. Однако, значение соединений фосфора, азота, серы в агрономии так велико, что их динамика в почвах неизменно привлекала внимание исследователей. Особенно много новых фактов в этой области появилось за последние 10 лет. Барбье (Barbier, по Дюшофуру, 1965) показал существование трех форм сорбции и фиксации аниона PO_4 почвами – автодиффузионную, фиксированную и органическую. Две последние формы необменные. Только автодиффузионная форма сорбции PO_4^{-3} является обменной; PO_4^{-3} при этом удерживается: а) алюминием (гидроокисью, свободным, обменным или кристаллической решетки); б) железом (гидратами окиси или обменным); в) кальцием (дисперсным, углекислым или обменным).

Эта форма поглощения аниона PO_4^{-3} обеспечивает полную, высокую и быструю мобильность и возобновляемость PO_4^{-3} в почве. Особенно это относится к PO_4^{-3} , сорбированному кальцием.

Глинные минералы имеют на поверхности пакетов кристаллической решетки точки выхода алюминия и содержат поглощенный алюминий и поглощенный кальций, поэтому они способны

поглощать и обменивать анион PO_4 в весьма большой степени. Монтмориллонит может удерживать из раствора до 0,1 ‰ фосфора, каолинит – лишь 0,014‰ (Blanchet, 1960; по Дюшофуру, 1965); еще значительно поглощают $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – около 4% и $\text{Al}(\text{OH})_3$ – около 23–25%.

Эти формы обменно-поглощенного аниона PO_4 не следует смешивать с выпавшими в осадок нерастворимыми фосфатами железа и алюминия, образующимися в очень кислых почвах и в анаэробной среде при наличии ионов алюминия и двухвалентного железа. Не является обменной также фосфорная кислота, связанная (закрепленная) внутри кристаллической решетки минералов.

Вытеснение сорбированных фосфат-анионов может быть осуществлено сульфат-анионом, гидрокарбонатом раствора едкого натрия, анионами органических кислот. Нитрат- и хлор-анионы, а также ацетат являются очень слабыми вытеснителями фосфат-аниона. Доступность поглощенного фосфат-аниона растениям пониженная, она возрастает только после значительного насыщения почв фосфат-анионом.

Анион SO_4^{-2} поглощается теми же компонентами, что и PO_4^{-3} , и может легко вытесняться последним и обмениваться с ним, он не переходит в фиксированные и малодоступные для растений формы, как анион фосфорной кислоты. (Поглощенный анион серной кислоты не извлекают ни водная, ни солянокислая вытяжки. Его позволяет обнаружить лишь солевая, ацетатная и фосфорнокислая вытяжки. Поглощение SO_4^{-2} , как и PO_4^{-3} , наибольшее у каолинита, затем у иллита и наименьшее у монтмориллонита.

1.2.5 Другие виды поглощательной способности почв

К.К. Гедройц кроме рассмотренных выше видов поглощательной способности почв различал еще механическую, химическую и биологическую поглощательную способность.

Механическая поглощательная способность почв – это их способность задерживать в порах частицы суспензий и эмульсий. Таким образом, явление механического поглощения представляет собой простую задержку почвой тонкодисперсных механических частиц. Такого рода механическая задержка тонких взвесей глин

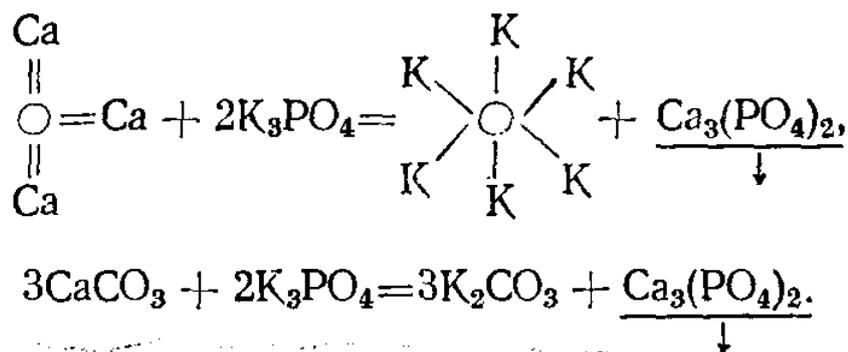
или гумуса происходит при интенсивном промывном режиме пористых и трещиноватых почв.

С явлением механического поглощения почвой грубодисперсных частиц из суспензий встречаются в практике водного хозяйства. Оросительные воды содержат до 3–5 г/л взвешенных механических частиц, поступающих в ирригационные каналы и на поле. При впитывании и фильтрации мутной поливной воды взвешенные механические частицы задерживаются верхней частью почвенного слоя на полях, а осветленная вода проникает глубже в почву. Фильтрация воды в ирригационных каналах также сопровождается внедрением тонкодисперсных механических частиц в толщу грунта дна и стенок канала. Это явление вызывает постепенное снижение фильтрационной способности почвогрунта и называется кольматацией. При проектировании ирригационной сети в сильно-фильтрующих грунтах необходимо предусматривать заранее меры по использованию механического поглощения (заиления и кольматажа) для уменьшения потерь воды из каналов. В этих целях при строительстве размеры канала делаются несколько большими, чтобы в последующем искусственно уменьшить сечение канала за счет наиления антифильтрационного экрана.

Очистку каналов необходимо производить таким образом, чтобы не нарушать и не снимать закольматированный (5–7 см) слабофильтрующий слой.

Химическая поглощательная способность почв в понимании К.К. Гедройца представляет собой образование нерастворимых соединений в почве в результате взаимодействия электролитов с поглощающим комплексом почвы или с солями, находящимися в ней ранее. Примером полного химического поглощения является широко известный в практике земледелия случай поглощения соединений фосфорной кислоты в результате образования трехкальциевого фосфата.

Химическое поглощение фосфорной кислоты – явление, весьма широко распространенное в почвах Средней Азии и Закавказья, всегда содержащих CaCO_3 . Карбонатные почвы особенно нуждаются в интенсивном удобрении соединениями фосфора.



Процессом химического поглощения могут быть переведены в нерастворимые формы и другие соединения. Так, например, при внесении гипса в почву, содержащую значительное количество углекислого натрия (сода), происходит, так сказать, химическое поглощение аниона CO_3 соды и катиона Ca гипса с образованием практически нерастворимого углекислого кальция.

Биологическая поглощательная способность почв в понимании К.К. Гедройца обязана жизнедеятельности микроорганизмов и корневой системы растений. Благодаря биологическому поглощению в почве удерживаются от вымывания весьма важные элементы питания растений: Ca^{+2} , K^+ , NO_3^- , PO_4^{-3} . Биологическое поглощение выводит минеральные вещества из растворимого состояния лишь временно. Как при жизни в форме продуктов метаболизма, так и после отмирания микроорганизмов и корней в результате распада и минерализации органических веществ биологически поглощенные соединения вновь поступают в почвенный раствор.

Напомним, что зольность растений и животных велика. Ежегодно на каждом гектаре растения поглощают и возвращают в почвы сотни и даже тысячи килограммов химических элементов. Тончайшие корневые волоски и их окончания имеют отрицательные заряды, что позволяет растениям сорбировать катионы как путем обмена при прямом контакте без жидкости, так и из растворов.

Подвергая корневую массу электродиализу, можно вытеснить все сорбированные катионы, заменив их на обменный водород. При определении последнего титрованием было установлено, что емкость катионного поглощения у мертвых корешков растений колеблется от 10 до 80 мг-экв на 100 г, причем, бобовые растения более активные сорбенты, чем злаки.

Однако, явления биологического поглощения в почвах, по видимому, гораздо сложнее. Сами живые микроорганизмы – бактерии, грибы, вирусы – активно поглощаются высокодисперсными

почвенными системами. Это блестяще доказано исследованиями Д.Г. Звягинцева и Л.Л. Великанова. Поглощаются также и многие физиологически активные соединения в почве, образованные микроорганизмами (ферменты), и аминокислоты, как основные (лизин, гистидин, аргинин), так и кислые (глутаминовая и аспарагиновая кислоты) и нейтральные.

Исследования Л.Л. Великанова показали, что монтмориллоновые глины (особенно чистый монтмориллонит) обладают очень сильно выраженной способностью сорбировать микробные клетки и продукты их жизнедеятельности. Каолинит, асбест, целлюлоза обладают меньшей способностью сорбировать микробные клетки и органические вещества. Почвы также слабее сорбируют микробные клетки, чем чистый монтмориллонит, особенно почвы подзолистые и красноземные. По данным Л.Л. Великанова, щелочная среда сильно снижает сорбцию микроорганизмов, а слабокислая среда повышает. Лучше других микроорганизмов сорбируются дрожжи, кокковидные бактерии, представители *Pseudomonas*. Многие бактерии сорбируются слабо.

Как показал Д.Г. Звягинцев, в явлениях адсорбции микроорганизмов почвами существуют определенные закономерности, связанные с особенностями микроорганизмов и почвы как сорбента. Так, оказалось, что величина емкости поглощения при одних и тех же условиях для разных микроорганизмов различна. Явления обменной адсорбции микроорганизмов не наблюдаются. Численность сорбированных клеток микроорганизмов возрастает одновременно со степенью дисперсности частиц. В сорбированном состоянии оказывается в десятки и сотни раз больше микроорганизмов, чем в свободном. Черноземные почвы и почвы лугового типа особенно богаты ресурсами адсорбированных активных микроорганизмов.

Основные аминокислоты, ферментные белки при сорбции активно вытесняют из почвы обменные Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , а также замещаются этими катионами в эквивалентных количествах. Сорбция микробных клеток и органических веществ сопровождается склеиванием коллоидных частичек в мельчайшие микроагрегаты. Адсорбированные белковые ферменты и аминокислоты дольше обычного сохраняют доступность для микроорганизмов. Сорбция иногда снижает активность поглощенных микроорганизмов и со-

единений. Однако во многих случаях жизнедеятельность сорбированных бактерий возрастает.

1.2.6 Поглощительная способность почв и питание растений

Ткани растений представляют собой высокогидрофильные гели, отрицательно заряженные или амфолитоидного характера. Между дисперсными системами почвы, коллоидными мембранами и тканями корневых систем растений происходят сложные биохимические и физико-химические реакции, которые малоизвестны. В микроразонах корневых волосков растений благодаря биологическому поглощению и появлению разнообразных корневых выделений создаются иные условия, чем в среднем по горизонту. В процессе роста растения через корневые волоски выделяют как анионы, так и катионы. Из катионов наибольшее значение имеют аммоний и водород; в числе анионов растениями выделяются гидроксил-ион, анионы угольной кислоты HCO_3^- и CO_3^{2-} , анионы органических кислот. Таким образом, корневой аппарат растений, вступая в контакт с поглощающим комплексом почв, в процессе жизнедеятельности выделяет катионы и анионы, способные вступать в обменные реакции с почвой.

Поглощительная способность у растений практически неограничена. В измельченном виде мертвые растительные ткани обладают емкостью поглощения порядка 10–40, а в некоторых случаях и 80 мг-экв на 100 г. Однако, надо иметь в виду, что вследствие непрерывного оттока продуктов, поглощаемых корневыми системами растений, перехода их в ткани растений, в осадок или в комплексные соединения происходит непрерывное поглощение новых и новых порций обменных ионов из почвы.

Поглощенные обменные катионы почв – натрий, кальций, магний, калий – и анионы фосфорной, серной кислот, обмениваясь на катионы и анионы, выделяемые корневыми волосками, поступают в ткани растений.

Экспериментальными исследованиями К.К. Гедройца, О.К. Кедрова-Зихмана, Д.А. Сабина, Е.И. Ратнера и других доказана не только доступность всех поглощенных катионов растениям, но и большое значение поглощенных ионов в почвенном питании растений.

По исследованиям К.К. Гедройца и О.К. Кедрова-Зихмана, оптимальные условия почвенного питания, развития и плодоношения растений складываются в тех случаях, когда поглощенный кальций составляет более половины (50–60%) емкости, а остальные катионы представлены меньшими величинами.

Вегетационные опыты Гедройца и Кедрова-Зихмана на образцах почв, насыщенных одним из катионов (Al, Fe, Mn, Ba, Mg, NH₄, Na, K, H), показали, что растения при этом полностью гибнут или крайне угнетены и дают ничтожный урожай. Исключение составляли ионы Ca и Sr, насыщение почв которыми не сопровождалось катастрофическим ухудшением развития растений. Дополнительное внесение в вегетационные сосуды углекислого кальция значительно улучшало развитие и продуктивность растений. Следовательно, кальций играет исключительную физиологическую роль в жизни растений. Отсутствие в почвах подвижных, доступных для растений соединений кальция приводит к ненормальному развитию растений и к их гибели.

Повышенное содержание в поглощенном состоянии таких катионов, как водород (до 30% от емкости поглощения), магний (до 40%), натрий (до 30–35%), также в резко выраженной форме угнетает сельскохозяйственные растения. Искусственное замещение этих катионов в поглощающем комплексе на кальций обязательно сопровождается значительным улучшением развития растений.

Таким образом, необходимо известкование кислых почв, насыщенных водородом и алюминием, а также гипсование засоленных щелочных почв, содержащих в избыточном количестве поглощенные магний и натрий.

Ненормальное развитие культурных растений при одностороннем преобладании в поглощенном состоянии одного из катионов (кроме кальция) объясняется, по-видимому, рядом причин. В их числе необходимо назвать кальциевое голодание растений и недостаток микроэлементов. О значении микроэлементов можно судить по опытам Кедрова-Зихмана, доказавшего, что добавки микроэлементов в почвы, односторонне насыщенные теми или иными поглощенными катионами, существенно улучшают состояние и развитие растений. Ныне уже твердо установлена положительная роль таких микроэлементов, как Mn, Zn, Co, Ni, присутствие которых в поглощающем комплексе почв весьма полезно для растений.

Особенно выделяется отрицательным влиянием на питание растений избыточное содержание в почвах поглощенного натрия. Даже при оптимальных условиях увлажнения и физических свойств почвы (что всегда-обеспечено в вегетационных опытах) содержание в черноземе 50% обменного натрия резко снижает развитие и урожай растений, а при 70% обменного натрия растения гибнут.

Исследования Е.И. Ратнера показали, что содержание натрия в поглощенном состоянии на уровне 40% емкости обмена и выше расстраивает нормальное поступление кальция и калия в ткани опытных растений. В почвах с избыточным содержанием обменного натрия доступность и поглощение растением обменного кальция и калия резко уменьшаются. Больше того, при содержании поглощенного натрия в почве в количестве 50% и выше от емкости наступает ясно выраженное перемещение калия из тканей растений в почву, что, естественно, сопровождается крайним угнетением и гибелью сельскохозяйственных растений.

Подавляющее преобладание или дефицит тех или иных обменных ионов отзывается не только на плодородии почв и величине урожаев, но и на качестве продукции, на состоянии травоядных организмов (например, дефицит магния или фосфора и кальция у животных). Здесь сказывается также прямой антагонизм пар очень близких по свойствам ионов: K^+ и Rb^+ ; Ca^{+2} и Sr^{+2} ; Se^{-2} и SO_4^{-2} (Тиздаль, Нельсон, 1956), Способность растений использовать обменные ионы различна. Ионы, сорбированные по времени позже, всегда легче десорбируются и более доступны для растений, чем ионы, поглощенные раньше. Это надо учитывать при внесении удобрений и подкормок. Необменно закрепленные (фиксированные) в почвенных коллоидах ионы (железо, калий, фосфат-ион и др.) могут быть практически недоступными для растений. Однако, изменения почвенной среды (рН, окислительно-восстановительного потенциала, количества углекислоты) могут менять степень закрепленности и доступности отдельных ионов.

Целесообразно поддерживать в почвах определенное физиологически оптимальное соотношение поглощенных катионов. Для большинства растений необходимо, чтобы количество обменного кальция составляло 60–70% от емкости поглощения, обменного магния – 10–15% и калия – 3–5%. Желательно также наличие не-

большого количества обменного водорода. Наиболее плодородные почвы Советского Союза – чернозем, пойменные луговые, лугово-дерновые – содержат в составе поглощенных катионов до 70–80% обменного кальция. Подзолистые кислые почвы северных областей, характеризующиеся пониженным плодородием, содержат до 40–50% поглощенного водорода. Малоплодородные и бесплодные солонцовые почвы и содовые солончаки, как известно, характеризуются избыточным содержанием поглощенного катиона натрия.

В содовых солончаках и в солонцах содержание обменного натрия достигает 50–60% от емкости поглощения. Плодородие этих почв даже при орошении весьма невелико.

1.2.7 Возможные методы управления процессом обмена и поглощения катионов почвы

Наиболее благоприятные соотношения и состав поглощенных катионов создаются при высокой поглотительной способности почвы (большой емкости поглощения) и при абсолютном преобладании обменного кальция в составе поглощенных катионов. Длительная обработка и использование почв без травосеяния и без органических удобрений всегда сопровождаются уменьшением емкости поглощения и содержания обменного кальция. В тех случаях, когда почвы характеризуются узким отношением кремнезема к полуторным окислам, емкость поглощения почв может быть повышена путем искусственного силикатирования этих почв.

Как показали исследования В.Г. Тарановской, внесение в красноземные почвы Западной Грузии шлака, содержащего активный кремнезем, или измельченного дунита сопровождается возрастанием емкости поглощения почв. Такую же роль в повышении емкости поглощения красноземных и подзолистых почв играет обогащение их гумусом. Взаимодействие чисто ацидоидных гумусовых веществ с полуторными окислами красноземных и подзолистых почв вызывает увеличение их поглотительной способности. Можно предположить, что в этом же направлении будет действовать обогащение красноземных почв соединениями фосфора.

Повышение ацидоидности почвенных коллоидов методом силикатирования и обогащения почв гумусом (навоз, зеленые удобрения, травосеяние) повлечет за собой увеличение катионной по-

глотительной способности почв и ослабление необменного поглощения соединений фосфорной кислоты.

В кислых дерново-подзолистых почвах и в подзолах емкость поглощения существенно возрастает при известковании и внесении больших количеств органических удобрений. Органические удобрения дают ацидоидные компоненты в составе почвенных коллоидов, повышая тем самым общую поглотительную способность почв. Известкование, ликвидируя кислотность, повышает рН, способствует увеличению емкости поглощения вследствие подщелачивания среды и в то же время улучшает соотношение обменных катионов.

Ликвидация с помощью известкования в кислых почвах избыточного содержания поглощенных водорода, алюминия, железа и марганца устраняет вредное для растений преобладание этих катионов.

В песчаных и супесчаных почвах, поглотительная способность которых от природы крайне низка, положительных результатов можно добиться с помощью внесения глины, ирригационного или сапропелевого ила, торфа, компоста, больших количеств навоза, сидерации и длительного интенсивного травосеяния. Опыт длительного орошения песков Северной Африки показал, что обогащение супесчаных и песчаных почв деятельными глинистыми и органо-минеральными соединениями способствует постепенному увеличению поглотительной способности и плодородия почв.

Гипсование и кислование щелочных солонцовых и солончаковых почв позволяют ликвидировать избыточное количество поглощенного натрия и магния и создать преобладание поглощенного кальция. Однако, и известкование, и гипсование почв дают максимальный эффект лишь в тех случаях, когда они сопровождаются одновременным внесением больших количеств органических удобрений (особенно навоза), а также если они производятся на фоне севооборотов с травосеянием.

Положительное влияние органических удобрений и травосеяния сказывается не только в увеличении поглотительной способности почв, но и в том, что органические удобрения, и особенно разлагающиеся корневые остатки трав, обогащают почвенные коллоиды поглощенным кальцием.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое поглотительная способность почвы? 2. Виды поглотительной способности почв. Их характеристика. 3. Примеры механического поглощения. Положительное и отрицательное значения механической поглотительной способности почв. 4. Примеры биологической поглотительной способности почв. 5. Примеры физического и химического поглощения почв. 6. Значение поглотительной способности в плодородии почв. 7. Что такое физико-химическая поглотительная способность почв? 8. Назовите факторы, влияющие на реакцию обмена. 9. Что такое емкость катионного обмена и сумма поглощенных оснований? 10. От чего зависит емкость поглощения в почве? 11. Роль катиона кальция в агрономических свойствах почв. 12. Какую роль в почве играет катион Na^+ ? 13. Состав поглощенных катионов в различных типах почв (черноземы, каштановые, солонцы, подзолистые, серые лесные, красноземы, солончаки, солоды).

1.3 Почвенные растворы

Почвенные растворы можно определить как жидкую фазу почв, включающую растворенные соли, органо-минеральные, органические соединения, газы и тончайшие коллоидные золи. Жидкая фаза почвы и растворенные в ней вещества находятся в непрерывном взаимодействии с твердой и газообразной фазами почвы, с корневыми системами растений, макро- и микроорганизмами, населяющими почву. Она также непрерывно меняется под действием факторов географической среды, смены метеорологических условий и сезонов года. Содержание влаги в почвах колеблется в широких пределах – от десятков процентов, когда почвенная вода занимает практически всю скважность почвы, до единиц или долей процентов, когда почвенная влага в виде адсорбированной парообразной воды занимает лишь ничтожный объем почвы.

Парообразная сорбированная вода не обладает способностью растворять соли и газы, поэтому следует считать, что влага почвенных растворов представлена всеми формами рыхло и относительно прочно связанной и свободной воды, способной растворять электролиты и газы, а также удерживать вещества в коллоидном состоянии.

Таким образом, содержание почвенных растворов в почвах, пересыщенных водой, может максимально составлять 20–40% и

минимально лишь несколько процентов сверх максимальной гигроскопичности.

Выделение почвенных растворов из почвы тем проще и легче осуществимо, чем выше влажность, т.е. чем больше содержится в почвенных горизонтах свободной и рыхло связанной воды. Свободная гравитационная вода может быть выделена из почвы очень легко, практически без применения большого давления или отсасывания. Для выделения воды из крупных капилляров почвы достаточно давление в $20\text{--}50 \text{ кГ/см}^2$. Для выделения воды из тонких капилляров и пор требуется уже применение высоких давлений, тем больших, чем меньше содержится капиллярной воды в почве, чем тяжелее гранулометрический состав последней и чем более гидрофильны ее коллоидные фракции. Для выделения почвенного раствора при влажности, соответствующей максимальной молекулярной влагоемкости («пленочная вода»), требуется уже давление $500\text{--}1000 \text{ кГ/см}^2$.

Если применить особенно высокое давление, $7000\text{--}10000 \text{ кГ/см}^2$, то можно выделить почвенную влагу, близкую к максимальной гигроскопической. Это свидетельствует о том, что границы, установленные для различных форм влажности и для фракций почвенных растворов, являются условными и сдвигаются в зависимости от давления, применяемого для их выделения.

Почвенные растворы могут быть выделены из почв также методами, основанными на вытеснении почвенной влаги такими жидкостями, как спирт. Спиртовой метод выделения почвенных растворов был предложен в 1907 г. русским ученым В.П. Ищерековым. В настоящее время спиртовой метод выделения почвенных растворов применяется в модификации Н.А. Комаровой. При этом почва смешивается с очищенным кварцевым песком, что позволяет выделить почвенный раствор практически при всех интервалах влажности.

При выделении почвенных растворов с помощью высоких давлений или при вытеснении их из почвы спиртом происходят изменения в химическом составе почвенных растворов и сорбированных ионов. Поэтому не следует забывать, что состав искусственно выделенных растворов отличается от истинного почвенного раствора. В то же время почвенные растворы несравненно лучше характеризуют концентрацию и состав циркулирующих в почве

жидкостей, чем водная вытяжка. Водная вытяжка вызывает еще более глубокие изменения в почве в момент экстрагирования, переводя в разбавленный раствор компоненты, находящиеся в твердой фазе, и вызывая обменные реакции между этими веществами и поглощающим комплексом почвы.

Одним из способов получения наиболее разбавленной фракции почвенных растворов является метод лизиметров. Лизиметры – это специально оборудованные сосуды или воронки, которые закладываются в определенные горизонты почвы с целью улавливания свободной гравитационной влаги, циркулирующей в почвенной толще. Метод лизиметров удобен для изучения почвенных растворов, представленных гравитационными водами. Ценные данные о почвенных растворах глубоких горизонтов почвы можно получить, изучая грунтовые и дренажные воды. Однако, лизиметрические, дренажные и грунтовые воды дают представление лишь о составе наиболее подвижных форм воды. Для изучения почвенных растворов при низких влажностях приходится пользоваться спиртовым методом, суперцентрифугой или прессом с давлением порядка сотен атмосфер.

1.3.1 Происхождение почвенных растворов

Растворы, циркулирующие в почвенных горизонтах, генетически связаны с тремя основными источниками: конденсированными парами, атмосферными осадками и грунтовыми водами. В орошаемых условиях почвенные растворы обязаны своим происхождением, кроме того, поливной и фильтрационной воде.

В почвах с глубокими грунтовыми водами (глубже 10–15 м) питание почвенных растворов обусловлено только влиянием дождей, тающего снега, конденсации паров. В почвах грунтового увлажнения в почвенные растворы добавляется влага, приходящая в форме капиллярных растворов от зеркала грунтовых вод. Степень участия грунтовых вод в питании почвенных растворов зависит от глубины их залегания и напорности.

В жарком климате при близких грунтовых водах, порядка 0,5–1 м, в почвенные горизонты снизу в течение вегетационного периода может поступить от 1000 до 1500–2000 мм воды (10000–20000 м³/га). При залегании грунтовых вод на глубине 2–5 м в течение

года с капиллярной влагой почвенные растворы верхних горизонтов могут получить снизу до 200–400 мм воды (2000–4000 м³/га).

Содержащиеся в почвенных растворах минеральные, органические и газообразные компоненты являются продуктами выветривания, почвообразования и биогенеза в соответствующих горизонтах. Но в почвах грунтового увлажнения значительная часть растворенных веществ принесена восходящим капиллярным током от грунтовых вод. Часть веществ, присутствующих в почвенных растворах, приходит с атмосферными осадками. Такова некоторая часть нитратов, хлоридов, карбонатов и других солей, поступление которых с атмосферными осадками констатировано многими исследователями. В культурных почвах часть удобрений (нитраты, калийная соль) находится главным образом в почвенных растворах.

Газообразная фаза почвенного раствора (углекислота, кислород и др.) поглощена из почвенного воздуха и приземного слоя атмосферы. Присутствующие в почвенных растворах вещества находятся в непрерывном взаимодействии с твердой, газообразной фазами почвы и подвержены закономерным сезонным изменениям под влиянием метеорологических условий и жизнедеятельности организмов.

1.3.2 Состав почвенных растворов

Состав почвенных растворов различных типов почв и горизонтов вполне закономерен. Он отражает историю и свойства почвы, а также сезонную динамику и хозяйственное использование. Концентрация и состав почвенных растворов закономерно изменяются в почвах различных природных зон. В подзолистых и дерново-подзолистых почвах севера России и в красноземных и желтоземных почвах влажных субтропиков Закавказья концентрация почвенных растворов наименьшая. Во влажные сезоны года концентрация почвенного раствора в этих почвах составляет 0,3–1 г/л; однако в сухие летние сезоны она достигает 2–4 г/л. При этом в составе растворенных соединений на одну часть минеральных компонентов приходится 5–15 частей органических веществ.

Соединения железа, кремния, алюминия, а также легкорастворимые углекислые, сернокислые и хлористые соли в почвенных растворах дерново-подзолистых и красноземных почв представлены со-

тыми и тысячными долями грамма на литр. Реакция почвенных растворов подзолистых и красноземных почв часто бывает кислой.

В подзолистых почвах Московской области почвенные растворы характеризуются низкими концентрациями всех минеральных компонентов (сумма не более 1 г/л), особенно во втором полуметре почв, значительным содержанием органических веществ (0,1–0,5 г/л), достигающим максимума в лесной подстилке (3–4 г/л), кислой реакцией (рН 4–5,5), постоянным присутствием аммиака и подвижных форм кремнезема и железа. Органическое вещество почвенных растворов подзолистых почв в большой степени представлено фульвокислотами. Почвенный раствор лесной подстилки имеет повышенные концентрации кальция – до 7–15 мг-экв/л. Этим подстилка резко отличается от остальных горизонтов подзолистых почв, где концентрация кальция в почвенных растворах опускается до 0,3–1,5 мг-экв/л.

В окультуренных подзолистых почвах, по данным И.Н. Скрынниковой, почвенные растворы обладают слабокислой реакцией (рН 5,5–6,5), более высокой концентрацией кальция (до 18 мг-экв/л) и меньшим количеством растворенного органического вещества.

Ничтожной концентрацией отличаются почвенные растворы, циркулирующие в сфагновых болотных почвах. По данным А.В. Пичугина, концентрация почвенных растворов сфагновых болот Белоруссии составляет около 80–90 мг/л, а рН составляет 5. В числе минеральных веществ преобладают бикарбонаты и сульфаты щелочных земель, содержание соединений железа, кремнезема, хлор-иона составляет 5–10 мг/л каждого.

Почвенные растворы осушенных и освоенных торфяных болотных почв севера Русской равнины также характеризуются небольшими концентрациями минеральных веществ и значительными органическими соединениями. Они содержат от 3,5 до 8,4 мг-экв/л кальция (иногда до 20–80 мг-экв/л), от 2–3 до 12,9 мг-экв/л магния, небольшие количества железа, калия и натрия, очень немного соединений фосфора. Иногда в них имеется заметное количество хлор-иона (30–60–80 мг-экв/л на участках, регулярно удобряемых хлористыми калийными солями) и сульфат-иона (2–7–15 мг-экв/л). Часто констатируется аммоний и всегда присутствует небольшое количество нитратов – 2–5–9 мг-экв/л (особенно под пропашными культурами),

Было обнаружено, что в пахотных горизонтах осушенных торфяных почв концентрации почти всех компонентов значительно выше, чем в глубоких подпахотных горизонтах. В сухое время года, т. е. летом, наблюдалось интенсивное сезонное накопление растворимых солей, особенно хлоридов, а также подвижного органического вещества. Интересно отметить, что подобные почвы обладают нейтральной или даже слабощелочной реакцией (рН почвенного раствора 6–8). Весной, после снеготаяния, и после летних или осенних дождей концентрация большинства соединений в растворах уменьшается. И.Н. Скрынникова обнаружила также, что концентрация кальция, магния, калия, нитратов может значительно уменьшаться летом вследствие биологического поглощения (микроорганизмы, корни растущих растений). Главные источники минеральных соединений и азота в почвенных растворах торфяных почв – продукты минерализации торфа, грунтовые воды и вносимые удобрения.

В луговых и черноземных почвах степей России концентрация почвенных растворов выше, чем в подзолистых и болотных почвах, и достигает 1–3 г/л. Однако в отличие от подзолистых и красноземных почв в составе почвенных растворов черноземов преобладают минеральные компоненты, главным образом бикарбонаты кальция, отчасти сульфаты кальция и нитраты. Реакция почвенных растворов чернозема нейтральная или слабощелочная.

Почвенные растворы солонцов, особенно содовых, имеют сильнощелочную реакцию, содержат тонкие суспензии и коллоиды минеральных и органических соединений, а также бикарбонаты щелочей, алюминаты и силикаты щелочей и растворенное органическое вещество.

Почвенные растворы незасоленных сероземов Средней Азии также имеют невысокую концентрацию – 0,5–1,5 г/л; в составе растворенных солей в них преобладают бикарбонаты щелочных земель, содержится некоторое количество сульфатов, хлоридов и нитратов.

Орошаемые незасоленные сероземы имеют более высокую концентрацию почвенного раствора, составляющую 2–7 г/л. Увеличение концентрации почвенных растворов в орошаемых сероземах происходит за счет сернокислых и хлористых солей, поступающих с поливными водами.

Слабозасоленные луговые орошаемые почвы Ферганской долины имеют уже значительно более высокую концентрацию почвенно-

го раствора, порядка 10–20 г/л (в разное время года). В составе почвенных растворов преобладают сульфаты кальция, магния, натрия. Бикарбонаты щелочных земель, хлориды и нитраты занимают подчиненное место.

В солончаковых почвах и солончаках Закавказья и Средней Азии концентрация почвенных растворов достигает колоссальных величин, составляя в разное время года 250–350–420 г/л.

В составе почвенных растворов «сильнозасоленных почв и солончаков преобладающая доля принадлежит хлоридам и сульфатам натрия и магния. Концентрация хлор-иона в этих случаях иногда достигает 100–160 г/л. Иногда отмечается необычайно высокая концентрация нитратов – до 20–30 г/л NO_3 . Концентрация почвенных растворов в почвах грунтового увлажнения, засоленных или незасоленных, в глубоких горизонтах уменьшается, приближаясь к концентрации грунтовых вод.

Почвенные растворы большинства почв насыщены соединениями железа, марганца, кремнезема, бикарбонатами кальция. Поэтому испарение или транспирация этих растворов сопровождается осаждением насыщающих соединений в твердую фазу почвы.

Концентрация подвижных соединений кремнезема в почвенных растворах значительно выше, чем в грунтовых водах.

Оптимальны для сельскохозяйственных растений концентрации и состав почвенных растворов лесных буроземов, серых лесных почв, черноземов, луговых почв долин и незасоленных орошаемых почв. Наилучшее развитие большинства сельскохозяйственных растений происходит при концентрации почвенных растворов в течение вегетационного периода в пределах 3–6 и не выше 10–12 г/л. В этих случаях в составе почвенных растворов преобладают бикарбонаты и сульфаты кальция и в достаточной мере представлены элементы минерального питания растений. Снижение концентрации почвенных растворов до 2–1 г/л и меньше свидетельствует о недостатке элементов минерального питания растений. Увеличение концентрации почвенных растворов за пределы 10–12 г/л вызывает угнетение большинства сельскохозяйственных растений, а при концентрации 20–25 г/л и выше большинство сельскохозяйственных растений развивается ненормально или гибнет.

Отрицательное влияние концентрированных почвенных растворов на сельскохозяйственные растения обязано нескольким фак-

торам: высокому осмотическому давлению, мешающему нормальному поступлению влаги и питательных веществ в корневые системы растений; отравляющему влиянию карбонатов, хлоридов, сульфатов и нитратов щелочей на ткани растений; нарушению нормального соотношения элементов минерального питания, необходимых для растений.

Известно, что с возрастанием концентрации почвенного раствора до 20–50 г/л и выше осмотическое давление возрастает до 15–25 атм. В солончаках осмотическое давление достигает 50–100 атм. Между тем сосущая сила большинства сельскохозяйственных растений не превышает 10–12 атм.

1.3.3 Сезонная динамика почвенных растворов

Чередование времен года вызывает закономерные циклические изменения в водном режиме почв, а следовательно, и в динамике почвенных растворов. Как правило, от весны к лету для всех почв характерно постепенное, иногда очень значительное возрастание концентрации почвенных растворов в верхних горизонтах (в областях муссонного климата это происходит зимой). Это сезонное возрастание концентрации почвенных растворов обязано испарению и транспирации почвенной влаги, влекущим за собой постепенное концентрирование раствора. Естественно, при этом происходит изменение соотношения между легкорастворимыми и слаборастворимыми компонентами почвенного раствора. Слаборастворимые компоненты (полуторные окислы, бикарбонаты кальция, сульфаты кальция) при этом выпадают в осадок. Сильнорастворимые компоненты (хлориды и нитраты, сульфаты магния и натрия, соединения подвижного кремнезема) увеличивают абсолютную и относительную концентрацию в почвенных растворах.

Нагревание почвенных растворов летом снижает растворимость газов, что в свою очередь усиливает осаждение карбонатов кальция из растворов. При этом происходит также изменение соотношения ионов почвенного раствора и поглощенных катионов почвы. Благодаря возрастанию концентрации хлоридов происходит дополнительное внедрение натрия в поглощающий комплекс и эквивалентное вытеснение обменного кальция. Атмосферные осадки или периоди-

ческие поливы нарушают равномерность сезонного возрастания концентрации солей в почвенных растворах.

Во влажные сезоны года, наоборот, происходит разбавление почвенных растворов, иногда чрезвычайно сильное. Увеличение влажности сверх водоудерживающей способности вызывает передвижение разбавленных почвенных растворов в нижние горизонты почвы, с перемещением растворенных веществ. Разбавление почвенных растворов в этот период сопровождается дополнительным растворением гипса и углекислого кальция, находящихся в твердой фазе почвы. Снижение температуры обуславливает повышение растворимости газов, в частности углекислого. Это, в свою очередь, способствует возрастанию растворимости и, следовательно, абсолютного количества бикарбонатов кальция в почвенном растворе. Соответственно, изменяется соотношение между двухвалентным и одновалентным катионами. Нарушается равновесие между почвенным раствором и поглощающим комплексом почвы.

Повышение абсолютной и относительной концентрации кальция при одновременном уменьшении концентрации натрия вызывает внедрение в поглощающий комплекс кальция и вытеснение натрия. В засоленных почвах в этот момент происходит подщелачивание почвенного раствора, иногда очень сильное (если присутствуют сода и бикарбонаты щелочей).

Аналогичные изменения в почвенных растворах, но только более резко выраженные, вызывают очередные поливы на орошаемых почвах.

Динамика и состав почвенных растворов исследованы еще недостаточно. Между тем их значение в происхождении почв, в формировании почвенного плодородия и урожая сельскохозяйственных растений исключительно велико. Почвенное корневое питание растений в огромной степени связано с почвенными растворами. Такие элементы питания, как Mg, Ca, K, S, Si, P, N, поступают в корневую систему растений как из обменного состояния, так и из почвенных растворов. Микроэлементы также поступают в корневую систему растений в известной степени из почвенных растворов.

Орошение и осушение почв являются средством искусственного регулирования не только количества воды и воздуха в почве, но также концентрации и состава почвенных растворов, обеспечивающих оптимальные условия почвенного питания культурных расте-

ний. Коренные мелиорации засоленных почв, осуществляемые методами промывок в сочетании с глубоким дренажем, рассчитаны на удаление сильноконцентрированного, вредного для растений почвенного раствора и замещение его физиологически благоприятными почвенными растворами низких концентраций.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое почвенный раствор? 2. Методы извлечения почвенного раствора. 3. Что такое водная вытяжка? 4. Источники солей в почве. 5. Состав почвенного раствора. 6. Токсичность солей и солеустойчивость растений. 7. Значение почвенного раствора в почвообразовании, плодородии почв и питании растений.

1.4 Реакция почвенных растворов

Щелочно-кислотные условия почвенных растворов имеют исключительно большое значение в почвенном плодородии. В зависимости от типа почв, их свойств и динамики реакция почвенных растворов может колебаться в весьма широких пределах.

Нейтральная и слабощелочная реакция почвенного раствора характерна для сероземов, черноземов, почв прерий, луговых почв, коричневых почв, хлоридно-сульфатных солончаков. Щелочная реакция почвенного раствора характерна для почв, содержащих карбонаты щелочей и щелочных земель или повышенное количество обменного натрия и калия в поглощающем комплексе (южные черноземы, каштановые почвы, почвы саванн, содовые солончаки, солонцы, такыры). Почвы влажных лесных областей севера или влажных тропических и субтропических областей (подзолистые и серые лесные почвы, красноземы, желтоземы, болотные торфяники) имеют кислую реакцию почвенного раствора.

Реакция почвенного раствора зависит от совокупного действия ряда разнообразных факторов. В их числе важнейшими являются находящиеся в почвах соли, кислоты, глинные минералы, коллоиды и деятельность организмов.

1.4.1 Почвенные соли

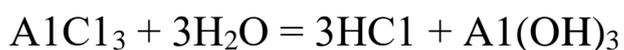
Соли являются одним из важнейших регуляторов реакции почвенного раствора. Растворы солей могут быть нейтральными, кислыми или щелочными. Нейтральные, кислые, щелочные соли могут придавать соответствующий характер реакции почвенного раствора.

Соли сильных оснований и сильных кислот NaNO_3 , NaCl , MgCl_2 , KCl , CaCl_2 , CaSO_4 , NaSO_4 , MgSO_4 поддерживают в почвенных растворах нейтральную реакцию. Накапливаясь в солончаковых почвах, почвенных растворах или грунтовых водах, соли сильных кислот и сильных оснований сообщают им реакцию, близкую к нейтральной, т.е. pH несколько меньше 7.

Соли сильных кислот и слабых оснований в результате гидролиза сообщают раствору кислую реакцию. Такие соли могут изредка встречаться в почвах и почвенно-грунтовых водах. Таковы квасцы $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, хлористый алюминий (AlCl_3), сернокислое железо (FeSO_4). Квасцы, например, накапливаются в болотных и маршевых почвах морских побережий и дельт тропиков Америки, Азии и Африки, приморских низменностей и болот Нидерландов, Прибалтики, Скандинавии и вызывают резко выраженную кислую реакцию почвенного раствора этих почв (pH 4–2). Гидролиз квасцов при этом происходит следующим образом:



Хлористый алюминий в почвах может появляться, например, в случаях взаимодействия калийных удобрений с кислыми почвами, содержащими обменный алюминий. Гидролиз хлористого алюминия протекает по следующей схеме:



Соли сильных оснований и слабых кислот вызывают щелочную реакцию среды. При гидролизе этих солей pH раствора может достигнуть 9–10.

Соли подобного типа часто накапливаются в почвах. Это карбонаты кальция и магния (CaCO_3 , MgCO_3), способные даже при доступе атмосферной углекислоты подщелачивать почвенный раствор до pH 8,4–9; карбонаты и бикарбонаты щелочей (Na_2CO_3 ,

K_2CO_3 , $NaHCO_3$), способные придать почвенному раствору рН порядка 9–11–12; силикаты кальция и натрия ($CaSiO_3$, Na_2SiO_3), гуматы кальция, натрия, калия. Большая часть почв сухих степей, саванн, полупустынь и пустынь, а также засоленные почвы, содержащие карбонаты щелочных земель и особенно щелочей, силикаты, алюминаты и гуматы щелочей и щелочных земель, характеризуются щелочной и сильнощелочной реакцией.

Едкие щелочи в почвах, как правило, отсутствуют. Однако, судя потому, что в некоторых сильнощелочных почвах рН достигает величин 12–13, можно полагать, что в этих случаях благодаря щелочному гидролизу образуется свободная $NaOH$. Иногда, по видимому вследствие гидролиза магниезиальных солей, появляется $Mg(OH)_2$, сообщающий сильнощелочную реакцию среде.

1.4.2 Кислоты

Постоянное присутствие свободных сильных минеральных кислот в почвах и почвенных растворах отмечается сравнительно редко. Однако угольная кислота, являясь одной из наиболее распространенных минеральных кислот, постоянно присутствует в почвенных растворах и грунтовых водах в заметных количествах. В зависимости от давления и концентрации угольная кислота может сообщить раствору заметную кислотность, поддерживая рН в пределах 3,9–4,5–5,7.

В процессах окисления сернистые металлы (сульфиды), присутствующие в почвах и почвообразующих породах, образуют свободную серную кислоту, которая может вызывать сильное подкисление почвенно-грунтовых вод. Так, известно, что шахтные воды Донбасса во многих случаях благодаря присутствию свободной серной кислоты имеют рН, равный 2–3. Почвы осушенных болот Нидерландов, болотные почвы Швеции (гитии), почвы морских побережий тропиков (особенно осушенные) содержат некоторое количество свободной серной кислоты вследствие окисления сернистого железа. Окисление свободной серы также может вызвать появление и накопление в почвах свободной серной кислоты. Так, А.Е. Ферсман установил накопление значительных количеств свободной серной кислоты в районах месторождений серы в песках Каракумов.

В специфических условиях близости к действующим вулканам и районам поствулканических газовыделений в почвенно-грунтовых водах могут появляться свободная соляная, серная и азотная кислоты.

В областях влажного климата при образовании лесных кислых почв в почвенных растворах могут появляться ненасыщенные гумусовые кислоты и наиболее активная из них группа фульвокислот. Гуминовые кислоты и фульвокислоты могут вызвать значительное подкисление почвенного раствора, снижая рН до 3–3,5. Малоразложившиеся остатки органического вещества, накапливающегося в лесах (лесная подстилка), имеют обычно рН 3,5–5, а мхи и продукты разложения вереска – 2,5–3.

Присутствие свободных органических кислот типа уксусной, щавелевой, лимонной и других может быть связано с разложением растительного опада, выделениями корней или насекомых, жизнедеятельностью грибов и бактерий. Кислые продукты могут попадать в почвы с фабричными и заводскими водами или с атмосферными осадками, которые растворяют сернистый ангидрид и окислы азота, поступающие в воздух через трубы заводов и электростанций.

В большинстве случаев в почвах происходит сравнительно быстрая нейтрализация кислот с превращением их в нейтральные или щелочные соли.

1.4.3 Обменные катионы почвы

Обменные катионы могут оказывать существенное влияние на реакцию почвенного раствора.

Подкисляют почвенный раствор обычно обменный водород и обменный алюминий (косвенно); проявление их характерно для лесных почв умеренно холодного, субтропического и тропического климата.

Сильно подщелачивают почвенный раствор обменный натрий, калий, аммоний, появление которых в больших количествах характерно для поглощающего комплекса содовых солончаков, такыров, солонцов и каштановых почв, а также для регуров и некоторых темных почв саванн и пампасов. Почвы, насыщенные обменным натрием на 25–35%, имеют рН до 9–9,5.

Слабо подщелачивают почвенный раствор поглощенные кальций и магний, значительное содержание которых характерно для поглощающего комплекса черноземных, луговых и сероземных почв.

Для условий Франции также установлена связь между рН и степенью насыщенности почв водородом (данные Дюшофура):

Почвы	рН
Полностью насыщенные водородом	3
Насыщенные водородом на 90%	4
Насыщенные водородом на 10–40%	6–7
Насыщенные кальцием	>7

1.4.4 Деятельность организмов в регулировании реакции почвенного раствора

Влияние организмов, как фактора реакции почв, чрезвычайно невелико. Растения влияют на реакцию почвенного раствора двояко. В процессе минерального питания, поглощая ионы, растения выделяют эквивалентное количество ионов Н, ОН, НСО₃ и СО₃. В зависимости от того, в какой пропорции потребляют растения анионы и катионы данного электролита, может происходить сдвиг реакции почвенного раствора в ту или иную сторону. Так, преимущественное потребление NO₃⁻ из натриевой селитры обуславливает подщелачивание почвенного раствора, а преимущественное потребление калия из хлористого калия приводит к подкислению раствора. Пропорциональное потреблением растением калия и азота из калийной селитры сохраняет реакцию почвенного раствора неизменной.

Корневая система растений, кроме того, обладает способностью прямого выделения в почвенные растворы слабых органических кислот типа щавелевой, муравьиной, яблочной, винной и т.д. Минерализация растительных остатков сопровождается поступлением в почвенные растворы как кислых, так и щелочных соединений.

В регулировании реакции почвенного раствора исключительно велико значение микроорганизмов. Известно, что с активностью микроорганизмов тесно связан режим углекислоты в почвах. Деятельность нитрификаторов может вызвать появление на короткое время в почвенном растворе свободной азотной и азотистой кислот и временно снизить рН на 0,5–2 интервала.

Разложение белков под воздействием микроорганизмов сопровождается поступлением в раствор небольшого количества серной кислоты. Жизнедеятельность микроорганизмов в анаэробных условиях может вызвать подщелачивание почвенного раствора в результате десульфирования и остаточного содержания щелочей и щелочных земель, в последующем переходящих в карбонаты.

Вопросы для самоконтроля

1. Для каких почв характерно кислая, нейтральная и щелочная реакции почвенного раствора? Приведите примеры. 2. Какие соли поддерживают нейтральную, кислую и щелочную среду почвенного раствора? Какие кислоты влияют на реакцию почвенного раствора? Какие обменные катионы подкисляют, какие подщелачивают почвенный раствор? Как растения влияют на почвенный раствор?

1.5 Реакция почв, растения и почвенные типы

Наиболее благоприятной для растений в физиологическом отношении является реакция почвенного раствора, близкая к нейтральной, слабощелочной или слабокислой (таблица 7).

Таблица 7 – Значения рН почвенного раствора, оптимальные для развития сельскохозяйственных растений и микроорганизмов

Растение	рН	Растение, бактерии	рН
Пшеница	6,6–7,5–8,5	Чайный куст	4,8–6,3
Ячмень	6,1–7,2	Лен	5,0–6,0
Рожь	5,5–7,2	Табак	4,5–6,5
Овес	5,0–7,5	Люпин	4,0–5,0
Свекла	5,2–6,8		
	7,5–8,5		
Картофель	5,3–8,0	Грибы	3,5–6,0
Люцерна	7,0–8,3	Азотобактер	6,8
Клевер	6,0–6,5	Нитрификаторы	6,0–8,0
Хлопчатник	8,0–8,5	Денитрификаторы	7,0–8,0

В интервале нейтральной реакции почвенного раствора сочетаются в наиболее благоприятной форме элементы минерального и азотного питания растений. В кислом интервале (рН ниже 5,5) наблюдается дефицит нитратов (подавление нитрифицирующих микроорганизмов), уменьшение доступности фосфора (образование малорастворимых фосфатов железа и алюминия), недостаток кальция, серы, калия, магния. В щелочном интервале (рН выше 7,5–8) также может быть дефицит нитратов и фосфатов, избыток легкорастворимых солей, недостаток двухвалентных форм железа и марганца (что часто вызывает хлороз растений), дефицит меди, цинка, а иногда и бора.

Однако, существует ряд растений, для которых благоприятна не нейтральная, а кислая либо щелочная реакция. Существуют также растения, которые могут с успехом произрастать при любой реакции почвенного раствора, но продукция их, ради которой они возделываются, при этом приобретает отрицательные качества. Так, известно, что чайный куст, цитрусовые, тунг нуждаются для развития и получения ценной продукции в сильно выраженной кислой реакции (рН 4–6) и не выносят присутствия в почве углекислого кальция. Крымский табак развивается и дает ценную продукцию в щелочной среде. Кавказский табак предпочтительно возделывать на кислых субтропических почвах, так как качество продукции на щелочных почвах всегда ниже. Наоборот, такие растения, как свекла и твердая пшеница, дают наиболее высококачественную и ценную продукцию на почвах со слабощелочной и щелочной реакцией.

1.5.1 Кислотность почв

Кислотность – это способность одного соединения передавать протон (ион водорода) другому соединению (Tisdale, Nelson). Этой способностью обладают очень многие почвы земного шара. По современным воззрениям, кислотность почв обусловлена наличием обменного водорода и обменного алюминия. В высокогумусных почвах и кислом торфе преобладает обменный водород; в кислых глинах нередко преобладает обменный алюминий. Водород десорбируется основаниями легче и быстрее, чем алюминий. Обменный алюминий токсичнее для растений, чем обменный водород.

Предполагают, что обменный алюминий – главный носитель скрытой кислотности минеральных почв, которая выявляется при обработке почвы щелочными (рН 8–8,2) препаратами или при внесении удобрений.

Кислая реакция почвенного раствора настолько сильно снижает плодородие почв, что проблема борьбы с почвенной кислотностью является одним из важнейших вопросов агрономического почвоведения в умеренном и умеренно холодном поясах Земли. С древнейших времен эмпирически установлены способы борьбы с кислотностью почв путем их известкования.

Кислотность почв имеет также большое значение в строительном деле. В кислых почво-грунтах устойчивость строительных материалов, сооружений и их долговечность значительно понижаются в сравнении с почвами нейтральными.

Большое практическое значение кислотности почв в сельском хозяйстве обусловило глубокую изученность этого явления. Различается несколько видов кислотности: потенциальная, активная, обменная и гидролитическая.

Потенциальная кислотность почв. Потенциальной кислотностью почв называется такая кислотность, которая характеризует суммарную концентрацию кислот и кислотных агентов, существующих в данной почве как в диссоциированном, так и в недиссоциированном состоянии. Потенциальная кислотность определяется путем титрования почвенного раствора или почвенной суспензии раствором щелочи определенной концентрации. Величина потенциальной кислотности выражается количеством миллиграмм-эквивалентов раствора щелочи, пошедшим на титрование. Потенциальная кислотность в результате пересчетов может быть также выражена в виде концентрации кислот в почве.

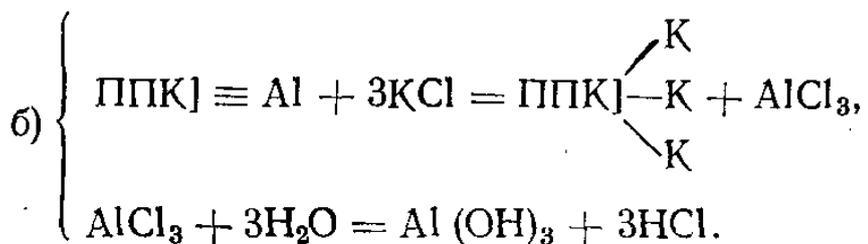
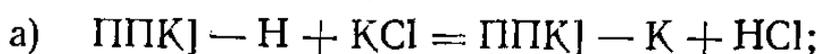
Актуальная кислотность почв. Растворы, имеющие одинаковую потенциальную кислотность, т. е. имеющие одинаковое количество и концентрацию различных кислот, могут резко различаться по активной кислотности, т.е. кислотности, связанной присутствием свободных ионов водорода, отдиссоциированных кислотой. Известно, что кислоты различаются по степени диссоциации; поэтому, например, при одинаковой потенциальной кислотности сильной соляной и слабой уксусной кислот актуальная кислотность их растворов будет различна, так как соляная кислота диссоцииру-

ет практически нацело, а уксусная кислота – значительно слабее. Соответственно, при одной и той же потенциальной кислотности рН раствора уксусной кислоты будет всегда выше, чем рН раствора соляной кислоты той же концентрации.

В связи с большим разнообразием соединений, обуславливающих кислую реакцию в почвах, при одинаковой потенциальной кислотности активная кислотность почв может быть резко различной. Между тем именно активная кислотность определяет жизнедеятельность микроорганизмов и условия существования растений. Поэтому определение рН почвенного раствора, грунтовой воды или суспензии является существенным элементом изучения химии почв. Установление величины истинной концентрации водородного иона и будет характеристикой активной (актуальной) кислотности почв.

Обменная кислотность. В качестве особой формы кислотности различают обменную кислотность. Строго говоря, она является разновидностью потенциальной кислотности почв. Обменная кислотность обязана наличию в почвенном поглощающем комплексе (ППК) обменного водорода или обменного алюминия. Обнаруживается обменная кислотность при взаимодействии твердой фазы почв с нейтральными солями, при котором происходит обменное поглощение катиона нейтральной соли с вытеснением поглощенного водорода или алюминия. Обменное вытеснение водорода и алюминия сопровождается появлением в растворе кислоты.

Обычно обменная кислотность в почвах определяется путем приведения кислой почвы во взаимодействие с раствором хлористого калия. При этом реакция, ведущая к проявлению обменной кислотности, идет по следующей схеме:



Свободная кислота, образующаяся в результате взаимодействия насыщенной водородом или алюминием почвы с раствором нейтральной соли, в дальнейшем может быть оттитрована и выра-

жена количеством миллиграмм-эквивалентов раствора щелочи, пошедшим на титрование этой кислоты. Часто обменная кислотность характеризуется также путем определения рН в полученном растворе солевой вытяжки. О сдвигах реакции нейтральной соли под влиянием обменной кислотности при взаимодействии кислой почвы с нейтральной солью можно судить по приведенным ниже данным:

Почвы	рН _{водн}	рН _{КС1}
Черноземы	5,8–6,0	4,8–5,6
Подзолистые	1,3–6,0	3,7–5,0
Субтропические подзолистые	4,5–5,5	3,5–4,3

Гидролитическая кислотность. Показателем гидролитической кислотности пользуются для характеристики максимально возможного количества обменных водорода или алюминия, находящихся в обменном состоянии в почве.

Для определения величины гидролитической кислотности пользуются приведением кислой почвы во взаимодействие с ацетатом натрия (CH_3COONa). Ацетат натрия является гидролитически щелочной солью, поэтому при взаимодействии его с кислой почвой последняя отщепляет в раствор значительно большее количество поглощенного водорода, чем при взаимодействии с нейтральной солью. По-видимому, основным действующим началом при этом является образующийся при гидролизе ацетата NaOH . Na^+ вытесняет обменный H^+ , что и обуславливает больший его выход.

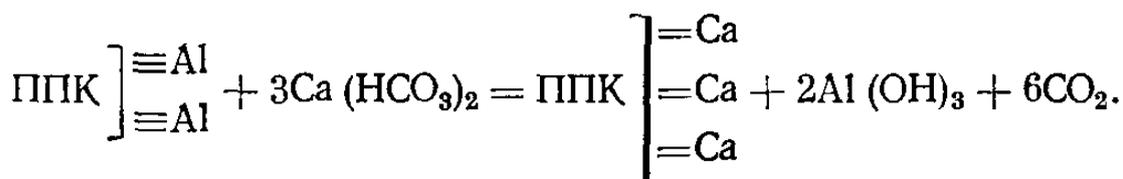
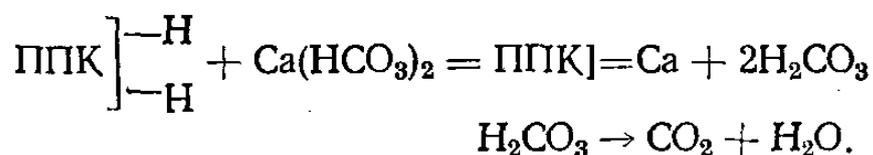
Величина гидролитической кислотности выражается количеством миллиграмм-эквивалентов раствора щелочи, пошедшим на нейтрализацию вытесненного водорода. Ниже приведены пределы колебания гидролитической кислотности в кислых почвах:

Почвы	H^+ (мг-экв/100 г)
Черноземы	1–2
Оподзоленные черноземы	3–5
Подзолистые	5–8
Подзолы	8–10

Чем выше кислотность почв и грунтов, тем интенсивнее их корродирующее, разрушающее влияние на металлические, цементные и битумные строительные материалы, тем больше их «агрессивное действие», которое необходимо предусматривать при строительстве на кислых почвогрунтах.

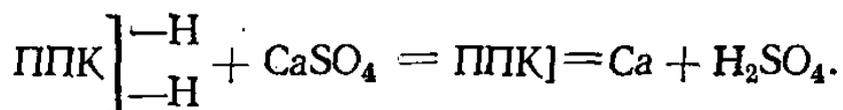
Известкование кислых почв. Естественное плодородие кислых почв умеренного и холодного поясов очень низкое. Пшеница, кукуруза, свекла, люцерна, клевер и даже рожь и ячмень на кислых почвах дают низкие урожаи. Причиной этого является недостаток в почвах кальция, магния и микроэлементов.

В целях коренной мелиорации кислых почв и придания им нейтральной или слабокислой реакции, благоприятной для жизнедеятельности растений и активности микроорганизмов, применяется известкование почв с целью замещения обменных водорода и алюминия кальцием. Без известкования даже высокие дозы удобрений на кислых почвах оказывают слабое действие, а иногда дают отрицательный результат. Улучшение кислых почв путем известкования достигается в ходе следующих реакций:



Как видно, в процессе известкования почв обменные водород и алюминий замещаются кальцием с образованием угольной кислоты и гидроокиси алюминия. Угольная кислота распадается на воду и уходящий в атмосферу углекислый газ. Если в кислой почве есть свободные кислоты, они также нейтрализуются при известковании с образованием кальциевых солей.

Гипсование кислых почв недопустимо, потому что при этом обменная кислотность превращается в активную и в результате реакции появляется серная кислота:



Таким образом, повышается кислотность почв и ухудшаются условия существования организмов.

Известкование производится путем внесения в почву углекислого кальция (молотый известняк, мергель и т. д.) в количестве от 5 до 20 т/га. Известкование наиболее эффективно, когда оно сопровождается внесением минеральных и органических удобрений на фоне правильных севооборотов с многолетними травами. В этих случаях улучшается не только реакция почвы, но и ее структура. Принято считать, что почвы, имеющие рН около 6, в известковании не нуждаются, при рН 5,5–4,5 нуждаются в умеренном известковании, при рН менее 4,5 нуждаются в интенсивном известковании.

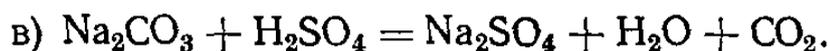
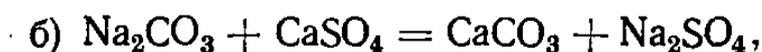
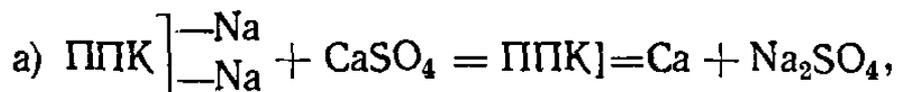
Кислые, ненасыщенные основаниями почвы, нуждающиеся в известковании, широко распространены в нечерноземной зоне России. В этой зоне известкование почв приходится повторять через 10–15 лет, так как под влиянием промывного водного режима кальций вымывается и кислотность почв восстанавливается.

1.5.2 Щелочность почв

Высокая щелочность является весьма отрицательным свойством многих почв, обуславливающим их низкое плодородие. При рН почвенного раствора более 8,5 культурные растения перестают нормально развиваться. При общей щелочности водных вытяжек из почв больше 0,05–0,07% HCO_3^- сельскохозяйственные растения испытывают серьезное угнетение. Если рН почвенного раствора выражается величиной 9–10, а титрованная щелочность достигает 0,1% HCO_3^- , то почвы обладают крайне низким плодородием вследствие плохих химических и физических свойств. Водно-физические и агрофизические свойства таких почв крайне неблагоприятны вследствие большой вязкости, липкости, водонепроницаемости во влажном состоянии, значительной твердости, цементированности и бесструктурности в сухом состоянии.

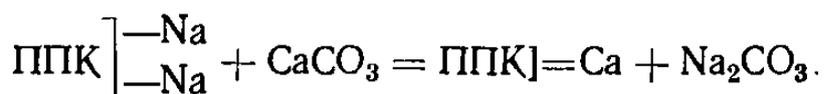
Основными причинами щелочной реакции почв являются поглощенный натрий и содержание свободной нормальной или дву-

углекислой соды в почвах, поэтому для химической мелиорации щелочных почв – содовых солончаков – необходимы замещение обменного натрия на кальций и нейтрализация свободной соды по следующим схемам:



Обычно химическая мелиорация щелочных почв производится путем внесения гипса или различных материалов (естественных или отходов промышленности), содержащих гипс, серную кислоту, сульфат железа, пиритовые огарки или серу. Сера, окисляясь до серной кислоты, действует на углекислый кальций почв, образуя гипс, а последний действует на соду и поглощенный натрий. В настоящее время в Армении осуществляют большие работы по мелиорации содовых солончаков методом кислования серной кислотой с последующими промывками и дренажем.

Известкование щелочных почв недопустимо, так как при этом произойдет увеличение щелочности вследствие вытеснения обменного натрия и дополнительного образования свободной соды по схеме:



1.5.3 Буферность почв и почвенных растворов

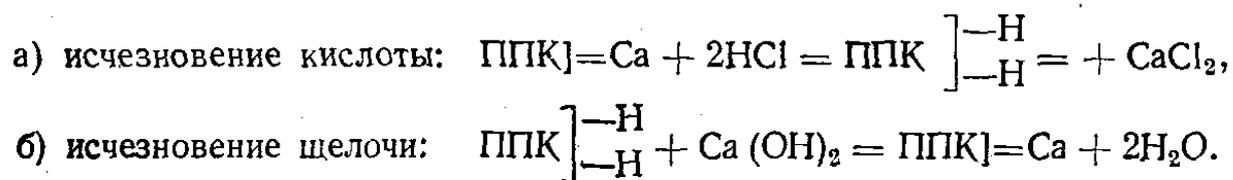
Реакция почв отличается значительной устойчивостью по отношению к внешним воздействиям. Изменение влажности, сорбция и десорбция ионов, воздействие удобрений и даже слабых растворов щелочей и кислот способны лишь в незначительной степени и притом медленно изменять актуальную реакцию почв. Способность почв противостоять резкому изменению актуальной реакции при воздействии химических факторов называется буферностью почв. Буферные свойства в почвах обязаны совокупности различных явлений. Чаще всего буферные свойства почв связаны с по-

глощением и вытеснением ионов, с процессами перехода соединений в ионные или, наоборот, в молекулярные формы и, наконец, с нейтрализацией и выпадением в осадок поступающих и образующихся в почве компонентов. Необходимо различать буферность почв против кислотных агентов и буферность против щелочных.

Буферность почв сказывается довольно сильно в практике применения химических мелиораций. Ее необходимо учитывать при оценке орошаемых почв и качества поливных вод. Последствия орошения почв щелочными водами зависят от того, как велики запасы гипса в почве, так как гипс нейтрализует слабые растворы бикарбонатов натрия, приносимых поливными водами. Безгипсовые горизонты очень быстро подвергаются осолонцеванию и подщелачиванию при орошении слабощелочными водами.

Основными факторами, определяющими способность почв противостоять изменениям реакции, являются гранулометрический состав и особенно содержание в них высокодисперсных минералов и органических коллоидов, их поглощательная способность, наличие соединений, способных нейтрализовать кислоты и щелочи. Чем выше степень дисперсности почв и чем выше в них содержание органических и минеральных коллоидов, тем выше их буферность по отношению к изменению реакции как в кислом, так и в щелочном интервале. Буферность возрастает также параллельно увеличению емкости поглощения почв. Поэтому наименьшей буферностью обладают супесчаные и особенно песчаные малогумусные почвы; наибольшей буферностью обладают высокоглинистые почвы, содержащие большое количество гумуса, монтмориллонита и почвенных коллоидов с широким отношением кремнезема к глинозему.

О значении почвенных коллоидов и поглощательной способности в явлениях буферности почв можно судить по следующим схемам реакции:



Буферная способность почв по отношению к кислотам, поступающим в почвы, будет тем выше, чем больше в почвах соединений, способных нейтрализовать поступающие кислоты и пере-

сти их в соли. В почвах наиболее распространенными соединениями подобного типа являются карбонаты кальция и натрия. Фосфаты железа, алюминия, кальция, окислы и гидраты окислов железа, алюминия, марганца, обладая способностью нейтрализовать кислоты с образованием солей, также являются факторами буферности почв по отношению к кислотам. Большую роль в буферности почв против подкисляющих агентов играют соли органических слабых кислот (гуминовые и фульвокислоты, щавелевая и др.) и таких металлов, как кальций, натрий, калий.

Наибольшей буферностью в отношении кислот обладают, таким образом, гумусированные, маловыщелоченные, богатые углекислыми солями почвы степных, полупустынных и пустынных областей. Однако буферность этих почв против щелочей низка, поскольку они, отличаясь слабощелочной реакцией, легко повышают щелочность даже при внесении небольшого количества щелочных солей или щелочей. Высокой буферностью против щелочных реагентов обладают тяжелые глинистые почвы, содержащие значительные количества обменных водорода и алюминия, а также кислые гумусовые соединения.

Буферная способность представляет собой один из элементов почвенного плодородия. Это важное свойство, позволяющее почвам устойчиво сохранять благоприятные условия для существования растений, несмотря на поступление в них химических соединений, обладающих резко различной реакцией. Однако при повышенной кислотности или щелочности почв буферность является отрицательным фактором, вызывающим «сопротивление» этих почв химической мелиорации (при известковании и гипсовании), вследствие чего приходится вносить повышенные дозы химических мелиорирующих веществ. Об относительных размерах буферности главнейших почвенных типов России можно судить по данным таблицы 8.

*Таблица 8 – Сравнительная буферность почв России
(относительно песка)*

Почвы	Буферность против кислот	Буферность против щелочей
Подзолы и красноземы	1–2	10

Слабоподзолистые	2–3	5–8
Черноземы и сероземы	5–8	2–3
Каштановые	8–10	2
Солонцовые	10	1
Пески	1	1

Буферность почв и почвенных растворов определяется путем титрования почв или суспензий: а) по отношению к кислотам – растворами кислот, б) по отношению к щелочам – растворами едких щелочей, в) по отношению к соде – растворами соды.

У почв высокой буферности кривая изменения рН при титровании всегда отличается постепенностью изменений и выположенностью. У почв малой буферности кривая изменений рН при титровании почвенных растворов будет отличаться резкостью переходов.

Буферность почв является частью более общего свойства почвы, которая, как самоуправляемая система, тесно связанная со средой, обладает определенной стабильностью и инертностью при внешних воздействиях. Вследствие этого переделка почв, их преобразование, мелиорация требуют значительных вложений и усилий, которые нередко должны быть повторены.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое кислотность почв? 2. Виды кислотности почв. 3. Гидролитическая кислотность, характеристика. 4. Как устранить кислотность почв? 5. Реакция среды различных типов почв. 6. Что такое буферность почвы? 7. От чего зависят буферные свойства почвы? 8. Какая из этих почв обладает наибольшей буферностью: чернозем обыкновенный среднесуглинистый, чернозем южный легкосуглинистый, подзолистая супесчаная?

1.6 Окислительно-восстановительные системы и почвообразование

В.Р. Вильямс, И.А. Шульга, Г. Штремме еще в 20–30-х годах отмечали большое значение периодической смены аэробных и анаэробных условий для развития кислой реакции почв и подзолообразовательного процесса, для формирования почвенного перегноя и его компонентов, для возникновения агрономически ценной

комковато-зернистой структуры. Развитие болотного процесса и образование специфических раскисленных почвенных горизонтов – глеевых – Г.Н. Высоцкий связывал с условиями анаэробного режима. Для этих же условий характерно разложение органических веществ с образованием сероводорода и метана и переход окисленных соединений железа и марганца в закисные формы.

Накопление в почвах нитратов наиболее интенсивно протекает при высокой степени аэрации; процесс денитрификации, т.е. переход нитратов в нитриты и окислы азота, более интенсивен в анаэробной обстановке.

В 20-х и в начале 30-х годов были проведены исследования Н.П. Ремезова и М.М. Кононовой, посвященные изучению окислительно-восстановительного режима почв. Позже появились методические работы П.А. Крюкова, И.П. Сердобольского, Г.П. Авсеевича и публикации ряда других авторов. В последние 20–25 лет окислительно-восстановительный режим различных почв изучался С.П. Ярковым, Б.А. Неуныловым, И.П. Гречиным, И.С. Кауричевым, Н. Зухуровым, Ю.А. Славным.

Важнейшими факторами, определяющими окислительно-восстановительное состояние почвенных горизонтов, являются кислород почвенного воздуха и почвенных растворов, окисные и закисные соединения железа, марганца, азота, серы, органическое вещество, окисляющая и восстанавливающая деятельность микроорганизмов.

Благодаря существованию в почвенных горизонтах тех или иных окислительно-восстановительных систем пара электродов, погруженных в почвенную толщу или в выделенный почвенный раствор, дает разность потенциалов (Eh), величина которой зависит от концентрации и соотношения окислителей и восстановителей, образующихся в процессе почвообразования. Eh является удобным суммарным показателем окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) данного горизонта или раствора, выраженным в милливольтгах.

Показатель Eh описывается следующей формулой:

$$Eh = E_0 + 59 \log \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где E_0 – нормальный потенциал, который для системы $Fe^3 + Fe^2$ равен 750 мв; Ox – концентрация окислителя; Red — концентрация восстановителя.

Измеряя с помощью потенциометра разность потенциалов, возникающую на платиновом электроде и электроде каломельном или водородном, можно определить ОВП почвенного раствора или почвенных горизонтов.

Изучению почвенных окислительно-восстановительных систем, разработке методов и конструкции соответствующих измерительных приборов посвящены работы П.А. Крюкова, И.П. Сердобольского и Г.П. Авсеевича.

1.6.1 Окислительно-восстановительный потенциал в почвах

Установлено, что величины Eh в разных типах почв и почвенных горизонтах укладываются обычно в пределы 100–800 мв, опускаясь иногда до отрицательных величин. При этом верхние горизонты почвы, лучше аэрированные, имеют более высокие величины Eh . Вниз по профилю почвы они постепенно уменьшаются, и на глубине 1–2 м величины Eh на 200–300 мв ниже, чем в верхних горизонтах. Особенно велика разница между Eh верхних и нижних горизонтов в гидроморфных оглеенных почвах, имеющих близкий уровень застойных грунтовых вод. В болотных почвах наблюдаются случаи обратного изменения ОВП с глубиной (таблица 9).

Оптимальные пределы ОВП для успешного развития и плодоношения сельскохозяйственных растений лежат в интервале Eh 750–200 мв. В тех случаях, когда величина Eh превышает 750 мв, в почвах господствует аэриозис, соединения окислительно-восстановительных систем переходят в окисленную форму. При этом многие компоненты, утрачивая подвижность, перестают быть доступными для сельскохозяйственных растений. Таковы соединения железа и марганца. Растения приобретают черты угнетенности, прекращается рост корней и часто развивается хлороз (дефицит железа), «серая немочь» или «бледная немочь» (дефицит марганца); иногда растения погибают.

Таблица 9 – Величина Eh для почв России, мВ

Горизонты	Подзолистые почвы	Серые лесные почвы	Черноземы	Сероземы	Лугово-черноземные почвы
Верхние	400–750	450–620	590–610	350–400	320–350
Средние	300–500	–	500–560	–	400–500
Глубокие	72–125 (глеевый)	–	505–575	–	450
Горизонты	Низинные болота Сибири	Осушенные и староосвоенные болотные почвы Сибири	Солонцы	Солоди	
Верхние	от –200 до + 490	166–545	245–480– 515	265–530	
Средние	10–550	270–490	330–460	320–475	
Глубокие	–	–	–	400–530	

В заболоченных почвах, низинных болотах, торфяно-глеевых почвах ОВП опускается ниже 200–100 мв. При этом господствуют восстановительные процессы, в почвах накапливается ряд вредных для растений соединений; в процессе денитрификации утрачиваются нитраты, появляются метан и сероводород, повышается концентрация закисных соединений железа и марганца, развивается дефицит соединений фосфора. Все это в совокупности приводит к задержке развития растений, особенно корней, к их угнетению и гибели. Примеры резко выраженной сезонной анаэробности почв наблюдаются в Западной Сибири, на полях поливного риса. Задачей мелиорации и агротехники в таких условиях является поддержание в почвах благоприятного режима ОВП.

ОВП почв чрезвычайно чутко реагирует на изменение условий почвообразования, на мелиоративные мероприятия и агротехнику. Известкование кислых почв, вспашка, сооружение открытых дрен вызывают значительное увеличение уровня ОВП в почвах. Прикатывание почв, травосеяние, внесение органических удобрений, наоборот, снижают ОВП.

Установлено, что наложение дернового почвообразовательного процесса на подзолистые или серые лесные почвы вызывает уменьшение Eh на 100–300 мв. Такое же влияние оказывают многолетние культурные травы, вызывающие в почвах, как и предпо-

лагал В.Р. Вильяме, усиление анаэробной обстановки. Разложение в пахотном слое органических веществ при запашке травяного пласта (и даже после его оборота) также вызывает существенное снижение E_h .

Близкие уровни грунтовых вод (1–2 м) чрезвычайно меняют условия окислительно-восстановительного режима. Величина E_h вблизи горизонта застойных грунтовых вод снижается на 60–200 мв в сравнении с вышележащими горизонтами. Собственно водоносный горизонт имеет часто нулевую, а иногда и отрицательную величину E_h , что свидетельствует о глубоком анаэробно-восстановительном состоянии водоносных горизонтов. Лишь свободно циркулирующие грунтовые воды богаты кислородом и имеют высокий уровень E_h (400–500 мв).

Сезонный избыток влаги в почвах, вызываемый, например, муссонными дождями или поливами, также сопровождается существенным понижением величины ОВП. Так, дожди, выпадающие в теплый период, способны понизить величину E_h на 200–300 мв. И.П. Сердобольский констатировал такое временное снижение E_h после дождей на черноземных, болотных и глеево-подзолистых почвах.

Интересные исследования динамики ОВП были проведены Ю.А. Славным и П.И. Шаврыгиным в муссонных районах Приамурья на широко распространенных здесь тяжелых глинистых почвах различного генезиса. Авторы установили, что наименьшие величины ОВП характерны для почв, затронутых болотным и лугово-глеевым процессами (200 мв и менее).

Наивысшие показатели ОВП (550–650 мв) характерны для хорошо дренированных бурых лесных почв. Вода муссонных дождей приносит в почвы много растворенного кислорода (и озона). Поэтому нередко в дождевой сезон ОВП увеличивается на 100–200 мв. Однако, вследствие пересыщения почв влагой к осени ОВП вновь снижается.

М.М. Кононовой и позже П.И. Шаврыгиным и И. П. Сердобольским установлено, что при поливе сероземных или сероземно-луговых почв Средней Азии E_h верхних 50 см почвы в течение 2–5–7 дней уменьшается на 150–200 мв. В последующем, на 10–15-й день, E_h постепенно возрастает и достигает исходной величины. Временное снижение величины E_h , вызываемое дождями и поли-

вами, обязано недостатку кислорода в момент переувлажнения почвы и развитию восстановительных процессов. По мере высыхания почвы аэрация ее восстанавливается и доступ кислорода сдвигает окислительно-восстановительные системы вновь в сторону окисления.

Воздействие орошения на ОВП почв, как показали исследования Н. Зухурова, зависит от типа почв, степени застойности грунтовых вод и особенно от содержания кислорода в оросительной воде. Холодные и прохладные воды быстрых горных рек богаты кислородом. Так, вода р. Чирчик в Ташкентской обл. имеет ОВП порядка 500–550 мв. Полив луговых и болотно-луговых почв в этих условиях сопровождается временным увеличением ОВП на 100–200 мв (особенно в первые 2–3 дня). Для полей орошаемого риса вода является существенным источником кислорода, а в толще почвы господствует анаэробный режим. Так, по данным Н. Зухурова, Eh составляет:

	Eh, мв
Поливная вода	500—440
Наиллок, покрывающий почву	350—130
Слой почвы 0–10 см	320—100
Слой почвы 30–80 см	200—136

При сбросе воды с рисового поля и его просыхании происходит увеличение ОВП. Сильная анаэробность на полях риса иногда сопровождается образованием сероводорода и сернистого железа, что вызывает потерю урожая. По-видимому, на рисовых полях полезны все средства аэрации поливной воды (перемешивание, насыщение воздухом).

Величина Eh существенно зависит также от щелочно-кислотных условий среды. Так, изменение рН на один интервал может вызвать сдвиги окислительно-восстановительного потенциала на 57–59 мв. Установлено также, что присутствие углекислого кальция, поддерживающего слабощелочную реакцию, замедляет снижение Eh в анаэробной среде.

В.Р. Вильямс высказывал предположение, что внутри почвенной структурной отдельности преобладает анаэробный режим, в то время как на ее поверхности господствует режим окисления. И.П.

Сердобольский прямыми наблюдениями подтвердил справедливость этого предположения.

Огромное влияние на окислительно-восстановительный потенциал почвы оказывают растения, их корневая система, а также микроорганизмы, находящиеся в ризосфере корней. Установлено, что в почвах, находящихся под парами, величина E_h наибольшая. В аналогичных почвах под травами E_h на 100–200 мв меньше. В ризосфере корней E_h на 50–90 мв ниже общего фона, а в зоне разложения корней E_h снижается на 100–110 мв по сравнению с общим фоном.

Различие в состоянии окислительно-восстановительных систем внутри почвенных структурных агрегатов и вне их, в ризосфере и вдали от корней, в зоне разложения свежего органического вещества и вне этой зоны приводит к тому, что для почвенных горизонтов характерна чрезвычайно большая пестрота и изменчивость величины E_h как во времени, так и в пространстве. Даже в пределах одного почвенного горизонта на ближайших расстояниях амплитуда E_h может достигать 250–300 мв. Поэтому в различных частях почвенных горизонтов одних и тех же почв могут протекать диаметрально противоположные реакции окисления и восстановления, ведущие к образованию и к одновременному сосуществованию на близких расстояниях соединений разной степени окисленности и восстановленности. Однако, при всей этой пестроте в дождливые сезоны года при избыточном увлажнении и недостатке кислорода в почве преобладает восстановительный режим, с развитием процессов денитрификации, десульфирования, раскисления соединений железа и марганца.

Возможно, именно с этим связано угнетение озимых культур к весне на участках так называемых вымочек. Н.С. Авдонин установил, что на таких участках в почвах появляется в токсических концентрациях подвижный двухвалентный марганец. Аналогичный вывод был сделан В.Н. Кураевым в отношении повышенных концентраций двухвалентного железа.

Наоборот, сухие периоды в жизни почв характеризуются господством окислительного режима. Иссущение почвенных горизонтов и уменьшение влажности сопровождаются увеличением степени аэрированности почвенного профиля и соответственно исчезновением подвижных форм соединений железа, марганца и гумуса.

Как справедливо отмечает И.С. Кауричев, во всех этих чисто почвенных явлениях особое значение приобретает взаимное превращение гуминовых кислот и фульвокислот, которым управляет уровень ОВП и реакция среды. Анаэробные условия и кислая реакция способствуют преобразованию части гуминовых кислот в фульвокислоты.

1.6.2 Обратимые окислительно-восстановительные системы в почвах

Большинство известных и возможных окислительно-восстановительных систем в почвах изучено недостаточно. В числе наиболее изученных есть как чисто минеральные, так и органические. Различают окислительно-восстановительные системы обратимые и необратимые. Обратимыми являются такие системы, которые в процессе изменения окислительно-восстановительного режима не меняют суммарный запас компонентов. Необратимые окислительно-восстановительные системы в процессе изменения окислительно-восстановительного режима утрачивают часть веществ в виде газов (уходящих в атмосферу) или в результате выпадения в осадок. В почвах преобладают необратимые окислительно-восстановительные системы.

Н.Г. Зырин и Д.С. Орлов называют следующие окислительно-восстановительные системы, которые чаще других встречаются в почвах: $Fe^{+3}-Fe^{+2}$; CO_2-CH_4 ; $NO_3-NO_2-NH_3$; SO_4-H_2S ; PO_4-PH_3 ; $Mn^{+2}-Mn^{+3}-Mn^{+4}$; $Cu^{+}-Cu^{+2}$; $Co^{+2}-Co^{+3}$.

Система $Fe^{+3} \leftrightarrow Fe^{+2}$. Эта система занимает в числе обратимых окислительно-восстановительных систем особое место. Она чутко реагирует на малейшие изменения окислительно-восстановительной обстановки. Растворимость соединений окисного железа крайне низка. По данным Крюкова и Авсеевича, произведение растворимости гидроокиси железа равняется $0,7 \cdot 10^{-36}$. Ионы трехвалентного железа могут появляться в почвенных растворах только при рН меньше 3, что бывает редко. Однако, растворимость соединений железа управляется не столько щелочно-кислотными, сколько окислительно-восстановительными условиями.

Растворимость и подвижность соединений двухвалентного железа тем больше, чем ниже рН и чем ниже ОВП (Eh). Особенно вели-

ка растворимость и подвижность соединений двухвалентного железа при рН меньше 6 и при Eh меньше 300–150 мв. При одной и той же величине рН снижение Eh до величины 150–200 мв способно вызвать повышение растворимости соединений двухвалентного железа до величины 0,1–0,75 г-мол/л.

В противоположность этому повышение ОВП до 400–500–700 мв даже при условии низкого рН способствует практически полному исчезновению железа из растворов вследствие перехода соединений двухвалентного железа в трехвалентное. Переход соединений трехвалентного железа в двухвалентное и обратно является процессом обратимым. При снижении Eh и подкислении раствора происходит растворение ранее осажденных соединений железа и появление их в растворе в форме двухвалентных соединений. Повышение ОВП и увеличение рН сопровождается переходом закисных форм железа в окисные и выпадением их в осадок.

В системе $\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$ при Eh 860 мв 99% ионов железа находится в окисной форме. В той же системе, но при Eh 640 мв 99% ионов железа представлено закисными формами.

Увеличение Eh почвы на 5–6 мв уменьшает концентрацию ионов железа примерно в 2 раза. Наиболее интенсивно снижение концентрации подвижного железа при уменьшении Eh происходит в щелочной среде. Известно, что абсолютные запасы соединений железа в почвах составляют в среднем 4–6% Fe_2O_3 . В питании растений имеют значение почти исключительно закисные формы железа. С урожаем растений выносятся заметные количества железа. Между тем, по подсчетам И.П. Сердобольского, в кислых почвах с рН 5–6 в пахотном слое содержание доступного железа в отдельные моменты колеблется в пределах 2–16 мг/га. Таким образом, нормальное питание растений соединениями железа требует хотя бы периодического возникновения восстановительных процессов. Очевидно, такие восстановительные процессы возникают в ризосфере корневых систем, внутри структурных агрегатов, а также в периоды переувлажнения почвы влагой. Однако в условиях господства окислительного режима, особенно при щелочной реакции среды, может создаваться дефицит подвижных соединений железа. Дефицит железа в этих условиях может приводить к сильному угнетению растений, к заболеванию хлорозом и даже к их гибели, как это наблюдается на виноградниках Восточного Закавказья.

Миграция соединений железа возможна главным образом, в форме соединений двухвалентного железа (комплексы с фульвокислотами или бикарбонаты), в условиях повышенной кислотности и пониженного Eh. В сероземах, черноземах, каштановых почвах подобные условия практически отсутствуют. Наоборот, в почвах влажных тропиков и субтропиков (бокситовые почвы, красноземы и желтоземы, латериты), дерново-подзолистых и болотных почвах складываются наиболее благоприятные условия для увеличения подвижности соединений железа в результате сильной кислотности и длительных периодов анаэробно-биогенеза. Этим, очевидно, объясняется интенсивная миграция соединения железа в кислых почвах избыточно увлажненных областей. Именно здесь констатируется развитие подзолообразовательного процесса, с одной стороны, и аккумуляция соединений железа в виде иллювиальных железистых горизонтов, в виде скоплений ортштейновых и латеритных горизонтов и в виде болотной дерновой руды – с другой.

В пойменных, луговых и засоленных почвах, имеющих близкие грунтовые воды, также периодически развивается анаэробный режим. Несмотря на присутствие нитратов и щелочную реакцию среды, снижение окислительно-восстановительного потенциала здесь бывает достаточным для перевода трехвалентного железа в двухвалентное. Этим объясняется движение соединений железа и их накопление с образованием ортштейновых дробинок и небольших конкреций в условиях пойменно-дельтовых почв, а также в солончаковых низменностях.

Система $Mn^{+4} \leftrightarrow Mn^{+2}$. Марганец является весьма важным биофильным элементом. Соединения четырехвалентного марганца, встречающиеся в почве, – пиролюзит MnO_2 , псиломелан $KMnO \cdot 1Mn \cdot nH_2O$ нерастворимы в условиях, характерных для почвенных горизонтов. Подвижными и доступными для растений являются соединения двухвалентной формы марганца. Обменный марганец в почвах представлен двухвалентным катионом. Гидраты окислов, фосфаты и карбонаты марганца, находящиеся в почвенных растворах, – также соединения двухвалентных форм.

Система $Mn^{+4} \leftrightarrow Mn^{+2}$ является, пожалуй, еще более чувствительной к изменению ОВП, чем система $Fe^{+3} \leftrightarrow Fe^{+2}$. Концентрация ионов двухвалентного марганца при повышении кислотности и при понижении ОВП возрастает в десятки тысяч раз. Даже при относительно щелоч-

ной реакции, например, при рН 8–8,5, снижение Eh до 300–400 мв обеспечивает концентрацию марганца порядка 10^{-3} – 10^{-2} г-мол/л. Таким образом, сравнительно небольшое развитие анаэробнозиса переводит значительные количества марганца в растворенное состояние; и наоборот, слабый приток кислорода способствует осаждению марганца. Так, возрастание Eh до 500–600 мв вызывает быстрый переход двухвалентного марганца в четырехвалентный и уменьшение концентрации марганца в растворе до 10^{-9} – 10^{-11} г-мол/л, т.е. практически до следов. Как и в случае с железом, изменение Eh на 5–6 мв приводит к увеличению растворимости марганца в 2 раза.

Таким образом, поведение соединений марганца при изменении окислительно-восстановительного режима сходно с поведением соединений железа, но вместе с тем, они не идентичны.

При преобладании в почвах окислительных процессов растения испытывают дефицит марганца, так же как и дефицит железа, и заболевают марганцевым хлорозом («бледная немочь», «серая немочь» – dry spot, leaf speck). Чаще марганцевый хлороз растений возникает на сухих щелочных почвах. Но дефицит марганца и соответственно хлороз растений наблюдаются и на кислых почвах при условии длительного господства окислительных процессов.

Концентрация двухвалентного марганца в кислых почвах при анаэробном режиме возрастает настолько сильно (в сотни раз выше, чем концентрация ионов железа), что в ряде случаев констатируется угнетение растений. Такие явления наблюдались А.Т. Кирсановым и Н.С. Авдониным.

Помимо прямого отрицательного воздействия высоких концентраций марганца на сельскохозяйственные растения, вероятно, имеет место и косвенное воздействие. Избыток марганца, так же как избыток железа и алюминия, приводит к связыванию соединений фосфорной кислоты и к нарушению нормального фосфорного питания растений.

Содержание марганца в почвах достаточно велико ($\approx 0,08\%$), однако в сухих щелочных почвах (например, в сероземах, черноземах, каштановых почвах) растения могут испытывать недостаток марганца. В этих условиях марганцевые микроудобрения могут играть существенную роль. Однако нужно иметь в виду, что эффективность применяемых обычно марганцевых удобрений, являющихся отходами промышленности и представленных четырехвалентной

формой марганца (MnO_2), будет зависеть от влажности, от реакции почвенного раствора и особенно от окислительно-восстановительного потенциала этих почв.

Периодический анаэробизм, а также повышенная кислотность и снижение E_h в ризосфере корневой системы растений будут способствовать большей эффективности марганцевых удобрений. Не исключено, что высокое плодородие дельтовых и пойменных почв обязано тому, что здесь влажность, богатство минеральными соединениями и окислительно-восстановительные условия обеспечивают достаточно высокое содержание подвижных форм железа и марганца.

Миграция соединений марганца в ходе почвообразовательного процесса в вертикальном направлении и по элементам рельефа сходна с миграцией соединений железа. Наиболее благоприятные условия для выноса марганца складываются в кислых почвах в период их переувлажнения, когда господствует анаэробный режим.

Подобные условия регулярно складываются в кислых дерново-подзолистых, таежно-мерзлотных, глеевых, осолоделых, болотных, красноземных и желтоземных почвах. Однако, возможна миграция марганца в форме бикарбонатов, фосфатов и гидратов двухвалентного марганца и аккумуляция его в гидроморфных засоленных, луговых и дельтово-пойменных почвах. В таких условиях часто наблюдается скопление окислов марганца в переувлажненных и водоносных горизонтах почв.

Миграция и аккумуляция соединений железа и марганца происходят при почвообразовании одновременно. Но соотношение железа и марганца в растворах и осадках сильно изменяется в зависимости от pH и ОВП. В нейтральной и слабокислой среде при низком значении E_h в растворах марганца больше, чем железа, но в осадках преобладает железо. В кислой среде при высоком ОВП, наоборот, железо удерживается в растворе, а марганец преобладает в осадке.

1.6.3 Необратимые окислительно-восстановительные системы в почвах

Необратимые окислительно-восстановительные системы в почвах в процессе изменения окислительно-восстановительного режима теряют часть некоторых компонентов в форме особо подвижных соединений, чаще всего газов, уходящих в атмосферу. В числе таких

систем особенно большое значение в развитии почвенных процессов и почвенного плодородия имеют системы нитраты ↔ нитриты и сульфаты ↔ сульфиды.

Система $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}$. Процессы нитрификации и денитрификации, протекающие под воздействием соответствующих микроорганизмов, управляются и регулируются условиями окислительно-восстановительного режима и концентрацией водородного иона. Процесс нитрификации и накопления нитратов происходит в условиях господства окислительного режима и при высоких Eh, порядка 400–500 мв. Этим, в частности, объясняются значительные накопления нитратов в почвах экстрааридных пустынь, где господствует режим окисления (Чили, Перу, некоторые районы Центральной Азии). Малейшее ухудшение аэрированности почв под влиянием переувлажнения в результате поступления влаги на поверхность почвы или путем подтопления грунтовыми водами вызывает снижение Eh и развитие процессов денитрификации.

Лабораторными опытами, а также полевыми наблюдениями установлено, что снижение Eh до 340 мв вызывает переход нитратов в нитриты. Дальнейшее снижение величины ОВП вызывает переход нитритов в газообразные окислы азота и исчезновение соединений азота из почвенных горизонтов.

Есть сведения о том, что при Eh менее 20–40 мв все нитриты переходят в окислы азота. И.П. Сердобольский дает следующую схему зависимости между ОВП и составом компонентов систем соединений азота:

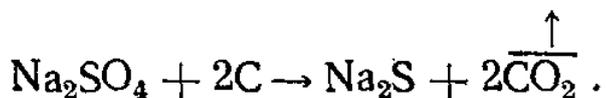
Eh мв	750–480	480–340	340–200	200–0
Окислительно-восстановительная система	Нитраты	Нитриты и нитраты	Нитриты	Окислы азота

Существованием этой окислительно-восстановительной системы объясняется исчезновение нитратов после интенсивного переувлажнения почв, что вызывает анаэробный режим и дефицит азотного питания растений. С другой стороны, особенности этой же системы объясняют явления интенсивной нитрификации и накопления нитратов в черноземах и сероземах в сухие периоды, когда господствует окислительный режим. Этим же объясняются случаи интенсивной

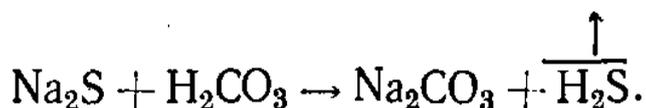
аккумуляции нитратов с образованием так называемых нитратных солончаков.

Система сульфаты↔сульфиды. Окислительно-восстановительная система сульфаты↔сульфиды играет большую роль во всех почвах, где присутствуют и циркулируют сернокислые соли, особенно в условиях щелочной и нейтральной реакции среды. При участии соответствующих микроорганизмов система сульфаты↔сульфиды в присутствии органического вещества и при недостатке кислорода резко сдвигается в сторону сульфидов; развивается процесс восстановления сульфатов до сернистых металлов.

Эта реакция, протекающая в интервале ОВП от +100 до -100 мв, может быть представлена следующей схемой:



Происходит превращение восьмивалентной серы в двухвалентную: $\text{S}^{-8} \rightarrow \text{S}^{-2}$. Под действием циркулирующей в почвенном воздухе и почвенных растворах углекислоты сернистые металлы легко разлагаются, образуя бикарбонаты и карбонаты щелочей и щелочных земель. Эта вторая реакция, сопровождающая процесс восстановления сульфатов, изображается схемой:



Образующийся сероводород в газообразной форме уходит в атмосферу. Развивается процесс десульфирования или десульфации почвенного раствора, грунтовых вод или глубинных подземных вод, сопровождающийся постепенным исчезновением сернокислых солей и подщелачиванием раствора. Хлористые соли при этом остаются в растворе нетронутыми, поэтому в результате процессов десульфирования хлоридно-сульфатные растворы превращаются в хлоридные или карбонатно-хлоридные.

Процессы десульфирования наблюдаются в луговых солончатых почвах, хлоридно-сульфатных солончаках, соляных грязях и торфяных болотах, а также в донных отложениях застойных водоемов. Морфологическими признаками процессов десульфирования являются черно-синяя окраска, обязанная наличию сернистого железа, а также запах сероводорода. Эти явления наблюдаются на полях

орошаемого риса и на солончаках при их длительном затоплении стоячей водой.

Доступ кислорода и снижение уровня грунтовых вод в период просыхания переувлажненных почв вызывают сдвиг этой окислительно-восстановительной системы в обратном направлении. Развиваются интенсивные окислительные процессы, как в результате чисто химических реакций, так и под воздействием окисляющих микроорганизмов. В этот период в почвах и грунтах образуются соединения серы, окисляемые в дальнейшем до серной кислоты и сульфатов. Часть серы утрачивается из системы в форме сероводорода, поэтому полной обратимости реакции окисления – восстановления в этом случае нет. После сдвига окислительно-восстановительного режима в сторону окисления величина рН может упасть с 7,5–8,3 до 2,5–3,0. Такие явления иногда наблюдаются при осушении болот.

Процессы восстановления сульфатов и десульфирования особенно интенсивно протекают в нефтяных водах, которые в результате этого полностью утрачивают сернокислые соли и превращаются в хлоридно-натриевые, хлоридно-кальциевые рассолы.

Известно, что в резко анаэробных условиях соединения фосфора подвергаются сходным реакциям с образованием фосфония PH_3 , уходящего в атмосферу из почвы. Однако, эти реакции в почвах не изучены.

Выше охарактеризованы лишь немногие из известных окислительно-восстановительных систем; их перечень может быть значительно расширен. Однако, они изучены еще недостаточно.

Как мы могли убедиться на основе рассмотренных выше примеров, во многих случаях переход ионов в низковалентные формы способствует повышению их геохимической подвижности. Так, двухвалентные формы ионов железа и марганца значительно более подвижны, чем высоковалентные формы железа и марганца. Низковалентные соединения азота и серы отличаются летучестью. Однако, установлено, что для урана, ванадия, молибдена, хрома наиболее растворимыми и геохимически подвижными являются не низковалентные формы, а высоковалентные, окисленные. Различие в ОВП элементов приводит к существенным различиям в их почвенной и геохимической истории, обуславливает дифференциацию их во времени и пространстве с формированием соответствующих аккумуляций и горизонтов. Открытый и описанный Г.Н. Высоцким процесс

глееобразования является наиболее широко распространенным примером резко выраженного восстановительного режима в условиях почвообразования при избыточном увлажнении. При этом образуются восстановленные формы соединений железа, марганца, углерода, серы, азота, фосфора и сопутствующих им микроэлементов.

Выше отмечено, что поверхностные горизонты большинства почв характеризуются ОВП в пределах 400–700 мв. В тех случаях, когда через толщу земной коры и почвенного покрова проходят в заметных количествах газовые струи от нефтяных месторождений, величина Eh подвержена очень резким колебаниям – от 800–900 до 200–300 мв. Резко пульсирующий характер Eh приобретает вблизи проекции границы нефтяной залежи, находящейся на большой глубине.

Таким образом, показатель ОВП служит не только для характеристики особенностей почвенного покрова, почвенного плодородия, водно-воздушного режима, он может быть использован и для поисков нефтяных и газовых месторождений, залегающих на больших глубинах и проявляющихся нарушениями фонового уровня Eh в верхних почвенных горизонтах.

Вопросы для самоконтроля

1. Примеры окислительно–восстановительных реакций в почве. 2. Факторы, влияющие на окислительно–восстановительные процессы в почве. 3. Окислительно–восстановительный потенциал в различных типах почв и его изменение в течение вегетационного периода. 4. Значение окислительно–восстановительных процессов в почвенном плодородии и повышение урожайности культур.

1.7 Доступность для растений питательных веществ почвы в связи с природными условиями и культурными воздействиями

Способность почвы снабжать растения нужными им питательными веществами в большой мере определяет плодородие почвы, а следовательно, и уровень урожая. Одной из задач химии почвы является изучение вопроса о том, как растения обеспечиваются питательными веществами в тех или иных почвенных условиях.

За последние десятилетия много сделано для выяснения механизма питания растений в почве. Растения используют не только вещества, находящиеся в почвенном растворе, но и связанные с твердыми фазами почвы. Что это так, ясно уже из того, что существует динамическое равновесие между жидкой и твердыми фазами почвы (а также между жидкой и газовой фазами). Если растение поглощает из почвенного раствора те или иные катионы, то тем самым нарушается равновесие между катионами почвенного раствора и катионами, адсорбированными на поверхности почвенных коллоидов, и часть поглощенных катионов перейдет в раствор. Использование растениями фосфора из жидкой фазы влечет за собой переход фосфат-ионов из малорастворимых или адсорбционных соединений твердой фазы почвы в раствор.

В настоящее время является признанным, что процесс питания растений в большей части основан на обменной адсорбции: поглощение ионов корнями сопровождается одновременным выделением ими эквивалентного количества ионов наружу¹. Обменным фондом ионов, которым всегда располагают растения, являются ионы H^+ и HCO^- – продукты дыхания корней. Катионы, необходимые растениям, в процессе питания (K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) поглощаются на поверхности белковых молекул протоплазмы в корне в обмен на H^+ , анионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^- ...) – в обмен на HCO^- .

По мере использования растениями поглощенных ионов в процессе метаболизма новые ионы из наружной среды поступают в корень в обмен на ионы – продукты дыхания. В этом процессе обмена между корнями и почвой могут участвовать не только свободные ионы почвенного раствора, но и ионы, адсорбированные на поверхности почвенных коллоидов. Было показано (А.В. Петербургский, 1959), что питание растений с успехом может происходить в таких условиях, когда все питательные вещества находятся в поглощенном состоянии. При этом не всегда необходим предварительный переход ионов в свободный почвенный раствор. Контактный обмен при тесном взаимодействии мельчайших разветвлений корней с почвенными коллоидами возможен и из связанной части почвенного раствора – мицеллового раствора (Ратнер, 1958). Корневая система проявляет в процессе питания большую активность и притом своеобразную для отдельных видов растений.

Особенности обмена веществ различных растений сказываются и в их своеобразном химическом составе: различные растения на одной и той же почве имеют разный состав. Однако, свойства почвы накладывают определенный отпечаток на состав растений; при этом наблюдается такая закономерность: содержание питательных элементов в плодах и семенах колеблется сравнительно слабо в связи с особенностями почв; состав листьев и стеблей в большей мере отражает условия питания растения в данной почве; еще большая связь существует между концентрацией ионов в почвенном растворе и в корнях растений.

На бедных фосфором почвах растения содержат мало фосфора. Так, в сене луговых трав (Рассел, 1955) на бедных почвах содержалось 0,02–0,4% P_2O_3 , а на богатых почвах – 0,26–0,32%. Бедность почвы азотом отражается не только на снижении урожая, но и на уменьшении процента белка в зерне хлебов, выращиваемых на этих почвах. Недостаток кобальта в почвах некоторых кормовых угодий Латвии приводит к обедненности кормов этим элементом, а отсюда к заболеванию животных сухоткой или анемией.

Для получения высокого урожая и при этом хорошего качества необходимо бесперебойное снабжение всеми элементами питания и водой во все ответственные периоды вегетации культуры. В случае их недостатка необходимо внесение удобрений или мобилизации почвенного плодородия путем соответственных агротехнических мероприятий. Изучение условий доступности растениям питательных веществ почвы позволяет правильно выбрать нужные приемы с учетом свойств почвы и особенностей культуры.

При всем своеобразии питания отдельных групп культурных растений их количественная потребность в питательных элементах имеет много общего, как об этом можно судить на основании химического анализа растений. Наиболее высока потребность растений в азоте, процент которого выше, чем всех других элементов (исключение составляет лишь калий, процентное содержание которого в отдельных случаях выше азота). Особенно большой процент азота содержится в молодых растениях. Калий и фосфор обычно занимают второе и третье места. В относительно больших количествах содержатся в растениях Ca, S и Mg, в наименьших Fe, занимающее последнее место в группе макроэлементов по содержанию в растениях.

1.7.1 Азот

Благодаря высокой потребности растений в азоте, условия их снабжения этим элементом всегда требуют внимания.

Мы видели выше, что формы азотных соединений в почве очень разнообразны. Непосредственно доступны для растений минеральные формы азотных соединений: аммиак, нитраты и нитриты. Содержание последних в почве, как промежуточного продукта, обычно ничтожно и потому практически не имеет значения для питания растений в почвенных условиях. В последнее время экспериментально установлена доступность для растений в качестве источника азотного питания ряда аминокислот (гликокол, глутаминовая, аспарагиновая, аланин, аргинин, тирозин и др.). Однако, при постановке опытов в стерильных условиях эффективность для растений всех аминокислот была значительно ниже по сравнению с эффективностью нитратов. Нарушение стерильности среды и связанное с ним разложение аминокислот микроорганизмами значительно повышали эту эффективность (Е.И. Ратнер, 1958). Таким образом, основными формами азотных соединений, которыми питается большинство растений, являются аммиак и нитраты. Исключение составляют бобовые растения. Благодаря симбиозу с клубеньковыми бактериями, усваивающими свободный азот воздуха и снабжающими растение-хозяина связанными формами азота, питание бобовых не зависит от количества минерального азота в почве (при наличии благоприятных условий для фиксации азота).

Следует также отметить, что древесные растения симбиотически сожительствуют с различными грибами, образующими на корнях микоризу (грибокорень). Микориза может быть эктотрофной, если гифы гриба, располагаясь в межклеточных промежутках корней, образуют вместе с тем чехлик, покрывающий корень снаружи, или эндотрофной, если гифы проникают внутрь клеток и не образуют чехлика. Микориза играет большую, еще далеко недостаточно изученную роль в питании растений и особенно в их азотном питании: гриб может усваивать азот в форме аминокислот, в дальнейшем передавая часть растению-хозяину. Благодаря этому древесные растения в меньшей мере нуждаются в минеральных формах азота (Н.В. Лобанов).

Кроме того, ряд грибов микотрофной микоризы обладает способностью, получая углеродистую пищу от растения, усваивать атмосферный азот и не только покрывать собственную потребность в азоте, но и снабжать растение азотной пищей (Федоров). Этим объясняется возможность произрастания мощных растительных ассоциаций на почвах, очень бедных азотом (как, например, сосновых лесов на песках).

Аммоний. В продолжение второй половины XIX в. вопрос о сравнительной роли аммиака и нитратов в питании растений оставался спорным. Совместными усилиями физиологов и агрохимиков, среди которых первое место принадлежит Д.Н. Прянишникову и его школе, уже более полувека назад этот вопрос был решен: было доказано, что физиологически аммиак и нитраты являются равноценными источниками азота для растений, если имеются оптимальные условия, разные для каждого из них (концентрация, реакция среды, сопутствующие ионы и др.). В почвенных условиях, однако, роль аммиака и нитратов в питании растений далеко не одинакова.

Процесс аммонификации чрезвычайно распространен в почвах. Он осуществляется большим числом микроорганизмов, приспособленных к самой различной обстановке. Однако, накопление аммиака происходит не всегда, а лишь в тех случаях, когда по тем или иным причинам не происходит дальнейшее превращение аммиака в нитраты. В отличие от аммонификации процесс нитрификации, как мы видели выше, протекает лишь при вполне определенных условиях влажности, температуры, аэрации, реакции среды. В отсутствии этих условий нитрификация тормозится и происходит накопление аммонийных солей. Это происходит при слишком низких (<5) или слишком высоких (>8) значениях рН, при повышенных количествах подвижного А1, малой степени насыщенности основаниями, недостаточной аэрации, низких температурах, повышенных концентрациях воднорастворимого органического вещества и т.д. Такие условия имеются во многих лесных и болотных почвах, в кислых подзолистых и орошаемых каштановых почвах, в черноземах в холодные периоды весной и осенью.

Наличие аммонийного азота в почве еще не указывает на обеспеченность растений азотом. Необходимо принимать во внимание, что катион NH_4 (в отличие от аниона NO_3) энергично поглощается

почвой. Общепринятая методика его определения в почве (в солевых вытяжках) учитывает сумму воднорастворимого и поглощенного аммония; в этой сумме воднорастворимый аммоний обычно составляет небольшую часть. Именно способность аммония поглощаться в почве создает ряд преимуществ питания растений аммиаком в почвенных условиях, на которые указывали К.К. Гедройц, А.Н. Лебедев: поглощенный аммоний не вымывается осадками из верхних слоев почвы, не создает высоких концентраций. Преимущества питания аммиачным азотом отмечал и А.А. Шмук. Однако, благодаря недостаточности сведений, имевшихся в то время о фактическом наличии аммония в почве, считалось, что содержание NH_4 в почве ничтожно, и этому источнику азота не придавали существенного значения.

Накопленный к настоящему времени материал показывает, что в ряде случаев, отмеченных выше, в почве обнаруживаются значительные количества NH_4 . Казалось бы, о содержании в почве доступного растениям азота в каждый данный момент можно судить по сумме имеющихся в ней количеств аммиачного и нитратного азота, как это и делалось некоторыми авторами (Зайцев, Славнина). Однако, опытные данные показывают, что ценность почвенного поглощенного аммония как источника азота много ниже, чем нитратов, и наличие даже довольно значительных его количеств в почве еще не означает хорошей обеспеченности растений азотом.

В дерново-подзолистых и серых лесных почвах с низкими значениями рН часто наблюдается значительное содержание аммиачного азота при малом количестве нитратного. Растения на этих почвах постоянно обнаруживают недостаточную обеспеченность азотом и хорошо отзываются на азотные удобрения.

Меньшая доступность почвенного аммонийного азота для растений по сравнению с нитратным объясняется прежде всего тем, что основная часть аммония находится в почве в поглощенном состоянии. Согласно опытам А.В. Петербургского, «доступность пшенице элементов ее минерального питания, внесенных в растворимом виде, почти вдвое выше, нежели из обменно-поглощенного средой состояния». Однако, в почвенных условиях доступность поглощенного NH_4 составляет, видимо, не 50% от доступности нитратов, а значительно меньшую величину.

Какие же факторы могут влиять на доступность растениям почвенного поглощенного аммония? Основные из них, по-видимому, следующие: а) степень насыщенности аммонием почвенных коллоидов; б) реакция среды и в) сопутствующие катионы.

а) Говоря о подвижности поглощения катионов, т.е. о легкости их перехода в раствор, что естественно определяет и доступность их растениям, мы отмечали, что большое влияние на подвижность катионов оказывает степень насыщенности почвы данным ионом. Чем меньше степень насыщенности, тем меньше подвижность иона и тем меньше его доступность растениям. При тех количествах аммония, которые накапливаются в почве, степень насыщения им коллоидов очень мала.

Особенно мала степень насыщения аммонием черноземов: в этих почвах низкая степень насыщенности им, очевидно, является основным фактором, снижающим коэффициент использования поглощенного аммония.

б) Реакция среды как фактор, влияющий на доступность поглощенного аммония, приобретает большое значение в обширной зоне кислых почв. Работы Д.Н. Прянишникова и его школы так же, как и работы ряда зарубежных исследователей, показали, что при кислой реакции среды аммиак – худший источник азота, чем нитраты. Именно в том интервале рН (ниже 5,5), который неблагоприятен для нитрификации и способствует накоплению аммония в почве, этот источник азота является малоэффективным. Имеющихся материалов недостаточно для суждения об этом с количественной стороны, т.е. нельзя сказать, в какой мере снижается доступность поглощенного аммония при тех или иных величинах рН в конкретных почвенных условиях, и, следовательно, пока мы не имеем возможности оценить значение тех количеств аммония, которые обнаруживаются при анализе кислых почв. Ясно только, что их роль в питании растений в этих условиях значительно меньше, чем роль нитратов.

в) Не менее существенным фактором, влияющим на доступность растениям поглощенного аммония, может оказаться состав сопутствующих обменных катионов. Обобщая материалы исследований, проведенных по этому вопросу, Е.И. Ратнер располагает обычно встречающимися в почве катионы в следующий ряд: $H > (Al) < Ca^{2+} < Mg^{2+} < K^+ < Na^+$. Каждый катион в этом ряду силь-

но подавляет доступность растениям катионов, стоящих впереди, и слабо влияет на доступность катионов, расположенных дальше. Аммония в этом ряду нет, так как исследования с ним не проводились. Но можно считать, что к аммонии в большой степени приложимы те закономерности, которые выявлены по отношению к калию, поскольку эти два катиона (K^+ и NH_4^+) близки по своим физико-химическим свойствам (радиусам ионов, числам гидратации, способности обменного и необменного поглощения), – и в вышеприведенном ряду место аммония рядом с калием.

При этом единственным катионом из числа обычно встречающихся в почве, который может снизить доступность растениям поглощенного аммония, является натрий. Исследования С.С. Ярусова и Е.И. Ратнера показали особую роль натрия в подавлении доступности растениям кальция и калия. Эта роль натрия имеет немаловажное значение в создании угнетающей растения обстановки на засоленных почвах. В тех случаях, когда в почвах, содержащих поглощенный натрий, имеются условия, благоприятствующие накоплению аммония, поступление его в растения, возможно, тормозится одновременным присутствием натрия. Неясность в вопросе о доступности поглощенного аммония наряду с признанием физиологической равноценности окисленной и восстановленной форм минерального азота привела в ряде случаев к неправильной оценке данных по содержанию поглощенного аммония в почвах. На «богатых аммиачным азотом» почвах сельскохозяйственные культуры в ряде случаев испытывают азотное голодание и отзываются на внесение азотных удобрений значительными прибавками урожая.

На основании данных о наличии аммония в почве нельзя непосредственно судить об обеспеченности растений усвояемым азотом. В отличие от нитратов эта доступность зависит от ряда физико-химических и физиологических факторов, сочетание которых в тех условиях, в которых происходит накопление аммиака в почве, может значительно снизить доступность его растениям. Поэтому недопустимо суммирование азота поглощенного аммония и нитратов, так как это величины неравноценные.

Но как ни низка (относительно) доступность поглощенного аммония, его участие в азотном питании растений несомненно, а в отдельных случаях является основным, например, для болотных

растений, а из сельскохозяйственных культур – для риса, возделываемого на затопляемых участках.

Прежде чем закончить раздел о доступности растениям почвенного аммония, следует еще отметить следующее: выше мы видели, что в почве поглощенный аммоний так же, как и калий, может находиться в необменном положении. Необменный NH_4 не переходит в раствор при обработке почвы нейтральными солями, очень слабо нитрифицируется и, конечно, мало доступен или вовсе недоступен растениям. Однако, как уже отмечалось, прочно связанные ионы аммония могут при известных условиях перейти в состояние непрочносвязанных, т.е. обменных, и, следовательно, должны рассматриваться как резерв азотного питания растений.

Нитраты. Поскольку анион NO_3^- в почве не поглощается ни химически, ни физико-химически и при достаточной влажности целиком находится в почвенном растворе, то не возникает сомнений в возможности его использования растениями и микроорганизмами. Если усвояемость аммиака значительно ухудшается в кислой среде, то на усвояемость нитратов, напротив, подкисление реакции действует положительно. При этом, как указывает Д.Н. Прянишников, «амплитуда благоприятного действия распространяется у нитратов на большее число ступеней рН, чем у аммиака». При тех величинах рН, которые имеют место в большинстве почв, реакция среды практически никогда не является ограничивающим фактором для использования нитратов растениями. Это использование может быть ограничено лишь недостаточным наличием других элементов питания, например фосфора.

Накопление нитратов в почве свидетельствует о ее хорошем «санитарном» состоянии: те же величины рН, те же концентрации и состав почвенного раствора, степень аэрации, влажность и температура почвы, которые благоприятны для большинства культурных растений, способствуют и процессу нитрификации. Данные по динамике нитратов с успехом используются для характеристики азотного режима самых разнообразных почв, для суждения о целесообразности внесения азотных удобрений, о сроках и дозах их внесения; более того, динамика нитратов в почве в большей мере характеризует ее плодородие.

Напомним, что то количество нитратов, которое в данный момент находится в почве, представляет собой результат (алгебраи-

ческую сумму) ряда противоположных процессов: наряду с процессом нитрификации, приводящим к накоплению нитратов, в почве происходит поглощение нитратов растениями и микроорганизмами, вымывание их осадками, а в некоторых случаях и денитрификации. Разнообразием этих процессов и их различной выраженностью в тех или иных условиях объясняется динамичность содержания нитратов в почвах.

Пути пополнения запасов азота в почве. Выше уже отмечалось, что из элементов питания, которые растение берет из почвы, азот занимает первое место: процентное содержание азота в растениях, а в связи с этим вынос его с урожаями выше, чем любого из остальных элементов. Чем выше урожай, тем, естественно, большие количества азота отчуждаются из почвы.

Для получения высоких урожаев со всей площади посевов даже на богатых гумусом и азотом почвах недостаточно того количества минерального азота, которое накапливается в них в результате процессов минерализации, другими словами – мобилизации их природных запасов, даже если они усилены приемами обработки.

Из культурных воздействий, направленных на обогащение почв азотом, важнейшее значение имеет культура бобовых, использующих благодаря симбиозу с клубеньковыми бактериями азот атмосферы. Чем больше урожай бобовых, тем выше их значение в обогащении почв азотом. Отдельные виды бобовых, культура которых преследует различные хозяйственные цели, по-разному влияют на запасы азота в почвах. Связанный азот, накопленный в бобовых растениях, наиболее полно идет на увеличение почвенного запаса в случае заделки бобового на зеленое удобрение (люпин). При культуре бобовых трав на сено в почве сохраняется лишь азот корневых и послеуборочных остатков, что составляет 1/2 всего азота растений при культуре клевера (75–80 кг/га N в год) и 1/3 азота при культуре люцерны (100 кг/га N в год). Остальная часть азота вместе с сеном удаляется с поля и может быть возвращена в почву лишь в форме навоза от скота, которому скармливается сено. Зерновые бобовые культуры (горох, фасоль, соя, бобы), давая богатое белком зерно (что имеет большую кормовую и пищевую ценность), содержат в надземной массе (главным образом, в зерне) большое количество азота, накопленного за счет деятельности клубеньковых бактерий, но не обогащают азотом почву (Д.Н. Пря-

нишников). Азот зерновых бобовых может вернуться в почву лишь с навозом.

Применение навоза и других органических удобрений (торф, компост) является наиболее универсальным способом восстановления запасов азота (так же, как и других питательных элементов в почве). Навоз в среднем содержит – 0,5% N, следовательно, с 20 т навоза на гектар вносится около 100 кг азота. Но фактическое количество азота, которое попадает в почву с навозом, в большой мере зависит от способов его подготовки, хранения, внесения и заделки в почву.

Вместе с развитием химической промышленности все большее значение приобретает применение минеральных азотных удобрений. Наиболее распространенными в настоящее время являются азотнокислый аммоний, сульфат аммония и мочевины. Это хорошо растворимые соли, аммоний которых энергично поглощается почвой; большое значение приобретает также жидкий аммиак.

Для выполнения задач, стоящих в настоящее время перед сельским хозяйством нашей страны, – интенсивного использования почв; получения максимального урожая с каждого гектара; расширения площадей под высокопроизводительными культурами, предъявляющими высокие требования к питательному режиму, при одновременном сохранении и повышении почвенного плодородия – необходимо широкое использование всех путей пополнения запасов азота в почве.

Азотный режим отдельных почвенных типов. Ограничиваясь сказанным о формах доступного растениям азота, методах их определения и способах пополнения запасов азота в почве, перейдем к краткой характеристике азотного режима отдельных почвенных типов.

Как мы видели выше, среди ряда почв с нормальным увлажнением черноземы отличаются самым высоким содержанием гумуса и общего азота. В то же время на целинных черноземных почвах под естественной степной растительностью количество нитратов обычно очень мало или равно нулю. Кроме того, нитраты здесь обнаруживаются в ничтожных количествах лишь в самом верхнем слое почвы (0–5, 0–10 см), а в нижних горизонтах (глубже 10–20 см) их совсем не находят (Францессон, Шевлягин). Отсутствие нитратов (или очень малое количество их) в целинных черноземах

объясняется прежде всего тем, что такие почвы всегда покрыты растительностью. Растения сразу же используют нитраты, которые появляются в результате нитрификации. Если растения удаляются, то в почве таких чистых площадок наблюдается нарастание количества нитратов.

Помимо того, что растения используют нитраты для своего питания, количество их под растениями снижается потому, что произрастание растений ухудшает условия, необходимые для нитрификации: в почве под растениями влажность ниже, чем в их отсутствии; уменьшается также содержание кислорода в почвенном воздухе в связи с усиленным потреблением его корнями.

Были высказаны также предположения (А.А. Шмук, А.А. Кудрявцева), что нитраты в почве под растениями восстанавливаются специфическими микроорганизмами, усиленно развивающимися в непосредственной близости от поверхности корней. Используя органические вещества, выделяемые корнями (или их отмершие части), эти микроорганизмы пользуются нитратами как источником O_2 . А.А. Шмук отличает этот процесс от настоящей денитрификации.

С распределением кислорода в почвенном воздухе (уменьшение O_2 с глубиной) связано то обстоятельство, что нитрификация в основном протекает в верхнем слое почвы. В глубокие слои нитраты проникают, благодаря диффузии и передвижению с водой (вымыванию). Однако, не одним только различием в аэрации, точнее в обеспеченности кислородом, объясняется разница хода нитрификации в различных слоях почвы. Слабая нитрификационная способность нижних слоев почвы проявляется даже при ее определении в лаборатории, где условия аэрации выравнены.

Можно предполагать, что разница в нитрификационной способности слоев почвы объясняется различной численностью и активностью соответственной микрофлоры, что связано со всем комплексом условий этих слоев.

Обработка целинных черноземов, включение в сельскохозяйственную культуру резко изменяет их нитратный режим. Под влиянием рыхления почвы, повышающего аэрацию обрабатываемых слоев (а до некоторой степени – и более глубоких) и освобождения почвы от растений на тот или иной срок, происходит накопление

нитратов. Это накопление тем более значительно, чем глубже обработка и чем больше период от обработки до посева растений.

Следует отметить, что сразу после подъема целины накопление нитратов идет слабее, чем в соответственно обрабатываемых старопахотных почвах, и лишь постепенно выравнивается с ними (Францессон). Возможно, что это объясняется биологическим закреплением образующихся нитратов в телах микроорганизмов, разлагающих растительные остатки, которыми богата вновь поднятая целина.

Особенно большое количество нитратов накапливается в почве паровых полей. При этом обогащаются нитратами не только верхние слои почвы, но и более глубокие (до метра и глубже). Судьба нитратного азота, накапливающегося к осени в почве паровых полей в больших количествах (до 200–300 кг на 1 га и более в метровом слое), определяется рядом обстоятельств: характером культуры, высеваемой по пару (озимая или яровая), количеством осадков и температурными условиями в осенне-зимний период.

После максимума накопления нитратов в пару, который наблюдается обычно в августе, количество их в верхних слоях почвы быстро снижается. Если по пару сеется озимая культура, то это падение частично объясняется поглощением нитратов растениями развивающейся озими. Но уменьшение количества нитратов к весне наблюдается и в случаях, если паровое поле предназначено для посева яровой культуры и до весны остается свободным от растений. За счет осенних и зимних осадков происходит передвижение нитратов из верхних горизонтов почвы в нижние, причем это вымывание тем сильнее, чем больше осадков выпадает в осенне-зимний период и чем легче механический состав почвы. На черноземах Западной Сибири, где среднее количество осадков за период с октября по март равняется 98 мм (Омск), передвижение нитратов вниз по профилю незначительно, и в метровом слое к весне полностью сохраняются все нитраты, которые в нем были осенью.

Помимо вымывания, возможно усиление биологического закрепления нитратов (т.е. поглощения их микроорганизмами) в осенний период, когда нитрификация ослабевает в результате снижения температуры почвы.

Культуры, идущие по парам, хорошо обеспечены азотным питанием. Однако, следует отметить, что в таких условиях, когда весной после пара верхние горизонты почвы не содержат нитратов, пар не является хорошим средством обеспечения азотом яровых культур. Озимые, имеющие в это время уже развитую корневую систему, черпают нитраты из глубоких слоев почвы.

При дальнейших посевах (вторая, третья и т. д. культуры после пара) запас нитратов в почве постепенно снижается: под растениями сплошного посева (зерновые хлеба) нитрификация ослабляется и потребление растениями не компенсируется накоплением нитратов.

При значительном удалении от пара зерновые культуры испытывают недостаток азота и положительно реагируют на азотные удобрения. Следует в связи с этим учитывать, что замена чистых паров занятыми на черноземных почвах приводит к необходимости применения большего количества минеральных удобрений для получения высоких урожаев.

При посевах пропашных культур (кукуруза, сахарная свекла, подсолнечник, картофель) накопление нитратов идет интенсивнее, чем под культурами сплошного посева: сказываются большие расстояния между растениями и междурядные рыхления. Количество нитратов в почве междурядий могут быть значительными (Болотина). Но пропашные культуры, создающие большую зеленую массу, проявляют потребность в большом количестве азота и после уборки урожаев пропашных в почве остается такое же небольшое количество нитратов, как и после уборки зерновых. В связи с большой потребностью в азоте пропашные культуры хорошо отзываются на азотные удобрения и на черноземах. Многолетние травы, занимающие поле два-три года и сильно уплотняющие почву, приводят к истощению запасов нитратов как в верхних, так и в нижних горизонтах. Нитратный режим под многолетними травами постепенно приближается к такому, какой имеет место на целине.

В целях получения высоких урожаев всех культур на черноземных почвах с одновременным сохранением и дальнейшим повышением содержания в них азота необходимо: 1) полное использование в качестве удобрения навоза, содержащего азот той части урожая, которая скармливается животным; 2) широкое распростра-

нение посевов бобовых культур и 3) внесение минеральных азотных удобрений.

Подзолистые и дерново-подзолистые почвы в отличие от черноземов характеризуются значительно более низким содержанием гумуса. Целинные подзолистые и дерново-подзолистые почвы покрыты лесами хвойными, лиственными или смешанными. Своеобразие азотного режима в лесах определяется тем, что основные лесные породы являются микотрофами и снабжаются за счет органического азота почвы, благодаря жизнедеятельности гриба, образующего микоризу. Сосна, ель, лиственница, а также дуб являются высокомикотрофными растениями и в любых почвенных условиях имеют на корнях эктоэндотрофную микоризу. Береза, осина, ольха, клен, липа, вяз и пр. относятся к числу слабомикотрофных пород, которые иногда имеют микоризу, но могут расти и без нее (Лобанов). Таким образом, древесные породы в своем азотном питании мало зависят от деятельности бактерий – минерализаторов органических соединений азота.

В целинных подзолистых и дерново-подзолистых почвах условия таковы, что аммонификация в них выражена хорошо, а нитрификация резко подавлена и часто совсем отсутствует: это связано с кислой реакцией почв, недостаточной их аэрацией, высокой концентрацией воднорастворимых органических соединений и наличием битумов и некоторых других веществ, токсически действующих на возбудителей нитрификации. Конечно, все эти условия широко варьируют в ряду от подзола с рН солевой вытяжки ниже 4 до дерново-слабоподзолистой почвы со слабокислой реакцией (рН–6). После сведения леса и распашки процесс нитрификации постепенно нарастает, происходит накопление нитратов, хотя далеко не такое значительное, как на богатых азотом черноземах. Наряду с нитратами в кислых подзолистых и дерново-подзолистых почвах присутствует обычно аммоний. Однако, как отмечалось выше, доступность аммония растениям в условиях кислой реакции сильно снижена.

В паровых полях на дерново-подзолистых почвах происходит заметное накопление нитратов. Количество их значительно колеблется в зависимости от гранулометрического состава, степени оподзоленности, а также от окультуренности почвы.

При посеве озими по неудобренному пару на дерново-подзолистых почвах запас нитратов истощается уже за осенний период вегетации растений. Верхние горизонты обедняются в отношении нитратов еще благодаря обильным осадкам осенне-зимнего периода. Поэтому весной озимые испытывают недостаток в азоте и отзываются значительным повышением урожая на подкормку азотными удобрениями.

Из сказанного видно, что в зоне подзолистых и дерново-подзолистых почв содержание почв под чистым паром не имеет существенного значения для обеспечения усвояемым азотом идущей по пару культуры, и замена чистых паров занятыми мало изменяет общую потребность севооборота в азотных удобрениях.

Динамика нитратов под различными культурами обнаруживает те же закономерности, которые мы отмечали для черноземов: под яровыми культурами сплошного посева нитратов очень мало, под пропашными несколько больше; под травами они совсем исчезают.

Малое количество нитратов на всех полях приводит к необеспеченности растений азотом, что характерно для всех подзолистых и дерново-подзолистых почв. Исключение составляют лишь высококультурные разности, по азотному режиму приближающиеся к черноземам.

Улучшение азотного режима этих почв достигается:

1) мероприятиями, направленными на обогащение почв органическим веществом и азотом (внесение органических удобрений (навоза, торфа, компостов), культура бобовых на сено и зерно, запашка зеленой массы бобовых в качестве сидерального удобрения);

2) известкованием, ведущим к нейтрализации почвенной кислотности, в результате чего повышаются урожаи бобовых и улучшаются условия для жизнедеятельности микроорганизмов – нитрификаторов и азотфиксаторов. В известкованных почвах постепенно создается обстановка, в которой возможно активное существование *Azotobacteria*, значительно усиливается деятельность клубеньковых бактерий;

3) внесением минеральных азотных удобрений.

Следует отметить, что на кислых подзолистых почвах большое значение имеет форма азотных удобрений. Известно, что такие нитраты, как NaNO_3 , отличаются физиологической щелочностью,

т.е. в результате их использования растениями реакция среды смещается в щелочную сторону. Аммиачные соли, такие, как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, напротив, являются физиологически кислыми; при питании ими растений среда подкисляется. К физиологически кислым солям относится и NH_4NO_3 – самое распространенное в настоящее время азотное удобрение. Длительное применение аммиачных солей вызывает подкисление подзолистых почв тем более резкое, чем ниже буферная способность этих почв. Подкисление снижает урожай. Исправить положение может известкование. Применение жидкого аммиака на кислых почвах, естественно, весьма желательно.

Для предохранения почвы от потери азота в результате вымывания нитратов рекомендуется не оставлять участки без растений, а в междурядьях чайных плантаций осенью высевать растения, которые, поглощая нитраты, сохраняют азот в верхних слоях почвы. В дальнейшем после отмирания и разложения этих растений поглощенный ими азот снова может быть использован чайными кустами. По данным М.К. Дараселия, с августа по октябрь вымывалось из почвы, находящейся в состоянии чистого пара, около 36 кг азота, а из почвы, покрытой росичкой (*Digitaria Sanguinalis*), – менее 4 кг на 1 га.

Внесение минеральных азотных удобрений в форме аммиачных солей приводит к увеличению кислотности красноземов; поэтому здесь полезно известкование в дозе, повышающей рН почвы до 5,5.

Большое значение для красноземных почв имеет применение органических удобрений. Совместное использование органических и минеральных удобрений наиболее благоприятно для азотного режима.

1.7.2 Фосфор

Фосфор содержится в растениях в значительно меньших количествах, чем азот. Считается, что среднее отношение N : P_2O_5 в составе растений равно примерно 3. Однако, снабжение фосфором в почвенных условиях требует не меньшей заботы, чем снабжение азотом. Напомним, что содержание фосфора в почвах колеблется в сравнительно узких пределах: 0,1–0,25%. В отличие от азота, кото-

рым отдельные почвенные типы (как, например, черноземы) очень богаты, почв, богатых фосфором, в природе практически нет. Кроме того, для фосфора не существует естественных путей возобновления почвенных запасов, – опять-таки, в отличие от азота, запасы которого в почве могут пополняться за счет биологического связывания азота воздуха. Правда, как мы видели выше, верхние слои почвы несколько обогащаются фосфором за счет нижних слоев, из которых глубоко идущая корневая система некоторых растений извлекает фосфор, перенося его кверху и обогащая им верхние слои почвы (биологическая аккумуляция), но это процесс медленный, и темпы его не соответствуют темпам отчуждения фосфора из почв урожаями.

Особенно важным обстоятельством, затрудняющим питание растений фосфором в почвенных условиях, является малая растворимость, малая подвижность, трудная доступность растениям фосфорных соединений почвы. В связи с этим применение фосфорных удобрений служит приемом, целесообразным для большинства почв и для большинства культур. Однако, внесенные в почву растворимые фосфорные удобрения более или менее быстро претерпевают изменения, соответствующие физико-химическим и биологическим особенностям данной почвы, и в результате приближаются по своей доступности растениям к почвенным фосфатам. Поэтому выяснение условий доступности Р фосфатов имеет значение не только для почвенных соединений фосфора, но и для вносимых в почву фосфорных удобрений.

Доступность растениям фосфатов в данной почве зависит от соотношения процессов мобилизации и иммобилизации фосфора, постоянно идущих в почве: растворения и осаждения, адсорбции и десорбции, минерализации и биологического закрепления. Для практических целей необходим метод, позволяющий учесть как бы суммарный результат всех этих процессов и предвидеть степень обеспеченности культурных растений фосфором на данной почве. При этом должна быть учтена активная роль корневых систем, которые своими выделениями способствуют растворению и десорбции фосфат-ионов. Само явление поглощения Р растениями, нарушая равновесие между Р твердых и жидкой фаз, способствует переходу почвенного фосфора в раствор, т. е. является фактором его мобилизации.

Важной характеристикой состояния почвенных фосфатов (помимо количества подвижного Р, определяемого тем или иным химическим методом) является также величина запаса усвояемого Р. Определение ее может проводиться путем выращивания на одной и той же навеске почвы нескольких урожаев или посевом большого числа растений в сосуд с малым количеством почвы. Последующее определение количества Р в урожаях, полученных в опыте, показывает запас усвояемого Р, извлеченный растениями. Следует отметить, что для разных растений запас усвояемого Р в данной почве имеет разные величины, что объясняется особенностями усвояющей способности отдельных растений.

Поскольку в почвенных условиях в питании растений принимают участие разнообразные формы фосфорных соединений, имеющие разную растворимость и находящиеся в почве в разных количествах, то «запас усвояемого фосфора» отнюдь не отвечает содержанию в почве какой-либо одной формы фосфора, а дает «суммарное питательное значение всех фосфатов почвы, условно выраженное в количестве миллиграммов P_2O_5 , эквивалентных по своей усвояемости наиболее подвижным помеченным нами фосфатам почвы» (А.В. Соколов).

Запасы «усвояемых» фосфатов в черноземах и дерново-подзолистых почвах довольно близки между собой, но резко отличаются коэффициенты усвояемости, характеризующие степень подвижности фосфатов. Известкование дерново-подзолистой почвы, почти не изменяя запаса усвояемых фосфатов, резко повышает их подвижность.

Для суждения о доступности растениям почвенных фосфатов очень полезно было бы знать количественное содержание разных форм соединений фосфора в данной почве. Однако, ввиду сложности этого вопроса он до сих пор полностью не разрешен. Из методов, направленных на определение форм фосфатов в почве, остановимся на методах Ф.В. Чирикова и американского исследователя Джексона.

Метод Ф. В. Чирикова, разработанный в 1936–1937 гг., заключается в разделении почвенных фосфатов при помощи различных растворителей на следующие 5 групп.

Фосфаты I группы хорошо усваиваются растениями.

Фосфаты II группы – искусственно растворимые – частично доступны растениям; они являются ближайшим резервом, за счет которого постепенно пополняется количество доступных фосфатов по мере их использования растениями. Фосфаты остальных групп непосредственно недоступны растениям.

Условия доступности растениям фосфорных удобрений.

Как уже отмечалось, применение фосфорных удобрений – распространенный прием на всех почвах и для всех культур. Однако, эффективность его колеблется в широких пределах и зависит от количества доступного фосфора в почве – с одной стороны, и от дозы и способа внесения фосфорных удобрений, – с другой. Отсутствие действия фосфорных удобрений может зависеть и от других обстоятельств: недостатка других питательных элементов (N, C, микроэлементов), неблагоприятного режима влажности и температуры и т. д. В дальнейшем изложении мы исходим из предположения, что все эти факторы присутствуют в таких количествах, что не мешают действию фосфатов.

Фосфорные удобрения отличаются по своей растворимости: суперфосфат содержит фосфор в основной части в виде воднорастворимого монокальциевого фосфата – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; фосфоритная мука – $\text{CaX}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не растворима в воде и мало растворима в слабых кислотах; остальные фосфорные удобрения (как преципитат, томас-шлак) по своей растворимости занимают промежуточные места между суперфосфатом и фосфоритной мукой.

При внесении *суперфосфата* в почву разбросным способом и заделке его на ту или иную глубину монофосфат кальция удобрения растворяется в почвенном растворе и быстро вступает во взаимодействие с твердыми фазами почвы. Происходит поглощение фосфат-ионов на поверхности почвенных коллоидов, образование нерастворимых фосфатов двух- и трехвалентных катионов. Частично фосфор поглощается и биологически. Большое значение при этом имеют реакции обмена почвенных поглощенных катионов и анионов на Ca^{2+} и H_2PO_4^- – суперфосфата. В результате равновесие между фосфат-ионами жидкой и твердой фаз, нарушенное при внесении суперфосфата, восстанавливается и повышение концентрации P_2O_5 в почвенном растворе оказывается совершенно незначительным. Однако, повышенная доступность фосфора растениям на то или иное время сохраняется.

Различия в свойствах почвы сказываются при взаимодействии с суперфосфатом как в характере вновь образованных соединений фосфора, так и в темпах их образования.

В почве вокруг гранул суперфосфата образуются очаги повышенной концентрации Р в легкодоступной растениям форме. Образование этих очагов объясняется следующим образом: при помещении гранулы суперфосфата во влажную почву воднорастворимый $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ начинает диффундировать из гранулы. При этом прежде всего происходит фиксация фосфат-ионов в ближайшем к грануле слое почвы. Последующие порции монофосфата, продвигающиеся от гранулы, попадают в почву, у которой адсорбционные связи (в широком смысле) уже насыщены, и поэтому остаются в воднорастворимом состоянии. Благодаря своей растворимости они сохраняют способность продвигаться дальше.

В результате вокруг гранулы образуется очаг, содержащий фосфор в связанных, но достаточно доступных растениям формах. Распределение фосфора в почве: чем ближе к грануле, тем больше концентрация доступного фосфора в почве. Растения используют фосфор из очагов, оплетая их своими корнями. Аналогично образуются очаги повышенной концентрации подвижного фосфора и при местном внесении порошковидного суперфосфата.

Условия доступности растениям фосфора *фосфоритной муки* в почвах совсем иные: если для того чтобы сохранить доступность растениям фосфора суперфосфата его предохраняют от излишнего контакта с почвой (гранулирование), то использование растениями труднорастворимых фосфатов фосфоритной муки делается возможным лишь в результате взаимодействия с почвой за счет их потенциальной кислотности. Высокая тонина помола фосфоритной муки является поэтому положительным фактором.

Особенно активно разлагают фосфоритную муку с образованием доступных растениям фосфатов почвы, обладающие обменной кислотностью. Мы видели выше, что обменная кислотность определяется наличием в поглощенном состоянии ионов Н или А1, способных к обмену с катионами нейтральных солей. Взаимодействие фосфоритной муки с почвой, содержащей обменный Н-ион, отличается от взаимодействия с почвой, содержащей обменный А1.

Разлагать фосфоритную муку, переводя ее Р в более усвояемые формы, могут не только резко кислые почвы, но и почвы, не име-

ющие обменной кислотности, но отличающиеся сравнительно высокой величиной гидролитической кислотности.

Эффективность фосфоритования при этом, естественно, зависит от степени насыщенности почвы: чем ниже степень насыщенности (т.е. чем кислее почва), тем выше ее способность разлагать фосфоритную муку. Однако, как было установлено Б.А. Голубевым, помимо степени насыщенности здесь играет роль и емкость поглощения почвы. Для того чтобы разобраться в этом, сопоставим условия разложения фосфоритной муки в двух почвах, имеющих одинаковую степень насыщенности (50%), но разную емкость поглощения: 30 мг-экв и 6 мг-экв на 100 г почвы. Для первой почвы гидролитическая кислотность выражается величиной 15 мг-экв, а для второй – 3 мг-экв на 100 г, т. е. величина кислотности в первой почве в 5 раз больше, чем во второй.

Ясно, что разложение фосфорита будет полнее в первой почве. При большей степени насыщенности (75%) гидролитическая кислотность первой почвы сохраняет еще значительную величину (7,5 мг-экв), а для второй делается настолько малой (1,5 мг-экв на 100 г), что разложение фосфоритной муки не произойдет в заметных количествах. Почвы с очень малой емкостью поглощения (<5 мг-экв) разлагают фосфоритную муку при степени насыщенности, не превышающей 65%, тогда как для почв с емкостью поглощения в 30–50 мг-экв предельная степень насыщенности лежит между 90–95%. Последним условиям отвечают многие разности черноземов, на которых фосфоритная мука в связи с этим и является вполне эффективным удобрением.

Немалое значение для растворения фосфоритной муки в почвах имеют и кислоты, образующиеся в результате биологических процессов в почве, особенно H_2CO_3 и HNO_3 (А. Н. Лебедянец, 1960).

Фосфорный режим отдельных почвенных типов. В кислых подзолистых и дерново-подзолистых почвах фосфор в большей части связан с полуторными окислами как в виде адсорбционных соединений, так и в виде фосфатов Fe и Al; отсюда малая подвижность P в интервале рН 4,0–5,5, обычном для этих почв. Определение подвижного фосфора по Кирсанову дает, как правило, низкие величины, указывающие на необходимость внесения фосфорных удобрений. Окультуривающие воздействия на почву (в основном

унавоживание), повышая рН, увеличивая степень насыщенности почвы катионами и общее содержание гумуса и азота, улучшают и фосфатный режим почв.

Данные по количеству подвижного фосфора в почве могут быть до известной степени показателями ее окультуренности.

Помимо унавоживания, существенное значение для улучшения фосфатного режима подзолистых почв имеет известкование. В отличие от навоза, при внесении которого почва обогащается за счет содержащегося в нем Р, известь не изменяет общего запаса фосфора в почве, но значительно повышает его подвижность и усвояемость для растений. Как уже отмечалось выше, это связано с изменением реакции среды: повышение рН, которое происходит при известковании, уменьшая активность полуторных окислов, ослабляет адсорбционные связи фосфора и несколько увеличивает относительное количество фосфатов кальция в почве. Известкование ускоряет также процессы минерализации органических форм фосфора. При этом часто уменьшается концентрация воднорастворимого фосфора, но увеличивается содержание фосфора, растворимого в слабых кислотах.

Благодаря увеличению доступности почвенного фосфора, в результате известкования повышается количество Р в урожаях.

Последствие известки сказывается на повышении использования растениями почвенных запасов по отношению к фосфору в течение более длительного периода, чем по отношению к азоту.

Конечно, мобилизация почвенного Р при известковании приводит к постепенному истощению его запасов

При удобрении дерново-подзолистых и подзолистых почв суперфосфатом фосфор его в значительной части связывается с полуторными окислами и тем самым значительно снижает усвояемость суперфосфата. В связи с этим, здесь полезны мероприятия, уменьшающие закрепление фосфора в малодоступной форме; к ним относятся: а) применение гранулированного суперфосфата; б) местное внесение порошковидного или гранулированного суперфосфата; в) известкование, которое проводится предварительно или одновременно с внесением суперфосфата.

Особенно эффективно внесение гранулированного суперфосфата в рядки с семенами. В этом случае, помимо сохранения фосфора в доступной растениям форме, важную роль играет размеще-

ние гранул рядом с семенами, что обеспечивает хорошее снабжение фосфором молодых растений в самый ответственный период их раннего развития. Фосфор гранулированного суперфосфата при этом используется в большей мере в первый же год и окупается значительными прибавками урожая (Н.С. Авдонин).

Применение извести (в небольших дозах) в качестве фона для суперфосфата положительно действует на сильнокислых почвах и особенно для культур, страдающих от кислотности (клевер).

Наряду с суперфосфатом на дерново-подзолистых и подзолистых почвах эффективным удобрением является фосфоритная мука, P которой освобождается в усвояемой форме за счет почвенной кислотности. Поскольку процесс взаимодействия фосфоритной муки с почвой протекает медленно, то это удобрение имеет продолжительное последствие, особенно при больших дозах.

Необходимо отметить, что фосфорные удобрения на дерново-подзолистых и подзолистых почвах эффективны лишь в таких условиях, когда растения обеспечены азотом (за счет внесения органических и минеральных азотных удобрений или предшествующей культуры бобовых).

В черноземных почвах, характеризующихся большим содержанием гумуса, высокой степенью насыщенности катионами и реакцией почвенного раствора, близкой к нейтральной, условия фосфатного режима более благоприятны, чем в кислых почвах.

Минеральные соединения фосфора представлены в черноземах в большей части солями кальция.

Фосфор органических соединений присутствует в черноземах в относительно большом количестве, составляя до 50 и более процентов от общего фосфора почвы. В связи с этим, переход почвенного фосфора в подвижные формы в значительной мере связан с биологическими процессами в почве. Чем активнее биологическая деятельность почвы, тем больше ее фосфора входит в доступные растениям формы. В качестве показателя биологической активности здесь взята нитрификационная способность почвы. Окультуривание черноземов приводит вместе с усилением биологической деятельности к повышению количества подвижного фосфора так же, как и для дерново-подзолистых почв.

С глубиной валовое содержание фосфора в черноземах падает: в таком распределении явно сказывается влияние биологиче-

ской аккумуляции. Поскольку с глубиной резко падает биологическая активность почвенных горизонтов, то и количество подвижного фосфора с глубиной уменьшается, причем не только абсолютно, но и в процентах от валового содержания.

Применение фосфорных удобрений является эффективным приемом повышения плодородия и увеличения урожаев на черноземах, особенно на слабокультуренных почвах и в условиях достаточной обеспеченности другими питательными веществами и влагой. При внесении суперфосфата происходит переход его воднорастворимого фосфора в формы, не растворимые в воде. Как мы видели выше, в черноземах фосфор суперфосфата в относительно большей части оказывается связанным с кальцием (I и II группы по Чирикову) и, следовательно, сохраняется в достаточно доступной растениям форме.

Из сказанного о состоянии фосфатов в черноземных почвах ясно, что для этих почв вопрос о предохранении суперфосфата от закрепления почвой не является столь острым. Но местное внесение (в рядки с семенами, в лунки, гнезда, борозды) порошковидного и гранулированного суперфосфата полезно и на черноземах хотя бы уже потому, что позволяет размещать удобрение, которое почти не передвигается в почве, с таким расчетом, чтобы растения могли использовать фосфор в самый ранний период роста, являющийся периодом высокой потребности растений в фосфоре.

Применение фосфоритной муки эффективно не на всех разновидностях черноземных почв, а лишь на тех, которые отличаются большой величиной гидролитической кислотности и пониженной степенью насыщенности основаниями. На деградированных и выщелоченных черноземах действие фосфоритной муки близко к действию суперфосфата, на мощных черноземах – слабее, на обыкновенных и южных черноземах – совсем ничтожно.

1.7.3 Калий

Валовое содержание калия в почвах велико ($> 1\%$) по сравнению с азотом и фосфором, содержание которых в почвах не превышает нескольких десятых процента. Отсюда уже можно сделать следующий вывод: недостаток для растений калия в почвах должен

встречаться реже, чем недостаток азота и фосфора, что и соответствует действительности. Но, с другой стороны, потребности в калии растений значительны: по содержанию в растениях калий занимает чаще всего второе (после N), реже – третье место (после N и P), а для ряда культур (картофель, сахарная свекла, табак, травы) – первое место. Высокие урожаи «калиелюбивых» культур извлекают большие количества калия из почвы и могут в сравнительно короткий срок значительно снизить его запасы.

Калий в почве находится: а) в виде простых солей (нитратов, карбонатов, сульфатов и др.) – калий почвенного раствора; б) калий, поглощенный коллоидными частицами, – обменный и необменный; в) в кристаллической решетке первичных и вторичных минералов – калий минералов; г) калий органических остатков; поскольку калий в растениях и микроорганизмах всегда находится в ионной форме, то после отмирания клеток он легко освобождается из них даже простым выщелачиванием водой.

Доступность растениям различных форм почвенного калия. По современным представлениям все формы почвенного калия участвуют в питании растений, но в различной степени. Калий почвенного раствора, несомненно, легко доступен растениям, но количество его незначительно и весьма непостоянно. Калий кристаллической решетки минералов доступен в очень малой степени, но отдельные минералы значительно различаются по возможности использования их калия растениями, как это было выяснено в лаборатории Д.Н. Прянишникова уже более 40 лет тому назад.

Вегетационные опыты в песчаных культурах, проведенные И.Г. Важениным и Г.И. Карасевой, в которых в качестве источника калия были даны калийсодержащие минералы, выявили следующий порядок минералов по усвояемости их калия: биотит>мусковит> гранит> нефелин>микроклин. Наиболее доступен растениям калий слюд (биотит, мусковит). Если в почве содержится много слюд (даже во фракции песка), она может оказаться хорошо обеспеченной калием и при легком механическом составе.

Основным источником калия для растений является поглощенный калий. Именно эта форма характеризует плодородие почвы в отношении калия. Почвы, тяжелые по гранулометрическому составу, с большой емкостью поглощения катионов, обычно лучше

обеспечены калием, чем легкие песчаные почвы с малым количеством обменных катионов и в том числе калия.

Доступность поглощенного калия зависит от степени насыщенности им почв: чем выше степень насыщенности, тем в большей мере калий усваивается растениями.

Поглощенные ионы неодинаковы по своей подвижности и доступности растениям: помимо интенсивно-обменных, т.е. легко обменивающихся на другие ионы, в почве присутствуют и «экстенсивно-обменные», а также необменные (фиксированные) ионы K^+ .

Для характеристики плодородия почв в отношении калия следует учитывать калий почвенного раствора и обменный калий, а также в той или иной мере необменный калий, который, как мы видели, также принимает участие в питании растений. Однако, методы определения необменного калия в почве разработаны недостаточно. Концентрации кислот, предлагаемые для извлечения необменного калия, не являются обоснованными: чем концентрированнее кислота, тем больше необменного калия переходит в раствор. Известное представление о количестве необменного калия и его доступности растениям дают методы, в которых извлечение калия производится несколькими последовательными вытяжками кислотой из одной навески почвы или возрастающими концентрациями кислоты из нескольких навесок почвы, которые позволяют получить график постепенного освобождения калия (Важенин).

Поведение калийных удобрений в почве. Калийные удобрения, представляющие собой хлориды или сульфаты калия (с тем или иным количеством балластных примесей в виде $NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ и др.), хорошо растворимы в воде. В почве калий удобрений быстро исчезает из почвенного раствора, переходя в поглощенное состояние. Благодаря этому внесенный калий слабо передвигается в почве, в основном оставаясь в слое внесения. Положительной стороной поглощения является отсутствие вымывания калия осадками. Исключения составляют лишь легкие песчаные почвы, из которых калий может быть вымыт.

Кроме перехода в обменное состояние, калий удобрений в некоторой части может в почве подвергнуться фиксации (необменному поглощению). Высушивание почвы, а особенно попеременное высушивание и увлажнение усиливают поглощение калия в

необменной форме. В связи с этим калийные удобрения следует заделывать сразу на некоторую глубину, не оставляя их в верхнем, часто пересыхающем слое почвы.

Благодаря закреплению в почве большей части калия удобрений в доступной для растений форме он очень полно используется растениями: на 60–70% в первый же год после внесения; последствие калия может сказаться на второй и третьей культурах.

В связи с широким внедрением пропашных культур в ближайшие годы потребность в калийных удобрениях значительно возрастет.

Обеспеченность почв калием. Обеспеченность калием дерново-подзолистых почв связана с их гранулометрическим составом. Особенно бедны по общему содержанию калия (а соответственно, и обменного калия) легкие песчаные и супесчаные почвы.

В легких почвах запас подвижного калия быстро исчерпывается, и внесение калийных удобрений делается совершенно необходимым для поддержания урожаев картофеля, корнеплодов, трав.

На почвах более тяжелого гранулометрического состава (суглинистых и глинистых), имеющих большой запас валового и подвижного калия, снижение этого запаса происходит медленнее, но и здесь для получения высоких урожаев корнеплодов, картофеля, льна, люпина, клевера необходимо внесение калийных удобрений.

Унавоживание дерново-подзолистых почв, обогащение их гумусом, азотом и фосфором увеличивает в них и содержание подвижного калия за счет калия навоза. В связи с этим, присутствие в дерново-подзолистых почвах повышенных количеств подвижного калия является в такой же мере диагностическим признаком их окультуренности, как и наличие повышенных количеств подвижных азота и фосфора.

Внесение навозного удобрения, содержащего много калия (~0,6% K_2O), ослабляет необходимость применения калийных удобрений, особенно для зерновых культур, потребность которых в калии невелика.

Применение бедных калием торфяных удобрений и известкование повышают необходимость внесения калийных удобрений на дерново-подзолистых почвах.

На богатых калием черноземах зерновые культуры не отзываются прибавками урожая на внесение калийных удобрений, но при

участии в севообороте такой культуры, как сахарная свекла, потребность в калии быстро возрастает.

Высказывается мнение, что повышение эффективности калийных удобрений при систематическом внесении азотно-фосфорных удобрений на черноземах объясняется не истощением почвы в отношении этого элемента, а создающимся неблагоприятным соотношением питательных веществ, в частности значительным накоплением легко растворимых фосфатов (Ю.К. Кудзин).

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое потенциальный и эффективный запасы элементов в почвах, зачем они нужны? 2. Как и какие виды поглощения почв влияют на азотное питание и трансформацию азотных удобрений? 3. Какие виды поглощения важны для фосфорного режима питания растения? 4. Как регулируется с помощью почвы, растений и удобрений калийный режим в почвах? 5. Какова роль разных видов кислотности почв в питании растений? 6. Каковы трансформация азотных соединений в почвах и доступность их растениям? 7. Назовите содержание и формы разных по доступности фосфорных соединений. 8. Какова динамика калийных соединений и степень их усвояемости? 9. Как классифицируют почвы по обеспеченности питательными элементами и зачем это нужно? 10. Что такое почвенная диагностика питания и зачем она нужна? 11. Какие из агрохимических показателей почв относительно легко регулируются удобрениями и мелиорантами?

2 ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

2.1 Отбор почвенных образцов и их подготовка к лабораторному анализу

Для агрохимической характеристики почв обычно берут смешанные образцы на глубину пахотного слоя. Смешанный образец составляют из 5–10 индивидуальных почвенных проб, взятых равномерно на всей площади участка размером от 5 до 10 га. На орошаемых землях при посеве овощных культур пробы берут с участка площадью 1–5 га. Участок должен находиться в пределах одной почвенной разности и иметь однородный рельеф. Если почвы поля неоднородны по гранулометрическому составу, то общую смешанную пробу брать нельзя. В таком случае составляют столько смешанных средних проб, сколько имеется разновидностей почв по гранулометрическому составу.

При отборе проб следует избегать нехарактерных мест: площадок, где лежали органические и минеральные удобрения, западин, бугров и др.

В месте, намеченном для взятия образца пробы, сначала удаляют лопатой все остатки растений. Почвенные образцы берутся буром или отрезаются лопатой отвесно на глубину пахотного слоя в виде прямоугольной пластинки. Из каждого индивидуального образца берут пробу в среднем 250–300 г, объединяют пробы, перемешивают и из смеси отбирают смешанный образец около 500 г. Затем помещают в пакет или мешочек и сверху кладут фанерную или картонную этикетку, написанную простым карандашом.

Доставленные с поля почвенные образцы просушивают до воздушно-сухого состояния в проветриваемом и затененном от солнца помещении. Хранение сырых почвенных образцов не допускается, т. к. под влиянием микробиологических процессов они изменяют свои свойства.

Подготовка почвы к анализу – весьма ответственная работа. Неправильно проведенная подготовка почвы может отразиться на результатах анализа; полученные данные не будут соответствовать исследуемому образцу.

Для проведения целого ряда анализов (рН, содержание нитратного азота, окислительно-восстановительного потенциала) ис-

пользуют почву в том состоянии влажности, в котором она была взята в поле и привезена в лабораторию.

Студент получает образец, уже доведенный до воздушно-сухого состояния, заносит в тетрадь имеющиеся на этикетке сведения (место взятия образца, номер разреза, буквенное обозначение горизонта, глубина взятия образца в сантиметрах, название почвы) и приступает к общепринятой подготовке почвы к анализу. Для этого весь почвенный образец высыпают из коробки на чистый лист бумаги: большие комки раздавливают руками, удаляют крупные корни, камни, включения. Размятую почву хорошо перемешивают, равномерно распределяют тонким слоем толщиной не более 2 см в виде квадрата и делят шпателем на четыре равные части. Две противоположные части почвы вновь ссыпают в коробку и хранят в нерастертом состоянии на случай дополнительных определений.

Оставшуюся на бумаге почву вновь перемешивают и снова сокращают таким же делением, пока не останется проба почвы необходимой массы (повторные деления проводят по указанию преподавателя).

Полученную среднюю пробу (120–150 г) по частям переносят в фарфоровую ступку, растирают пестиком с резиновым наконечником и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Не прошедшую через сито часть почвы вновь растирают и просеивают. Повторяют эту операцию до тех пор, пока на сите ничего не останется или останутся только твердые каменистые обломки включений горной породы крупнее 1 мм, которые растиранию и анализу не подвергаются.

Почву средней пробы растирают осторожно, без излишнего нажима. Усиленное растирание уже измельченной почвы частично переводит ее в коллоидное состояние, а это затрудняет получение из нее прозрачного фильтрата при приготовлении водной вытяжки.

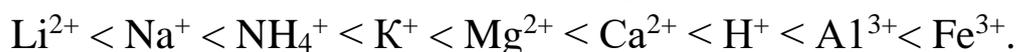
Подготовленную к анализу почву переносят в заранее приготовленный пакетик и хранят в определенном месте.

2.2 Определение роли почвенных коллоидов и поглощенных катионов в образовании и разрушении почвенной структуры

Совокупность высокодисперсных твердых частиц почвы, способных к реакции обменного поглощения, К.К. Гедройц назвал почвенным поглощающим комплексом (ППК). Основным сорбентом в почве является коллоидная фракция. Почвенные коллоиды представлены частицами, диаметр которых составляет 0,0001–0,0002 мм.

Коллоиды в почве могут находиться либо в состоянии коллоидного раствора – золя, либо коллоидного осадка – геля. Процесс соединения, склеивания, свертывания коллоидных частиц и образования осадка, переход из состояния золя в гель называется *коагуляцией*. Обратный процесс перехода из состояния геля в золь называется *пептизацией*.

Коагулирующая способность катионов возрастает с увеличением их валентности и атомной массы:



Двух- и трехвалентные катионы способствуют интенсивной коагуляции почвенных коллоидов и оструктуриванию почвы. Одновалентные катионы Na^{+} и K^{+} способствуют пептизации органических и минеральных коллоидов, вызывая их миграцию и разрушение почвенной структуры. Это приводит к ухудшению агрофизических свойств почвы, которые, зная свойства коллоидов, можно регулировать путем насыщения ППК нужным для конкретных условий катионом (например, химическая мелиорация кислых и солонцовых почв).

Ход работы

1. Взвешивают на технических весах 5–10 г структурной бескарбонатной почвы.

2. Переносят навеску почвы на воронку с фильтром, опущенную в колбу.

3. Промывают почву 1 н. раствором NaCl до отрицательной реакции на кальций* (при этом новую порцию раствора соли приливают после стекания последних капель фильтрата).

4. Почву, насыщенную натрием после вытеснения из нее кальция, промывают дистиллированной водой (удаляется избыток

соли). Отмечают изменение окраски фильтрата от буроватого до темного за счет вымывания органических коллоидов (явление пептизации).

5. Высушивают промытую почву в термостате или на песчаной бане (до воздушно-сухого состояния) и сравнивают с исходной почвой (не обработанной NaCl). Определяют визуально структуру почвы, ее изменение под действием натрия.

6. Собранный из-под воронки темноокрашенный фильтрат помещают в пять пробирок (по 1/3 его объема) и приливают в них по каплям (до коагуляции**) один из электролитов: NaCl, CaCl₂, BaCl₂, HCl и FeCl₃. Полученные результаты записывают в таблицу.

№ пробирки	Почва	Электролит	Коагуляция (степень)
1		NaCl	
2		CaCl ₂	
3		BaCl ₂	
4		HCl	
5		FeCl ₃	

**Реакция на Ca²⁺. Собирают фильтрат (1/3 часть пробирки), добавляют две-три капли CH₃COOH (1 н.) и 1–2 мл щавелевокислого аммония ((NH₄)₂C₂O₄). Содержимое нагревают до кипения и ставят на штатив. Появление помутнения или осадка в пробирке свидетельствует о наличии кальция. Если при повторном определении содержимое пробирки остается прозрачным – кальций отсутствует.*

***Образование осадка или мути.*

Выводы. При формулировании выводов необходимо учитывать, что чем выше валентность, а при одинаковой валентности – чем больше атомная масса, тем больше коагулирующая способность катиона электролита (за исключением катиона водорода, который по коагулирующей способности располагается между Ca²⁺ и Fe³⁺).

Оборудование: конические колбы на 250 и 500 мл, воронки диаметром 5 см, пробирки, промывалка с дистиллированной водой, горелка, фильтры диаметром 5 см, технические весы, капельницы для реактивов, пипетки на 1–2 мл, цилиндры.

Реактивы: 1 н. CH₃COOH, 1 н. HCl, 1 н. BaCl₂, 1 н. FeCl₃, 1 н. NaCl, 1 н. CaCl₂, 1 н. (NH₄)₂C₂O₄.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют почвенными коллоидами? 2. Строение коллоидной мицеллы. 3. Как образуются коллоиды? 4. Каким зарядом обладают почвенные коллоиды? 5. Что такое коагуляция и пептизация почвенных коллоидов? 6. Какие катионы приводят к коагуляции коллоидов, а какие к пептизации? 7. Минералогический состав почвенных коллоидов. 8. Гидрофильность и гидрофобность почвенных коллоидов и их роль в физико-химических свойствах почв. 9. Какую роль играют коллоиды в создании почвенной структуры? 10. От чего зависит содержание коллоидов в почве?

2.3 Определение поглотительной способности почвы

Поглотительная способность – это свойство почвы задерживать твердые, жидкие и газообразные вещества, находящиеся в соприкосновении с твердой фазой почвы.

Эта способность почвы определяется различными причинами. Автор учения о поглотительной способности почвы академик К.К. Гедройц различал пять видов поглотительной способности почвы.

Механическая поглотительная способность – это свойство почвы, как всякого пористого тела, задерживать в своей толще твердые частицы, крупнее, чем диаметр пор.

Физическая поглотительная способность обуславливается притяжением отдельных молекул растворенного вещества к поверхности твердых частиц, в результате чего увеличивается концентрация раствора на границе раздела твердой и жидкой фаз почвы.

Физико-химическая, или обменная поглотительная способность, – это свойство почвы обменивать некоторую часть катионов, содержащихся в твердой фазе, на эквивалентное количество катионов почвенного раствора.

Химическая поглотительная способность – образование трудно растворимых химических соединений в результате обменных реакций в почвенном растворе.

Биологическая поглотительная способность почвы обусловлена присутствием в ней микроорганизмов животных и растительных организмов. В процессе своего жизненного цикла растения, микроорганизмы и животные накапливают в своем теле некоторые химические элементы, необходимые для их нормальной жизнедеятельности. После отмирания последние накопленные элементы ча-

стично задерживаются в почве в виде сложных нерастворимых в воде органических соединений. Таким образом, почва постепенно обогащается биофильными элементами (углеродом, азотом, фосфором и др.).

Методы определения химического и биологического поглощения почвы пока не разработаны. Количественный анализ обменной поглотительной способности широко применяется при анализе почвы в виде определения обменных катионов и емкости катионного обмена.

Знакомство с поглотительной способностью почвы ограничивается качественным определением основных ее видов.

Оборудование: железные штативы с зажимами, стеклянные воронки диаметрами 8 и 5 см, технические весы, конические колбы на 250 мл, пробирки в штативе.

Реактивы: глинистая суспензия, химические чернила, 5 %-й раствор хлористого калия, 4 %-й раствор щавелевокислого аммония.

2.3.1 Качественное определение механической поглотительной способности

Ход анализа

1. На двух железных штативах укрепляют стеклянные воронки диаметром около 8 см (рисунок 8).

2. В фарфоровой ступке растирают суглинистую почву. На технических весах взвешивают навеску 30 г, помещают ее в одну из воронок.

3. Во вторую воронку кладут такую же навеску сильно песчаной почвы или песка. Во избежание высыпания материала в обе воронки предварительно помещают гравелинки или вату, закрывающие большую часть выходного отверстия воронки.

4. Через суглинистую и песчаную массу фильтруют заранее приготовленную глинистую суспензию. Фильтрат, полученный после прохождения через первую и вторую воронки, будет обладать различной прозрачностью в зависимости от того, какая почва лучше задерживает («поглощает») частицы глинистой суспензии.

5. Результаты опыта записывают, делают выводы. Поскольку песок имеет гораздо большие поры по сравнению с суглинками, то

естественно, что фильтрат после прохождения через песок будет более мутным, чем после прохождения через суглинок.

Глинистые частицы поглощаются в результате чисто механического застревания этих частиц в тонких порах почвы.

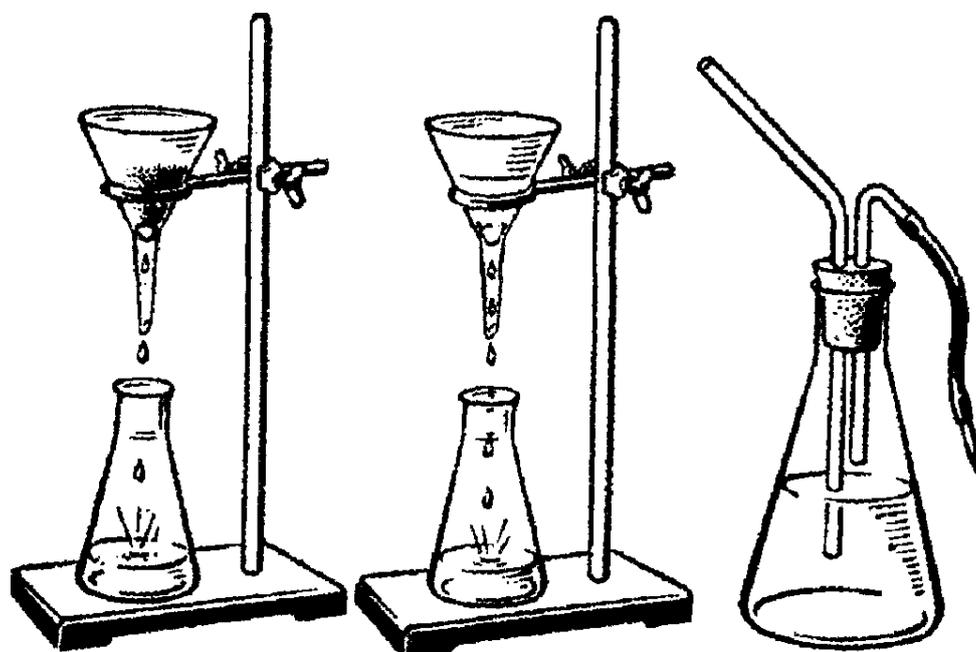


Рисунок 8 – Установка для качественного сравнительного определения поглотительной способности почв

2.3.2 Качественное определение физической (молекулярно-сорбционной) поглотительной способности

Ход анализа

В стеклянные воронки, укрепленные в железных штативах, помещают навески по 25 г песка и суглинка.

1. Через приготовленные образцы фильтруют какой-либо молекулярный раствор с хорошо окрашенным веществом. Наиболее удобен для опыта жидкий раствор анилиновых фиолетовых чернил.

2. В зависимости от величины так называемой поверхностной энергии, обусловленной в основном степенью дисперсности каждого образца, происходит поглощение молекул. Интенсивность поглощения проявляется в обесцвечивании фильтрата.

3. Цвет фильтрата из-под каждого образца записывают и делают вывод, в каком образце энергичнее проявляется сорбция (поглощение) молекул. Суглинок благодаря значительному содержанию высокодисперсных частиц (менее 0,001 мм) обладает большей сорбцией, чем песок. Поэтому фильтрат, прошедший через суглинок, будет почти (или полностью) бесцветным, а фильтрат, прошедший через песок, – более или менее ясно окрашенным.

2.3.3 Качественное определение обменной (ионно-сорбционной) поглотительной способности

Ход анализа

1. Берут заранее заготовленную фракцию агрегатов крупнее 3 мм гумусового горизонта исследуемой почвы. На технических весах взвешивают навеску 10 г и помещают в одну воронку, в другую насыпают 20 г песка. Воронки укрепляют в железных штативах.

2. Исходные растворы – дистиллированная вода и 5 %-й раствор хлористого калия – проверяют на содержание кальция. С этой целью дистиллированную воду и хлористый калий в количестве 5–6 см³ наливают в пробирку и туда добавляют около 1 см³ 4 %-го раствора оксалата (щавелевокислого) аммония. Появление белой мути указывает на примесь кальция. В дистиллированной воде кальций отсутствует. В растворе хлористого калия иногда обнаруживают очень слабое помутнение, свидетельствующее о содержании кальция в количестве меньше 0,01 %.

3. Через образцы в воронках фильтруют дистиллированную воду в конические колбы объемом около 1000 см. Жидкость, прошедшая через образцы, обычно содержит разное количество механической примеси. Поэтому фильтрат из-под каждого образца вновь фильтруют через воронку с бумажным фильтром в пробирку в количестве 5–6 см.

4. В обоих фильтратах определяют содержание кальция реакцией с оксалатом аммония. Как правило, констатируется отсутствие кальция или обнаруживается слабое помутнение, указывающее на присутствие водорастворимых форм кальция в количестве 0,01-0,001 %.

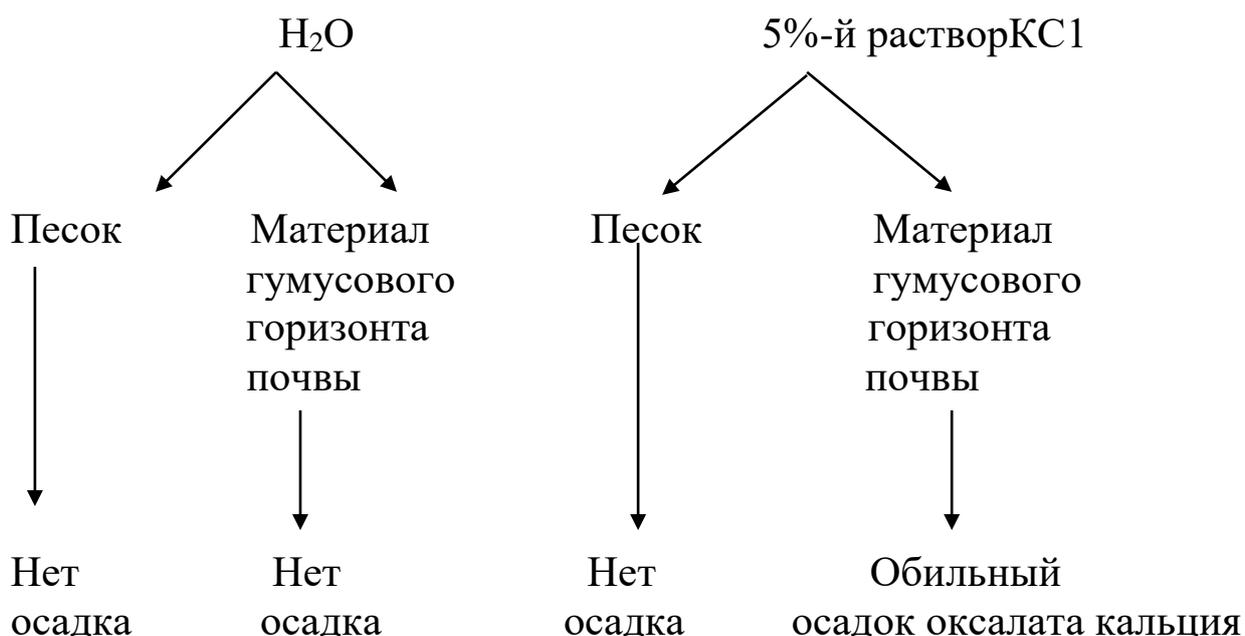
5. Эти же образцы промывают 5 %-м раствором хлористого калия. Фильтрат от каждого образца фильтруют через воронку с

бумажным фильтром в пробирку и определяют содержание кальция.

6. Полученные результаты записывают. В фильтрате из-под песка кальций отсутствует или обнаруживается в виде слабой мутности. В фильтрате из-под массы гумусового горизонта исследуемой почвы выпадает обильный осадок белого цвета.

Появление в фильтрате хлористого калия большого количества кальция, которого не было в исходных растворах и который не обнаружен в водной вытяжке из обоих образцов, объясняется вытеснением поглощенного кальция калием. Ионы калия вытеснили ионы кальция, находившиеся в сорбированном состоянии на поверхности тонкодисперсных частиц гумуса исследуемой почвы.

Полученный результат можно изобразить следующей схемой:



Вопросы для самоконтроля

1. Что такое поглощательная способность почвы? 2. Виды поглощательной способности почв. Их характеристика. 3. Примеры механического поглощения. Положительное и отрицательное значения механической поглощательной способности почв. 4. Примеры биологической поглощательной способности почв. 5. Примеры физического и химического поглощения почв. 6. Значение поглощательной способности в плодородии почв.

2.4 Качественное определение карбонатности почвы CO_3^{2-}

Принцип метода. В результате взаимодействия сильных кислот с карбонатами почв выделяется угольная кислота, которая разлагается на углекислый газ и воду. Углекислый газ выделяется в виде пузырьков, почва как бы «вскипает»; по интенсивности вскипания судят о наличии карбонатов.

Выявление карбонатов дает возможность правильно выбрать метод анализа для определения суммы обменных оснований.

Ход анализа

Насыпают в фарфоровую чашечку 10–15 г почвы и по каплям добавляют 10 %-й раствор HCl . Вскипание показывает, что почва содержит карбонаты, и в таком случае переходят к количественному их определению.

2.4.1 Определение карбонатов объемным методом

Принцип метода. Метод основан на разрушении карбонатов титрованным раствором соляной кислоты с последующим определением избытка кислоты щелочью.

Ход анализа

1. Берут навеску почвы 2,5 г, просеянной через сито с отверстиями 1 мм, и помещают ее в колбу объемом 1 л.

2. Приливают 500 мл 0,02 М раствора HCl , перемешивают и оставляют на сутки, периодически взбалтывают.

3. Через сутки проверяют лакмусовой бумажкой. Если реакция кислая, вытяжку отфильтровывают через бумажный складчатый фильтр. Если реакция не кислая, добавляют еще 100–200 мл кислоты и снова оставляют на сутки.

4. Затем из отфильтрованной вытяжки берут пипеткой 25 мл раствора, переносят в колбу на 250 мл и прибавляют две–три капли индикатора метилового красного.

5. Титруют раствор 0,02 М раствором NaOH до перехода красной окраски в бледно-желтую.

6. Количество CO_2 вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,044 \cdot 100}{C} K,$$

где X – количество CO_2 , процент к сухой почве; a – количество миллимолей в 25 мл исходного раствора кислоты (т. е. количество миллилитров HCl , умноженное на молярную концентрацию раствора); b – количество миллимолей в 25 мл вытяжки (т.е. количество миллилитров NaOH , умноженное на молярную концентрацию); 0,044 – граммовое значение миллимоля CO_2 ; 100 – коэффициент пересчета на сухую почву; C – навеска почвы, соответствующая 25 мл вытяжки; K – коэффициент гигроскопичности для пересчета на сухую почву.

Для пересчета процентного содержания CO_2 карбонатов в процентное содержание CaCO_3 полученный результат умножают на коэффициент 2,274.

По содержанию карбонатов выделяют следующие градации:
некарбонатные – содержание CO_2 карбонатов менее 0,22 %;
очень слабо карбонатные – 0,22–2,2 %;
слабо карбонатные – 2,2–4,4 %;
карбонатные – 4,4–13,2 %;
очень карбонатные – 13,2–22,0 %;
в высшей степени карбонатные – 22,0–30,8 %;
карбонатная порода – более 30,8 %.

Оборудование: колбы на 1000 и 250 мл, бюретки, складчатые простые фильтры, цилиндры на 500 и 50 мл.

Реактивы: 0,02 М HCl , 0,02 М NaOH , индикатор метиловый красный, дистиллированная вода

2.5 Определение суммы обменных оснований по методу Каппена-Гильковица (для некарбонатных почв)

Поглотительная способность почвы имеет очень большое значение для питания растений и процессов взаимодействия между почвой и вносимыми удобрениями. Поглощенные основания определяют реакцию среды и питательной режим почвы в целом. Присутствие в почвенном растворе различных солей обуславливает обменные реакции между твердой и жидкой фазами почвы. Из ППК могут вытесняться и обмениваться ионы кальция, магния, аммония и др. Установлено, что одновалентные катионы в мень-

шей степени удерживаются почвой и вследствие этого доступнее растениям, чем двухвалентные. Анионы также могут участвовать в обменных реакциях. Почвы обладают различной поглотительной способностью, что учитывается при выборе доз, форм, сроков внесения удобрений.

При этом не может быть единого метода в определении суммы обменных катионов. Для кислых и слабокислых почв предлагается метод Каппена-Гильковица с применением 0,1 н. HCl. Принцип метода заключается в обработке почвы определенным количеством соляной кислоты точно установленной нормальности. Часть кислоты идет на вытеснение поглощенных оснований из ППК, а оставшуюся кислоту оттитровывают щелочью определенной нормальности.

Для карбонатных почв указанный метод не пригоден. Для карбонатных и известкованных почв пользуются методом Гедройца и Захарчука с применением в качестве вытеснителя 0,05 н. раствора HCl. Было показано, что такой раствор не разрушает ППК, но вытесняет обменные катионы. Для некарбонатных почв используется метод Бобко и Аскинази в модификации Алешина, где вытеснителем является раствор хлористого бария.

Ход анализа

На технических весах берут навеску массой 20 г воздушно-сухой почвы, предварительно подготовленной к анализу. Переносят навеску в колбу емкостью 200–300 см³ и приливают 100 см³ 0,1 н. раствора HCl из бюретки. Взбалтывают на ротаторе 1 час и оставляют на сутки.

Отфильтровывают через воронку с сухим складчатым фильтром в сухую посуду, отбросив первую порцию фильтрата. Берут пипеткой 50 см³ фильтрата в коническую колбу объемом 100 см³.

На газовой горелке или электроплитке с закрытой спиралью кипятят фильтрат 3 мин. По песочным часам. Оттитровывают раствор в горячем состоянии, добавив две–три капли фенолфталеина, раствором 0,1 н. щелочи до устойчивой слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Расчет

$$S \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{100 \text{ г почвы}} = \frac{(aH_{\kappa} - bH_{\text{щ}}) P 100 K}{H},$$

где a – объем фильтрата (см^3), взятого для титрования; b – объем щелочи (см^3), пошедшей на титрование; N_k – нормальность кислоты; $N_{щ}$ – нормальность щелочи; P – разведение $100/50 = 2$; K – коэффициент влажности почвы (при анализе влажной почвы); N – навеска, г.

Если фильтрат окрашен в желто-кремовые тона, то титрование ведут «со свидетелем», в качестве которого используется колба с таким же объемом исходного фильтрата.

Пример расчета. На титрование 50 см^3 фильтрата пошло 30 см^3 $0,1100 \text{ н.}$ щелочи. $S = (50 \cdot 0,1 - 30 \cdot 0,11) \cdot 2 \cdot 100 : 20 = 17 \text{ мг-экв./100 г почвы.}$

Форма записи

№ образца	Навеска, г	KOH		HCl		K	S, мг-экв./100 г почвы
		н.	см^3	н.	см^3		
1	20	0,11	30	0,1	50	-	17

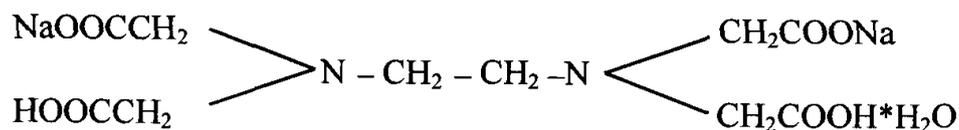
Оборудование: технические весы, колбы на 250 мл, пипетки на 50 мл, бюретки, воронки, фильтры.

Реактивы: дистиллированная вода; $0,1 \text{ н. HCl}$; $0,1 \text{ н.}$ раствор KOH или NaOH готовится из фиксанала; фенолфталеина 1% -й спиртовой раствор.

2.6 Определение обменных катионов кальция и магния комплексометрическим (тригонометрическим) методом для карбонатных почв

Принцип метода. Метод основан на вытеснении из ППК поглощенных катионов 1 н. раствором NaCl.

Количественное определение вытесненных катионов комплексометрическим методом основано на способности некоторых органических соединений – комплексонов – образовывать растворимые в воде комплексные соединения с катионами двух- и трехвалентных металлов. Среди комплексонов наиболее распространен трилон Б – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Ход анализа

1. Берут навеску воздушно-сухой почвы 20 г, просеянной через сито с отверстиями 1 мм, переносят ее на воронку с фильтром и приливают 1 н. раствор NaCl для вытеснения обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

2. Полноту вытеснения Ca^{2+} и Mg^{2+} устанавливают по хромогену черному. В пробирку собирают 2–3 мл фильтрата и добавляют три капли хромогена черного. Отсутствие винно-красной окраски указывает на полное вытеснение обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из почвы. Появление этой окраски свидетельствует о том, что Ca^{2+} и Mg^{2+} вытеснены не полностью. В этом случае продолжают промывание почвы 1 н. раствором NaCl до отрицательной реакции на Ca^{2+} и Mg^{2+} .

3. Если обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в фильтрате нет, то его переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводят дистиллированной водой до метки и приступают к количественному определению обменных катионов трилонометрическим методом. Сначала определяют сумму Ca^{2+} и Mg^{2+} , затем количество Ca^{2+} . Количество Mg^{2+} вычисляют по разности.

2.6.1 Определение суммы кальция и магния

Ход анализа

1. Берут из фильтрата пипеткой 25 мл вытяжки и помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл.

2. Прибавляют пять капель гидроксиламина для устранения вредного влияния ионов марганца.

3. Разбавляют пробу дистиллированной водой до объема 100 мл; приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буфера для подщелачивания до pH 10 и вносят хромоген черный в таком количестве, чтобы окрасить раствор в винно-красный цвет (при этом происходит образование комплексов Ca-индикатор и Mg-индикатор).

4. Окрашенный раствор медленно титруют трилоном Б при постоянном и энергичном перемешивании содержимого колбы до

перехода окраски из лиловой в сине-голубую. При фиолетово-синей окраске титрование следует вести особенно осторожно, чтобы не перетитровать раствор.

5. Записывают нормальность и количество миллилитров трилона Б, пошедшего на титрование. Вычисляют результаты в мг-экв. на 100 г почвы по формуле

$$X = \frac{aM \cdot 100}{C},$$

где X – сумма Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг-экв на 100 г почвы; a – количество трилона Б, пошедшего на титрование, мл; M – молярная концентрация раствора трилона Б (0,05); C – навеска почвы, соответствующая количеству вытяжки, взятой для титрования (2,5 г).

2.6.2 Определение обменного кальция

Ход анализа

1. Для определения Ca^{2+} берут 25 мл вытяжки, помещают в коническую колбу на 250 мл и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

2. Прибавляют пять капель гидроксилamina. Затем добавляют 2 мл 10 %-го раствора NaOH для подщелачивания раствора до pH 12 и вносят сухую смесь мурексида с NaCl в таком количестве, чтобы окрасить раствор в явно розовый цвет.

3. Раствор немедленно титруют трилоном Б до перехода розовой окраски в фиолетовую.

4. Количество обменного кальция вычисляют по формуле, приведенной для суммы катионов кальция и магния.

2.6.3. Определение иона магния (по разности)

Ход анализа

Из количества мг-экв. трилона Б, затраченного на определение суммы $\text{Ca} + \text{Mg}$, вычитают количество миллиграмм-эквивалентов, израсходованное на титрование кальция. По разности этих величин узнают количество миллиграмм-эквивалентов, соответствующее содержанию Mg^{2+} .

Оборудование: технические весы, мерные колбы на 200 мл, колбы на 250 мл, пипетки, пробирки, цилиндры, бюретки, воронки, фильтры.

Реактивы: дистиллированная вода, 1 %-й раствор солянокислого гидроксиламина ($\text{NH}_2\text{OH}\times\text{HCl}$), хлоридно-аммиачный буфер, титрованный раствор трилона Б, 10 %-й раствор NaOH , хромоген черный, мурексид, NaCl (1 н.).

В связи с применением физиологически кислых удобрений, выпадением кислотных осадков, потреблением кальция сельскохозяйственными культурами недостаток Ca^{2+} отмечается не только на кислых почвах, но и на нейтральных и щелочных. Поэтому существуют градации обеспеченности почв этим элементом (таблица 10).

Уровень плодородия почв определяет не только содержание в почвах подвижных форм Ca , но и Mg . Так, например, особо требовательны к магнию корнеплоды и картофель, с урожаем которых из почвы отчуждается 40–70 кг MgO на 1 га. Много магния потребляют бобовые культуры (вынос MgO клевером достигает 50–60 кг/га). Меньше магния выносятся зерновыми культурами – 10–14 кг/га.

Таблица 10 – Градации обеспеченности почв кальцием

Показатель	Градации содержания				
	очень высокое	высокое	среднее	низкое	очень низкое
Ca, мг на 100 г почвы	>3,3	3,2–1,5	1,4–0,5	0,4–0,15	<0,15

Градации обеспеченности почв магнием зависят от гранулометрического состава, емкости катионного обмена и т. д. (таблица 11).

Большое агрономическое значение имеют градации насыщенности почв Ca , Mg , K , Na (таблица 3). Вычисление степени насыщенности почв определенным катионом производится по формуле

$$V = \frac{X \cdot 100}{E},$$

где V – степень насыщенности; X – содержание катиона в почве (Ca , Mg и т. д.); 100 – коэффициент пересчета в проценты; E – емкость катионного обмена.

Таблица 11 – Градации обеспеченности почв магнием в зависимости от гранулометрического состава почв, мг-экв. на 100 г почвы

Физическая глина, %	Градация				
	очень высокая	высокая	средняя	низкая	очень низкая
<13	>2,0	1,0–2,0	0,5–1,0	0,1–0,5	<0,1
13–25	>4,0	2,0–4,0	0,7–2,0	0,25–0,7	<0,25
25–40	>6,0	3,0–6,0	1,0–3,0	0,3–1,0	<0,3
>40	>8,0	4,0–8,0	2,0–4,0	0,4–2,0	<0,4

Таблица 12 – Градации степени насыщенности почв катионами, %

Градация	Ca	Mg	K	Na
Очень низкая	<5	<2	<0,5	<0,1
Низкая	5–20	2–10	0,5–1,0	0,1–2,0
Средняя	20–60	10–25	1,0–2,5	2,0–10,0
Высокая	60–90	25–40	2,5–10,0	10–25
Очень высокая	>90	>40	>10	>25

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое физико–химическая поглотительная способность почв?
2. Назовите факторы, влияющие на реакцию обмена.
3. Что такое емкость катионного обмена и сумма поглощенных оснований?
4. От чего зависит емкость поглощения в почве?
5. Роль катиона кальция в агрономических свойствах почв.
6. Какую роль в почве играет катион Na^+ ?
7. Состав поглощенных катионов в различных типах почв (черноземы, каштановые, солонцы, подзолистые, серые лесные, красноземы, солончаки, солоды).

2.7 Определение кислотности почв и потребности в известковании

Кислотность почв – это способность почвы подкислять почвенный раствор или растворы солей вследствие наличия в составе почвы кислот, а также обменных ионов водорода и катионов, образующих при их вытеснении гидролитически кислые соли (преимущественно Al^{3+}).

Различают две формы кислотности – актуальную и потенциальную.

Актуальная кислотность почв – это кислотность почвенного раствора, обусловленная повышенной концентрацией в нем ионов H^+ , наличием свободных кислот, гидролитически кислых солей и степени их диссоциации.

Актуальная кислотность определяется измерением рН водной вытяжки из почвы. Она оказывает непосредственное влияние на развитие растений и почвенных микроорганизмов. Для большей части культурных растений наиболее благоприятны нейтральная и слабокислая реакции.

Потенциальная кислотность обусловлена наличием ионов H^+ и Al^{3+} в почвенном поглощающем комплексе (ППК).

В зависимости от характера выраженности, потенциальная кислотность подразделяется на обменную и гидролитическую.

Обменная кислотность – это кислотность, обусловленная обменно–поглощенными ионами H^+ и Al^+ , которые извлекают из почвы при обработке ее раствором нейтральной соли KCl .

Обменную кислотность выражают в единицах $pH_{\text{сол}}$ (pH_{KCl}) или в миллиграмм–эквивалентах на 100 г сухой почвы.

При обработке почвы нейтральной солью не все ионы H^+ и Al^{3+} переходят в почвенный раствор. Часть их прочно закрепляется почвенными коллоидами, и их можно вытеснить гидролитически щелочной солью – уксуснокислым натрием. Эта кислотность называется *гидролитической* (Нг).

Гидролитическая кислотность характеризует общую кислотность почвы (почвенного раствора и ППК) и выражается в мг–экв. на 100 г сухой почвы.

2.7.1 Колориметрическое определение рН почвы

Принцип метода. Метод основан на свойстве некоторых органических красящих веществ, называемых индикаторами, изменять свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода. Это происходит в связи с тем, что недиссоциированные молекулы индикатора и анионы диссоциированной соли имеют разную окраску.

Поскольку рН водной вытяжки – величина неустойчивая, сильно изменяется в течение вегетационного периода, на практике рН почвы определяют не только в водной, но и в солевой вытяжке. Если почва обладает обменной кислотностью, то в солевой вытяжке обнаруживается больше ионов водорода, в связи с чем показатель рН солевой вытяжки ниже, чем рН водной вытяжки.

При колориметрическом определении рН пользуются шкалой Н.И. Алямовского.

Ход анализа

1. Навеску почвы 20 г помещают в колбу вместимостью 100–150 мл и приливают 50 мл 1 н. раствора хлорида калия (при определении рН водной вытяжки вместо КС1 используют дистиллированную воду).

2. Содержимое колбы хорошо взбалтывают и оставляют до полного просветления жидкости.

3. Затем осторожно, чтобы не взмутить жидкость, пипеткой берут в пробирку 10 мл испытуемой прозрачной, бесцветной жидкости и прибавляют к ней 0,6 мл (10–12 капель) смешанного индикатора.

4. Содержимое пробирки взбалтывают и сравнивают его окраску со стандартной шкалой. Величина рН испытуемого раствора будет соответствовать цифре, указанной на пробирке стандартной шкалы, окраска жидкости в которой соответствует окраске испытуемого раствора.

Если окраска испытуемой жидкости интенсивнее, чем в одной из пробирок стандартной шкалы, но слабее, чем в соседней с ней, величину рН испытуемого раствора находят как среднее из показателей этих соседних пробирок стандартной шкалы.

При определении рН почвы колориметрическим методом удобно пользоваться прибором Н.И. Алямовского. Он состоит из невыцветающей стандартной шкалы в виде ампул с окрашенными жидкостями (эталон, отвечающих определенным значениям рН), набора необходимых реактивов в склянках, пробирок и пипеток. Прибор снабжен компаратором с шестью гнездами для пробирок, с помощью которого сравнивают окраску почвенной вытяжки после прибавления к ней комбинированного индикатора с окраской эталонной шкалы на фоне стекла молочного цвета.

2.7.2 Потенциометрическое определение рН почвы

Определение рН почвы потенциометрическим методом проводят на приборах, называемых рН–метрами, или иономерами.

В качестве индикаторного (измерительного) для определения рН используют стеклянный электрод с водородной функцией, а в качестве электрода сравнения (вспомогательного) – хлорсеребряный электрод.

Шкала иономера проградуирована как в единицах электродвижущей силы (мВ), так и в единицах рН. Поэтому результат измерений получают без проведения расчетов по формуле.

Ход анализа

1. Навеску почвы массой 20 г переносят в стаканчик на 100 мл и заливают 50 мл 1 н. раствора КС1 (при определении рН водной вытяжки вместо КС1 используют дистиллированную воду).

2. Перемешивают полученную суспензию стеклянной палочкой в течение 5 мин, дают отстояться и измеряют величину рН_{КС1} и рН_{водн} в соответствии с правилами работы на приборе.

Оборудование: иономер, стаканчики на 100 мл, стеклянные палочки, промывалка.

Реактивы: 1 н. КС1.

2.7.3 Величина рН и необходимость известкования почв

Величина рН почв может колебаться от 3,5 до 9–11. По величине рН почвы можно разбить на группы.

Реакция	рН _{КС1}
Сильнокислая	3,0–4,5
Кислая	4,6–5,0
Слабокислая	5,1–5,5
Близкая к нейтральной	5,6–6,9
Нейтральная	7,0
Слабощелочная	7,1–7,5
Щелочная	7,6–8,5
Сильнощелочная	8,6–13,0

Зная величину рН почвы и сопоставляя ее с оптимальным значением рН для отдельных культур (приложение 1), можно

определить, насколько условия кислотности данной почвы соответствуют их отношению к этому показателю.

Потребность почв в известковании можно установить двумя способами:

1. По величине рН солевой вытяжки с учетом гранулометрического состава;
2. По величине гидролитической кислотности.

При определении потребности в известковании по $pH_{\text{сол}}$ придерживаются следующих нормативов (таблица 4).

Таблица 4 – Установление потребности в известковании почв по величине $pH_{\text{сол}}$ для средне– и тяжелосуглинистых разновидностей

Группа	Потребность почв в известковании	$pH_{\text{сол}}$
1	Почва сильно нуждается в известковании	<4,5
2	Почва средне нуждается в известковании	4,6–5,1
3	Почва слабо нуждается в известковании	5,2–5,5
4	Почва не нуждается в известковании	>5,5

Необходимую дозу извести находят по таблице 5.

Таблица 5 – Ориентировочные дозы извести для почв в зависимости от $pH_{\text{сол}}$

Почвы	Доза $CaCO_3$ (т/ га) при рН солевой вытяжки					
	до 4,5	4,4	4,8	5,0	5,2	5,4–5,5
Супесчаные и легкосуглинистые	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	2,0
Средне– и тяжелосуглинистые	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5

При определении дозы извести по величине рН необходимо учитывать также содержание гумуса в почве. Чем оно выше при одном и том же гранулометрическом составе и значении рН, тем большей должна быть доза извести.

2.7.4 Определение гидролитической кислотности

Под гидролитической кислотностью понимают одну из форм потенциальной кислотности, которая проявляется при обработке почвы раствором гидролитически щелочной соли, например уксуснокислым натрием – CH_3COONa .

Принцип метода. Метод основан на взаимодействии раствора CH_3COONa с почвой. Образуется уксусная кислота (по уравнению ППК $\text{H}^+ \text{CH}_3\text{COONa} = \text{ППК Na}^+ \text{CH}_3\text{COOH}$), которая оттитровывается щелочью. По количеству миллилитров щелочи, пошедшей на титрование, вычисляют величину гидролитической кислотности и судят о ней.

Определение ее имеет большое практическое значение. По ее величине устанавливается доза извести, которую следует внести для полной или частичной нейтрализации почвенной кислотности.

Ход анализа

1. На технических весах отвешивают 20 г воздушно–сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, и высыпают в колбу объемом 250 мл.

2. К почве приливают пипеткой 50 мл 1 н. раствора CH_3COONa .

3. Раствор с почвой взбалтывают в течение 1 ч (или его можно взболтать в течение 5 мин, но с последующим отстаиванием в течение суток).

4. Суспензию отфильтровывают в колбу на 200 мл через сухой складчатый фильтр. Если первые порции фильтрата будут мутными, их снова переносят на тот же фильтр.

5. Отбирают пипеткой 25 мл прозрачного фильтрата и переносят в колбу на 100 мл.

6. Прибавляют одну–две капли фенолфталеина и оттитровывают фильтрат без подогревания 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

7. Вычисляют величину гидролитической кислотности в миллиграмм–эквивалентах на 100 г почвы по формуле

$$H_r = \frac{a \cdot 100 \cdot 0,1 \cdot 1,75}{N} K_r,$$

где N_r – гидролитическая кислотность, мг–экв. на 100 г почвы; a – количество миллилитров 0,1 н. NaOH, пошедшей на титрование взятого объема фильтрата; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; 0,1 – коэффициент пересчета в миллиэквиваленты; 1,75 – поправка на полноту вытеснения ионов водорода; N – навеска почвы, соответствующая взятому для титрования объему фильтрата (по данным условиям – 10 г); K_2 – коэффициент гигроскопичности для пересчета на сухую почву.

Оборудование и материалы: технические весы, колбы на 250 мл, пипетки на 50 мл, бюретка, воронки диаметром 9 см, 1 н. раствор CH_3COONa , фенолфталеин, 0,1 н. раствор NaOH, дистиллированная вода, фильтры, стеклянные палочки.

2.7.5 Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО (ГОСТ–26212)

Метод основан на обработке почвы раствором уксуснокислого натрия концентрации 1 моль/дм³ при отношении почвы к раствору для минеральных и 1:150 для торфяных и других органических горизонтов почв и пород и последующем определении гидролитической кислотности по значению рН суспензий.

Ход анализа

Пробы почвы массой 30,0 ($\pm 0,1$) г помещают в конические колбы. К пробам приливают по 75 см³ раствора уксуснокислого натрия концентрации 1 моль/дм³. Почву с раствором перемешивают в течение 1 мин, оставляют на 18–20 ч. Перед измерением рН суспензии перемешивают в течение 1 мин.

При анализе торфяных и органических горизонтов почв пробы почвы массой 1,00 (+ 0,01 г) помещают в конические колбы и приливают к ним по 150 см³ раствора уксуснокислого натрия концентрации 1 моль/дм³. Почву с раствором взбалтывают в течение 5 мин и оставляют на 18–20 ч. Перед измерением рН суспензии встряхивают 2–3 раза вручную.

Прибор настраивают по буферным растворам с рН 4,01 и 9,18. Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с рН 6,86.

При определении рН суспензий показания прибора считывают не ранее чем через 1 мин после погружения электродов. Значе-

ния pH записывают с точностью до сотых долей. Электроды водой не обмывают.

Обработка результатов. Гидролитическую кислотность анализируемых почв и пород определяют по значениям pH суспензий, пользуясь таблицей (приложения 2, 3) при анализе проб минеральных горизонтов, при анализе проб торфяных и других органических горизонтов почв.

Допускаемое относительное отклонение от аттестованного значения стандартного образца для двухсторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет 12 %.

Реактивы: 1. Раствор натрия уксуснокислого концентрации 1 моль/дм³ с pH 8,3. Раствор хранят не более 3 мес.

2.7.6 Расчет доз извести

После установления нуждаемости почвы в известковании по величине гидролитической кислотности рассчитывают норму извести для нейтрализации кислотности по формуле

$$D_{\text{CaCO}_3} = N_{\text{г}} h d \cdot 50,$$

где D – доза извести, кг/га; $N_{\text{г}}$ – гидролитическая кислотность, мг–экв. на 100 г почвы; h – мощность пахотного горизонта, см; d – плотность почвы, г/см³; 50 – количество извести, необходимой для нейтрализации 1 кг обменного водорода.

Сразу норму извести в тоннах на гектар можно рассчитать умножением величины гидролитической кислотности на 1,5. Это в том случае, если пахотный слой имеет мощность 20 см, а плотность почвы (объемный вес) равна 1,5 г/см³.

Установленные дозы известковых удобрений корректируют с учетом видов севооборотов. Так, в полевых севооборотах с многолетними травами желательно вносить: при малых площадях картофеля (10–15 %) – одну дозу извести, при больших его площадях – 0,75; в кормовых с корнеплодами – 1,2 (при внесении борных удобрений); в льняных – одну на средне– и тяжелосуглинистых почвах, 0,5 – на песчаных и супесчаных; в картофельных – 0,5 на легких и 0,75 – на более тяжелых и окультуренных почвах; в овощных – одну или 1,3; с сахарной свеклой – одну ; на лугах и

пастбищах – две; в садах с семечковыми культурами – одну, косточковыми – 0,5 установленной дозы известковых удобрений.

2.7.7 Вычисление степени насыщенности почв основаниями

В состав обменных катионов кислых почв наряду с поглощенными основаниями (главным образом, Са и Mg) входят поглощенные ионы водорода и алюминия. Степень насыщенности почв основаниями показывает, какую часть составляют поглощенные основания от емкости поглощения. Выражается в процентах. Вычисление степени насыщенности почв основаниями производится по формуле:

$$V = \frac{S}{S + H_r} 100,$$

где V – степень насыщенности почвы основаниями, процент; S – сумма обменных оснований, мг–экв.; H_r – гидролитическая кислотность, мг–экв. на 100 г сухой почвы; $S + H_r$ – емкость поглощения кислых почв; 100 – коэффициент пересчета в проценты.

Потребность почв в известковании можно установить и по степени их насыщенности основаниями (таблица 6)

Таблица 6 – Установление потребности почв в известковании по степени их насыщенности основаниями (для средне- и тяжелосуглинистых почв)

Группа	Потребность почв в известковании	V, %
1	Сильно нуждается в известковании	<50
2	Средне нуждается в известковании	50–70
3	Слабо нуждается в известковании	70–80
4	Не нуждается в известковании	>80

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое кислотность почв? 2. Виды кислотности почв. 3. Гидролитическая кислотность, характеристика. 4. Как устранить кислотность почв? 5. Реакция среды различных типов почв.

2.8 Анализ водной вытяжки из почвы

Водная вытяжка дает представление о содержании в почве водорастворимых веществ. Данные анализа водных вытяжек используют для генетической характеристики почвы и при исследовании засоленных почв позволяют установить степень и характер засоления. Методом водных вытяжек пользуются также при исследовании динамики почвенных процессов.

При обработке почвы водой в водную вытяжку переходят хлориды, сульфаты, карбонаты, бикарбонаты, нитраты, нитриты, фосфаты Ca, Mg, Na, K.

Соли, растворимые в воде, в зависимости от их концентрации и состава, могут быть вредны для растений. На засоленных почвах повышенная концентрация солей задерживает набухание семян, снижает энергию прорастания. Растения отстают в росте и развитии, снижаются урожай и его качество.

По степени вредности легкорастворимые соли располагаются в следующем порядке:



Результаты анализа водных вытяжек выражают в процентах (с точностью до третьего десятичного знака) и в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы (с точностью до второго десятичного знака).

2.8.1 Приготовление водной вытяжки

Водная вытяжка представляет собой фильтрат, приготовленный из анализируемой почвы после трехминутного взбалтывания взятой навески с пятикратным количеством воды.

Ход анализа

1. Отвешивают на технических весах 50 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, переносят ее в литровую колбу и приливают 250 мл дистиллированной воды.

2. Содержимое колбы взбалтывают и фильтруют через двойной фильтр. Следует помнить, что края складчатого фильтра, помещенного в воронку, должны быть выше ее краев примерно на 1 см, а

фильтрующаяся вытяжка на 1,0–1,5 см не должна доходить до краев воронки.

При первом выливании на фильтр рекомендуется вместе с суспензией перенести часть почвы, чтобы задержать прохождение через него коллоидных частиц. Если первые порции фильтрата мутны, то их снова выливают на фильтр, и эту операцию повторяют, добиваясь получения прозрачного фильтрата.

3. По окончании фильтрования вытяжку помещают в колбу, снабженную этикеткой, и закрывают пробкой во избежание ее испарения и загрязнения.

Оборудование: технические весы, воронки диаметром 12–15 см, колбы на 500 и 1000 мл, фильтры (складчатые и простые), мерный цилиндр на 250 мл, дистиллированная вода (без CO₂).

2.8.2 Определение сухого остатка вытяжки

Общее содержание растворимых органических и минеральных веществ в водной вытяжке из почвы называется сухим остатком. Суммарное определение растворимых в воде соединений проводится для получения характеристики общего засоления почв и проверки результатов анализа водных вытяжек.

Ход анализа

1. Берут пипеткой 50 мл водной вытяжки, переносят в заранее просушенную и взвешенную на аналитических весах небольшую фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане.

2. После выпаривания чашку снаружи протирают, а затем просушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С не менее 3 ч.

3. Охлажденную в эксикаторе чашку с остатком взвешивают на аналитических весах.

4. Вычисляют сухой остаток:

$$A = a 10,$$

где A – сухой остаток, процент, a – полученная масса сухого остатка, г в 50 мл водной вытяжки; 10 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Данные величины сухого остатка используются для установления условной степени засоления той или иной почвы, того или иного горизонта. При этом различают следующие группировки почв по степени засоления:

Сухой остаток, %	Условная степень засоления почв
Менее 0,30	Не засоленные
0,31–0,5	Слабозасоленные
0,51–1,0	Среднезасоленные
1,01–2,0	Сильнозасоленные
Более 2,0	Очень сильнозасоленные (солончаки)

2.8.3 Определение общей щелочности

Величина этой формы щелочности зависит от общего содержания в почве бикарбонат–ионов HCO_3^- (гидрокарбонатов) щелочных и щелочноземельных металлов.

Принцип метода. Определение общей щелочности заключается в титровании водной вытяжки 0,01 н. раствором серной кислоты в присутствии метилоранжа.

Ход анализа

1. Берут пипеткой по 20 мл водной вытяжки и переносят в две конические колбы объемом по 100 мл. Приливают по одну–две капли метилоранжа. В присутствии индикатора вытяжка окрашивается в желтый цвет.

2. Титруют вытяжку в одной из колб 0,01 н. раствором H_2SO_4 до слабо–розового окрашивания. Изменение окраски из желтой (в нейтральной и слабощелочной средах) в слаборозовую (в кислой среде) трудноуловимо. Поэтому для более точного определения конца титрования вторую колбу используют в качестве «свидетеля». Сравнение окрасок проводят на листке белой бумаги.

3. Объем кислоты, пошедшей на нейтрализацию щелочности вытяжки, фиксируют и заносят в соответствующую форму записи.

4. Рассчитывают содержание ионов HCO_3^- во взятом объеме вытяжки по сумме миллилитров H_2SO_4 , пошедшей на его титрование. Количество миллилитров H_2SO_4 умножают на коэффициент пересчета на щелочность – 0,00061, т. к. 1 мл 0,01 н. H_2SO_4 соответствует 0,00061 г HCO_3^- .

5. Выражают общую щелочность в процентах ионов HCO_3^- и в миллиграмм–эквивалентах на 100 г абсолютно сухой почвы:

$$\text{HCO}_3^-, \% = \frac{a \cdot 0,00061 \cdot 100}{N} K_r,$$

где a – объем H_2SO_4 , пошедшей на титрование вытяжки, мл; 100 – множитель для пересчета на 100 г почвы, т. е. для выражения в процентах; N – навеска почвы, отвечающая объему вытяжки, взятой для титрования (при данных условиях – 4 г); K_r – коэффициент гигроскопичности для пересчета на абсолютно сухую почву.

6. Процентное содержание ионов принято пересчитывать в миллиграмм–эквиваленты.

Миллиграмм–эквивалентом (мг–экв.) называют тысячную долю грамм–эквивалента. Для пересчета процентного содержания ионов в миллиграмм–эквивалентах необходимо полученный результат в процентах (что фактически представляет граммы определенного иона на 100 г почвы) перевести в миллиграммы (умножением на 1000) и разделить на эквивалентный вес.

Эквивалентный вес $\text{HCO}_3^- = 1 + 12 + (16 \cdot 3) = 61$.

Таким образом, соединение HCO_3^- в миллиграмм–эквивалентах вычисляется по формуле

$$\frac{\text{HCO}_3^- \% \cdot 1000}{61} = \text{мг-экв на 100 г почвы.}$$

2.8.4 Определение общей кислотности

Общая кислотность обуславливается присутствием в почве свободной углекислоты (CO_2) и органических кислот.

Принцип метода. Метод заключается в титровании вытяжки раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до слабо–розовой окраски.

Ход анализа

1. Берут пипеткой по 25 мл водной вытяжки в две колбы по 100 мл. Прибавляют по одну–две капли фенолфталеина.

2. Титруют 0,01 н. раствором NaOH до появления слабо–розовой не исчезающей окраски.

3. Результаты определения вычисляют в миллиграмм-эквивалента на 100 г почвы:

$$H^+ = ak 20 0, K_Г,$$

где a – количество миллилитров щелочи (NaOH), пошедшей на титрование, мл; k – поправка на титр щелочи; 20 – множитель для пересчета на 100 г почвы; 0,01 – значение миллиграмм-эквивалента H^+ , связываемое 1 мл 0,01 н. щелочи; $K_Г$ – коэффициент гигроскопичности.

Оборудование: колбы объемом на 100 мл, пипетки на 20 и 25 мл, бюретки, цилиндры на 50 и 100 мл, фильтры, фарфоровые чашки.

Реактивы: фенолфталеин, метилоранж, 0,01 н. раствор H_2SO_4 , 0,01 н. раствор NaOH.

2.8.5 Определение хлор-иона

Принцип метода. Метод основан на связывании Cl^- -иона ионом серебра при титровании предварительно нейтрализованной водной вытяжки азотнокислым серебром ($AgNO_3$) и образовании осадка $AgCl$ в присутствии хромовокислого калия (K_2CrO_4), который берется в качестве индикатора для определения конца титрования.

Ход анализа

1. В колбы с вытяжкой, в которых определяли HCO_3^- , прибавляют в качестве индикатора по 1 мл 10 %-го раствора K_2CrO_4 . Если определения проводят во вновь взятой вытяжке, то перед приливанием K_2CrO_4 вытяжку нейтрализуют, добавляя в каждую колбу столько миллилитров 0,01 н. H_2SO_4 , сколько ее пошло при определении щелочности (нейтрализация необходима для разрушения карбонатов, поскольку часть ионов серебра, соединяясь с карбонатами, образует Ag_2CO_3 , в результате чего искажаются результаты).

2. Титруют одну из порций 0,01 н. раствором $AgNO_3$ до красновато-бурого окрашивания. Раствор во второй колбе служит в качестве «свидетеля» для сравнения с ним оттенка титруемой жидкости.

3. Процентное содержание Cl^- вычисляют по формуле

$$\text{Cl}^-, \% = \frac{a \cdot 0,00035 \cdot 100}{H} K_r,$$

где a – объем 0,01 н. AgNO_3 , затраченный на титрование взятого объема вытяжки; 0,00035 – коэффициент пересчета на содержание Cl^- , т. к. 1 мл 0,01 н. AgNO_3 соответствует 0,00035 г хлора; 100 – процентная константа; H – навеска почвы, соответствующая объему вытяжки, взятой для титрования; K_r – коэффициент гигроскопичности для пересчета на абсолютно сухую почву.

Для перевода процентного содержания в мг–экв. на 100 г почвы необходимо количество Cl^- -иона в процентах умножить на 1000 и разделить на эквивалентную массу хлора, равную 35,5:

$$\text{Cl}^-, \text{ мг-экв} = \frac{\text{Cl}, \% \cdot 1000}{35,5}.$$

2.8.6 Определение сульфат–иона

Принцип метода. Метод основан на осаждении сульфат–иона титрованным раствором хлористого бария с последующим титрованием избытка непрореагировавшего бария трилоном Б в присутствии ионов магния.

Ход анализа

1. В коническую колбу объемом 250 мл пипеткой отмеряют 20 мл водной вытяжки.

2. В колбу приливают 80 мл дистиллированной воды.

3. В разбавленный раствор бросают кусочек бумажки конго красного и подкисляют разбавленной HCl (1:1) до сине–фиолетовой окраски индикаторной бумажки.

4. Содержимое колбы нагревают до кипения и пипеткой приливают 10 мл осадительной смеси $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, хорошо перемешивают и оставляют стоять на 2 часа.

5. После охлаждения, не отфильтровывая осадок BaSO_4 , раствор нейтрализуют (по каплям!) 10 %-м раствором NH_4OH до изменения цвета бумажки конго в красный.

6. Добавляют 10 мл буферного раствора и с кончика шпателя хромоген черный (примерно 0,2 г), перемешивают и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода вишнево–красной окраски в голубую.

7. Затем проводят контрольное определение. Для этого в колбу на 250 мл помещают 10 мл осадительной смеси $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, вносят 10 мл буферного раствора и хромогена черного. Титруют 0,05 н. раствором трилона Б до голубого цвета.

8. Расчет SO_4 проводят по данным титрования исследуемой пробы вытяжки, контрольного определения и количества трилона Б, израсходованного на определение суммы кальция и магния в следующей работе. Расчетная формула имеет следующий вид:

$$\text{SO}_4^{2-}, \text{ мг - экв} = \frac{[(a - (b - в)) \cdot 0,05 \cdot 100}{H} K_1$$

где a – количество трилона Б, затраченного на титрование пробы осадительной смеси $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (контрольное определение), мл; b – количество трилона Б, израсходованного на титрование анализируемого раствора после осаждения BaSO_4 , мл; $в$ – количество трилона Б, пошедшее на титрование суммы $\text{Ca} + \text{Mg}$, в отдельной пробе, мл; 0,05 – нормальность раствора трилона Б; 100 – множитель для пересчета результатов анализа на 100 г почвы; H – навеска почвы, соответствующая объему вытяжки, взятой для осаждения SO_4 -иона, г; K_2 – коэффициент гигроскопичности для пересчета на абсолютно сухую почву.

Для определения процентного содержания SO_4 в почве необходимо содержание SO_4 в миллиграмм-эквивалентах умножить на 0,098.

2.8.7 Определение суммы водорастворимых кальция и магния трилонометрическим методом

Ход анализа

1. Для анализа берут 25 мл вытяжки, переносят в коническую колбу вместимостью 200 мл.

2. Приливают 5–10 мл хлоридно-аммиачного буфера и добавляют хромоген черный. При этом раствор окрашивается в винно-красный цвет.

3. Затем вытяжку титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в сине-голубую или синюю.

4. Содержание Ca^+ и Mg вычисляют по формуле

$$A = \frac{a \cdot 0,05 \cdot 100}{C},$$

где A – количество Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг–экв. на 100 г почвы; a – количество трилона Б, пошедшего на титрование, мл; 0,05 – нормальность трилона Б; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; C – количество почвы, соответствующее взятой доле вытяжки.

2.8.8 Определение водорастворимого кальция

Ход анализа

1. Берут 25 мл вытяжки и помещают в колбу объемом 200 мл.
2. Приливают 2–5 мл 10 % раствора NaOH и добавляют 50–60 мг сухого порошка комплексона–индикатора мурексида.
3. Вытяжку титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски из малиново–красной в фиолетовую.
4. Расчет иона Ca^{2+} производят по формуле

$$B = \frac{a \cdot 0,05 \cdot 100}{C},$$

где B – содержание иона кальция, мг–экв.; a – количество трилона Б, пошедшего на титрование, мл; 0,05 – нормальность трилона Б; C – количество почвы, соответствующее взятой доле вытяжки; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

5. Содержание кальция рассчитывается:

$$\text{Ca}^{2+}, \% = \frac{B \cdot 20}{1000},$$

где B – количество Ca^{2+} , мг–экв. на 100 г почвы; 20 – эквивалентный вес кальция; 1000 – коэффициент пересчета, г.

2.8.9 Определение иона магния

Ион магния определяется расчетным путем по следующей формуле

$$\text{Mg}^{2+}, \text{ мг–экв.} = A - B,$$

где A – количество суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, мг-экв.; B – количество Ca , мг-экв. на 100 г почвы.

Пересчет магния в проценты производится по формуле

$$\text{Mg}^{2+}, \% = \frac{\text{Mg}^{2+}, \text{ мг-экв.} \cdot 12}{1000},$$

где 12 – эквивалентный вес магния; 1000 – коэффициент пересчета, г.

Оборудование: колбы объемом 100 и 250 мл, пипетки объемом 20 и 25 мл, бюретки и цилиндры на 50 и 100 мл, фильтры, индикатор конго красный.

Реактивы: метилоранж, 0,01 н. H_2SO_4 , 10 %-й K_2CrO_4 , 0,01 н. AgNO_3 , осадительная смесь $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, 10 %-й BaSO_4 , буферный раствор, хромоген черный, 0,05 н. трилон Б, 10 %-й NaOH , мурексид.

2.8.10 Определение суммы натрия и калия вычислением

Вычисление суммы Na^+ и K^+ основано на том, что в растворе сумма всех анионов количественно эквивалентна сумме катионов.

Если в водной вытяжке не проводилось прямое определение Na^+ и K^+ , то избыточное количество анионов HCO_3^- , Cl^- и SO_4^- по сравнению с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} относят за счет щелочных катионов ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$). Поэтому, вычитая из суммы в мг-экв. на 100 г почвы полученных анионов сумму катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , получим сумму Na^+ и K^+ .

Поскольку содержание легкорастворимых солей калия в засоленных почвах незначительно, пересчет этой величины в процентах принято проводить через натрий, т. е. $\text{Na}, \% = (\text{Na}^+ + \text{K}^+), \text{ мг-экв.} \cdot 0,023$, где 0,023 – мг-экв иона натрия.

2.8.11 Проверка правильности и использование результатов анализа водной вытяжки

Для выполнения проверки необходимо полученные данные свести в таблицу 7.

Проверку делают двумя путями:

1) сопоставляют сумму процентного содержания анионов и катионов с величиной сухого остатка. Сумма катионов и анионов (%), должна быть равна минеральному остатку:

$$[1/2 \text{HCO}_3 + \text{Cl} + \text{SO}_4]\% + [\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na}]\% = \text{минеральный остаток, \%}$$

При суммировании берут половину найденного количества HCO_3 , т. к. при получении сухого остатка половина углекислоты карбонатов переходит в газообразное состояние.

Анализ водной вытяжки считается точным при условии, если расхождение между величиной сухого остатка и суммой анионов и катионов не превышает 5 %;

2) сопоставляют сумму анионов с суммой катионов при выражении их в миллиграмм–эквивалентах.

Если содержание K^+ и Na^+ найдено по разности, то сумма миллиграмм–эквивалентов катионов, которые непосредственно определялись в вытяжке, должна быть меньше суммы миллиграмм–эквивалентов анионов.

Таблица 7 – Сводная таблица результатов неполного анализа водной вытяжки

Почва	Генетический горизонт, глубина взятия образца, см	Ед. изм.	Сухой остаток	Анионы					Катионы				Сумма анионов и катионов	
				CO_3	HCO_3	Cl	SO_4	сумма	Ca	Mg	сумма	Na+ + K разности		
		%												
		мг–экв на 100 г почвы												

2.8.12 Установление степени и качества засоленности почв

По результатам анализа водных вытяжек различают засоленные и незасоленные почвы. Засоленные почвы подразделяют:

- 1) по степени засоления;
- 2) по токсичности солей и глубине появления первого солевого горизонта;
- 3) по химизму или типу засоления.

Степень засоления определяют по величине сухого остатка (см. таблица 9).

Разделение почв по глубине залегания верхнего солевого горизонта. Горизонты, в которых величина сухого остатка превышает 0,25 %, а содержание отдельных солей – порог токсичности, называют солевыми горизонтами.

Порогом токсичности называется предельное количество солей в почве, выше которого начинается угнетение роста и развития среднесолеустойчивых растений. Для отдельных ионов приняты следующие пороги токсичности, %/мг–экв. на 100 г почвы: CO_3 – 0,001/0,03; HCO_3 – 0,06/0,8; Cl – 0,01/0,3; SO_4 – 0,08/1,7.

Установив глубину залегания верхней границы первого солевого горизонта и используя данные таблицы 8, исследуемой почве присваивают видовое наименование.

Таблица 8 – Классификация почв по глубине залегания верхнего солевого горизонта

Название почв	Глубина верхней границы солевого горизонта, см
А. Для неорошаемых районов	
Солончаки и солончаковые	0–30
Солончаковатые	
а) высокосолончаковатые	30–50
б) солончаковатые	50–100
в) глубокосолончаковатые	100–150
Глубокозасоленные	150–200
Б. Для районов орошения	
Солончаковые	0–50
Солончаковатые	50–100
Глубокозасоленные	100–200

Оценка химизма засоления. Тип засоления устанавливается на основании сведений о содержании легкорастворимых солей в водной вытяжке, мг–экв. При этом учитывают соотношение двух (иногда трех) доминирующих анионов, преобладающий из которых в названии ставится на последнее место.

В начале устанавливают соотношение между HCO_3 и суммой $\text{Cl} + \text{SO}_4$. Если оно больше 1, то для определения химизма солей пользуются данными таблицы 9, обозначенными под номерами 5–9, при этом дополнительно определяют соотношения Cl к SO_4 и

HCO_3 к SO_4 . Когда указанное отношение оказывается ниже 1, то находят отношение ионов (Cl к SO_4). Наименование дают в соответствии с п. 1–4 той же таблицы.

Таблица 9 – Химизм (тип) засоления почв по анионному составу

Химизм (тип) засоления	Отношение анионов, мг–экв.			Отношения катионов и анионов, мг–экв.
	Cl/SO_4	$\text{HCO}_3/(\text{Cl}+\text{SO}_4)$	HCO_3/SO_4	
1. Хлоридное	>2,5	–	–	–
2. Сульфатно–хлоридное	2,5–1,0	–	–	–
3. Хлоридно–сульфатное	1,0–0,2	–	–	–
4. Сульфатное	<0,2	–	–	–
5. Содово–хлоридное	>1	<1	>1	$\text{HCO}_3 > \text{Ca} + \text{Mg}$ $\text{Na} > \text{Mg}$; $\text{Na} > \text{Ca}$
6. Содово–сульфатное	<1	>1	<1	–
7. Хлоридно–содовое	>1	>1	>1	–
8. Сульфатно–содовое	<1	>1	>1	$\text{Na} < \text{Ca}$
9. Сульфатно– или хлоридно–гидрокарбонатное	Любое	>1	>1	$\text{Na} < \text{Mg}$ $\text{HCO}_3 > \text{Na}$

Определение химизма засоления почв по анионному составу должно дополняться сведениями по составу катионов (таблица 10).

Таблица 10 – Химизм (тип) засоления по катионному составу

Тип засоления	Отношение катионов, мг–экв.		
	Na/Mg	Na/Ca	Mg/Ca
Натриевый	>1	>1	–
Магниево–натриевый	>1	>1	>1
Кальциево–натриевый	>1	>1	<1
Кальциево–магниевый	<1	<1	>1
Натриево–магниевый	<1	>1	>1
Натриево–кальциевый	>1	<1	<1
Магниево–кальциевый	<1	<1	<1
Магниевый	<1	–	>1

Засоление в значительной степени ухудшает качество почв и снижает их ценность. В России принята следующая классификация по этому параметру (таблица 11).

При этом на незасоленных почвах отмечаются хороший рост и развитие растений; на слабозасоленных – слабое угнетение, выпад растений и снижение урожайности на 10–20 %; на средnezасоленных – среднее угнетение растений и снижение урожайности на 20–50 %; на сильнозасоленных – сильное угнетение растений и снижение урожайности на 50–80 %, и на солончаках урожай практически отсутствует.

Таблица 11 – Классификация почв по степени и качеству засоления

Тип засоления, сухой остаток, %								
со- до- вый	хлорид- но- содо- вый	суль- фатно- содовый	содово- хлорид- ный	содово- суль- фатный	суль- фатно- хлори- дный	хлорид- но- сульфат- ный	хлорид- ный	суль- фатный
Практически незасоленные почвы								
<0,1	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,2	<0,25	<0,15	<0,3
Слабозасоленные почвы								
0,1–0,2	0,15–0,25	0,15–0,3	0,15–0,25	0,15–0,25	0,2–0,3	0,25–0,4	0,15–0,3	0,3–0,6
Средnezасоленные почвы								
0,2–0,3	0,25–0,4	0,3–0,5	0,25–0,4	0,25–0,5	0,3–0,6	0,4–0,7	0,3–0,5	0,6–1,0
Сильнозасоленные почвы								
0,3–0,5	0,4–0,6	0,5–0,7	0,4–0,6	0,5–0,7	0,6–1,0	0,7–1,0	0,5–0,8	1,0–2,0
Солончаки								
>0,5	>0,6	>0,7	>0,6	>0,7	>1,0	>1,0	>0,8	>2,0

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое почвенный раствор? 2. Методы извлечения почвенного раствора. 3. Что такое водная вытяжка? 4. Источники солей в почве. 5. Состав почвенного раствора. 6. Токсичность солей и солеустойчивость растений. 7. Значение почвенного раствора в почвообразовании, плодородии почв и питании растений.

2.9 Определение буферной емкости почв потенциометрическим методом

Буферность – это способность почвы противостоять изменению реакции почвенного раствора.

Сведения о буферных свойствах необходимы для решения как теоретических, так и практических вопросов, связанных с плодородием почв. От них зависят обменные реакции в почве при внесении минеральных и органических удобрений, а также при проведении химической мелиорации.

Ход анализа

1. Берут 16 г почвы и переносят в чистый стакан. Приливают 40 мл дистиллированной воды. Суспензию встряхивают в течение 2–3 мин и определяют значение рН потенциометрическим методом на рН–метре (рН₀).

2. Стаканчик с суспензией оставляют под электродами (стеклянном и хлорсеребряном) для сравнения и начинают добавлять в него небольшими порциями из бюретки 0,1 н. раствор НС1. Содержимое стакана непрерывно перемешивают и следят за изменением показателей на шкале рН–метра. Добавление кислоты прекращают, когда рН почвенной суспензии уменьшается на единицу. Отмечают и записывают количество миллилитров НС1, добавленной к почвенной суспензии.

3. Величину буферной емкости почвенной суспензии по кислоте вычисляют по формуле

$$B_{\text{кисл}} = \frac{NV \cdot 100}{C},$$

где B – величина буферной емкости по кислоте, мг–экв на 100 г почвы; N – нормальность НС1 (0,1); V – количество НС1, пошедшее на изменение рН на единицу, мл; C – масса навески, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

4. Аналогичным образом проводят определение буферной емкости по отношению к основанию. Только вместо НС1 к новой порции почвенной суспензии приливают 0,1 н. NaOH до тех пор, пока рН не увеличится на единицу, и вычисления производят по этой же формуле

$$B_{\text{осн}} = \frac{NV \cdot 100}{C}.$$

Оборудование: стаканчики на 100 мл, промывалка, простые складчатые фильтры, рН–метр.

Реактивы: 0,1 н. HCl, 0,1 н. NaOH.

2.10 Определение окислительно–восстановительного потенциала (ОВП) почв

На плодородие почвы большое влияние оказывают окислительно–восстановительные процессы, которые могут протекать при разложении органических веществ в виде аминокислот, сахаров, белков и других соединений, входящих в состав растительных остатков.

Основной окислитель в почве – молекулярный кислород как почвенного воздуха, так и почвенного раствора. Следовательно, окислительно–восстановительные процессы в почве тесно связаны с условиями аэрации, т. е. они зависят от структуры, плотности, гранулометрического состава и влажности почвы.

Для количественной характеристики окислительно–восстановительного состояния почвы используется окислительно–восстановительный потенциал, который отражает суммарный эффект разнообразных окислительно–восстановительных систем в данный момент.

Ход анализа

1. К 60 г воздушно–сухой навески почвы прибавляют 12 мл дистиллированной воды. Перемешивают до образования однородной пасты и определяют ОВП на рН–метре с использованием платинового и хлорсеребряного электродов – для сравнения.

Значения ОВП данного почвенного образца:

$$E_{o.v} = E_{ц} + 201 \text{ мВ},$$

где $E_{o.v}$ – значения ОВП почвы; $E_{ц}$ – потенциал цепи (показания прибора).

Результаты записывают и делают соответствующие выводы (таблица 12). Измеряется ОВП в милливольтгах.

2. Для получения данных, сравнимых по окислительно–восстановительным условиям в средах с различной величиной рН, Кларк предложил ввести показатель rH_2 , который представляет со-

бой отрицательный логарифм давления молекулярного водорода и вычисляется по формуле

$$r\text{H}_2 = \frac{Eh}{30} + 2\text{pH},$$

где $r\text{H}_2$ – напряженность окислительно–восстановительных процессов; Eh – окислительно–восстановительный потенциал, мВ; pH – реакция среды.

В хорошо аэрируемых почвах $r\text{H}_2$ имеет значение от 28 до 34; при развитии восстановительных процессов – от 22 до 25; в оглеенных почвах – ниже 20.

Таблица 12 – Зависимость характера окислительно–восстановительных процессов от величины окислительно–восстановительного потенциала почвы

ОВП, мВ	Характер процессов
<200	Интенсивно восстановительные
200–300	Умеренно восстановительные
300–400	Слабо восстановительные
400–500	Слабо окислительные
500–600	Умеренно окислительные
>600	Интенсивно окислительные

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое буферность почвы? 2. От чего зависят буферные свойства почвы? 3. Какая из этих почв обладает наибольшей буферностью: чернозем обыкновенный среднесуглинистый, чернозем южный легкосуглинистый, подзолистая супесчаная? 4. Примеры окислительно–восстановительных реакций в почве. 5. Факторы, влияющие на окислительно–восстановительные процессы в почве. 6. Окислительно–восстановительный потенциал в различных типах почв и его изменение в течение вегетационного периода. 7. Значение окислительно–восстановительных процессов в почвенном плодородии и повышение урожайности культур.

2.11 Определение подвижных соединений минерального питания растений

Оценка содержания доступных для растений элементов питания проводится по соответствующим таблицам, позволяющим дать характеристику способности почвы обеспечивать растения азотом, фосфором и калием и определить необходимость применения удобрений под различные культуры. Рассматривая и описывая аналитические данные по составу и свойствам почв, необходимо иметь в виду следующие два обстоятельства.

Отдельные показатели по составу и свойствам могут быть характерными для нескольких типов почв, и в то же время для каждого типа почв имеются свои строго специфические показатели. В качестве примера можно указать, что подзолистые, дерново-подзолистые, болотно-подзолистые почвы, солонцы и солоди имеют отчетливо выраженную дифференциацию профиля по илу, R_2O_3 и SiO_2 . Подзолистые, болотно-подзолистые, дерново-подзолистые и красноземные почвы отличаются низкими значениями рН. Однако красноземные почвы можно легко отделить от этой группы кислых почв по ферраллитному составу их алюмосиликатной части, болотно-подзолистые четко диагностируются по наличию торфяного горизонта (потеря от прокаливания) мощностью 12–20 см, дерново-подзолистые – по наличию горизонта A_1 .

В большинстве случаев показатели состава и свойств почвы находятся в генетической взаимосвязи и дополняют друг друга. Поэтому следует учитывать все показатели состава и свойств почвы. Это позволяет выявить специфические диагностические показатели, присущие определенному типу, подтипу, а в пределах этих таксономических единиц устанавливать принадлежность почвы к тому или иному роду, виду, разновидности. Так, в большой группе почв с дифференцированным профилем по содержанию ила, R_2O_3 и SiO_2 можно легко выделить солонцы и солоди по составу обменных катионов (наличие Na^+), реакции, солевому профилю. Установив по содержанию гумуса, его распределению по профилю и качественному составу принадлежность почвы к черноземам, можно по составу обменных катионов и глубине вскипания (CO_2 карбонатов) определить подтип черноземной почвы.

2.11.1 Определение нитратного азота дисульфифеноловым методом Грандваль–ляжу

Содержание нитратов в почве служит показателем обеспеченности растений минеральным азотом и характеризует степень выраженности процесса нитрификации. По наличию нитратного азота ($N-NO_3$) судят об окультуренности почвы, ее биологической активности, мелиоративном состоянии.

Принцип метода. Метод основан на взаимодействии нитратов с дисульфифеноловой кислотой. При подщелачивании смеси раствор приобретает желтую окраску, по интенсивности которой судят о содержании нитратов в почве.

Ход анализа

1. Отвешивают на технических весах 10 г почвы и помещают в колбу объемом 200 мл.

2. Заливают почву 50 мл дистиллированной воды и взбалтывают в течение 3 мин.

3. Фильтруют через складчатый фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Если вытяжка мутная, ее перефильтровывают через тот же фильтр. В случае сохранения мутности добавляют в вытяжку 0,2–0,5 г мелко растертых квасцов $KAl(SO_4)_2$, встряхивают 5 мин и снова фильтруют.

4. Затем берут 25 мл фильтрата, помещают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха.

5. В охлажденную чашку по каплям из пипетки добавляют 1 мл дисульфифеноловой кислоты. Остаток тщательно растирают с кислотой оплавленным концом стеклянной палочки и оставляют чашку в покое на 10 мин.

6. Добавляют в чашку 10–15 мл дистиллированной воды и доводят до щелочной реакции, прибавляя 10 %-й раствор NaOH. При этом жидкость окрашивается в желтый цвет. Щелочь прекращают добавлять, когда раствор приобретет устойчивую желтую окраску или лакмусовая бумажка, опущенная в него, посинеет.

7. Окрашенный раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу на 100 мл.

8. Объем жидкости доводят водой до 100 мл. Колбу закрывают пробкой и содержимое хорошо взбалтывают.

9. На фотоколориметре (с синим светофильтром) определяют оптическую плотность полученного раствора.

10. По калибровочной кривой находят содержание N–NO₃ в испытуемом растворе.

11. Содержание N–NO₃ в почве определяют по формуле

$$\text{NO}_3, \text{ мг на } 100 \text{ г почвы} = \frac{C}{P} 100,$$

где C – концентрация в миллиграммах, найденная по калибровочному графику; P – навеска почвы, соответствующая объему вытяжки, взятой для выпаривания ($P = 5$ г), г.

12. Делают выводы об обеспеченности почв нитратами на основании следующих ориентировочных цифр.

Содержание нитратов в 100 г почвы

Очень низкое – до 1 мг.

Низкое – 1–2 мг.

Среднее – 2–3 мг.

Высокое – > 5 мг.

2.11.2 Ионметрический метод определения нитратного азота в почве

Принцип метода. В основу метода положено явление возникновения мембранного потенциала строго определенной силы на границе раздела двух растворов разной концентрации. Для измерения мембранного потенциала используют измерительный ионоселективный электрод и вспомогательный хлорсеребряный электрод сравнения. Ионоселективный электрод представляет собой мембрану на основе жидких ионитов, имеющую постоянную концентрацию ионов NO₃ и проницаемую только для этих ионов. Мембрана отделяет внутренний раствор, содержащий определенное количество ионов NO₃ от внешнего анализируемого раствора.

Измерение концентрации нитрат-иона проводят в солевой суспензии однопроцентного раствора алюмокалиевых квасцов.

Подготовка нитратного ионоселективного электрода к работе. Ионоселективный нитратный электрод типа ЭМ–N O₃–01 перед началом работы в соответствии с инструкцией заполняют приэлектродным раствором 0,1 М по KNO₃ и 0,005 М по KC1. После этого электрод сутки выдерживают в 0,1 М растворе KNO₃. В

промежутках между работой нитратный электрод хранят в растворе 0,001 М KNO_3 . При длительных перерывах в работе электрод хранят на воздухе. Ежедневно перед началом работы электрод, если он хранится в растворе сравнения, помещают на 7–10 минут в дистиллированную воду. Если электрод хранится на воздухе, его помещают на 30 минут в 0,1 М раствор KNO_3 , затем электрод промывают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и используют для работы.

Подготовка электрода сравнения к работе. Хлорсеребряный электрод сравнения в соответствии с инструкцией заполняют насыщенным раствором хлористого калия. Заправленный электрод выдерживается в насыщенном растворе хлористого калия в течение двух суток. В период работы пробка должна быть вынута. В промежутках между работой электрод хранят в дистиллированной воде при закрытой пробке.

Приготовление растворов

1. 1 % раствор алюмокалиевых квасцов – 10 г соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{K}_2\text{SO}_4 \times 24\text{H}_2\text{O}$ растворяют в колбе в 1 л дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки.

2. Приготовление насыщенного раствора хлористого калия: 34,2 г соли KCl взвешивают с погрешностью 0,1 г, растворяют в мерной колбе на 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

3. Приготовление стандартных растворов. Приготовление раствора 0,1 М KNO_3 : 10,11 г соли перекристаллизованной, высушенной при температуре 100–105 градусов до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 1% растворе алюмокалиевых квасцов в мерной колбе, вместимостью 1000 мл и доводят объем раствора до метки. Из этого раствора последовательным 10–кратным разбавлением 1% раствором алюмокалиевых квасцов готовят стандартные растворы KNO_3 с концентрацией 0,01 М, 0,001 М, 0,0001 М.

4. Приготовление приэлектродного раствора: 10,11 г KNO_3 и 0,37 г KCl растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 мл и доводят объем до метки.

Проведение анализа почвенных образцов. Пробы образцов массой 20 г помещают в технологические емкости, приливают 50 мл 1 % раствора алюмокалиевых квасцов и перемешивают почву с

раствором в течение 3 мин. В полученной суспензии нитратным ионоселективным электродом измеряют концентрацию иона нитрата.

2.11.3 Определение содержания аммонийного азота в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26489)

Метод основан на получении окрашенного индофенольного соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии аммиака с гипохлоритом и салицилатом натрия. Метод непригоден для карбонатных и засоленных почв. Принят как стандарт для кислых почв.

Навеска почвы может варьировать от 10 до 40 г в зависимости от содержания аммиака. При этом необходимо соблюдать соотношение почвы и экстрагирующего раствора 1:2,5.

Ход анализа

На технических весах берут навеску почвы 30 г. Приливают 75 см³ 1 н раствора КС1, взбалтывают 1 мин, отфильтровывают.

Берут 2 см³ фильтрата, прибавляют 40 см³ окрашивающего раствора и 2 см³ раствора гипохлорита натрия (0,125 %). Окрашенный раствор фотометрируют не ранее чем через 1 ч и не позже чем через 2,5 ч после прибавления гипохлорита натрия.

Содержание аммонийного азота (в мг/100 г почвы) рассчитывают по формуле

$$NH_4 = \frac{a \cdot p \cdot 100}{H},$$

где a – количество NH_4^+ по графику, мг; p – разведение; H – навеска почвы, г.

Реактивы:

1. 1 н. раствор КС1;
2. Раствор, окрашивающий на присутствие аммиака (запасной);
3. Рабочий окрашивающий раствор: запасной окрашивающий раствор разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1:9. Растворяют в нем трилон Б из расчета 2 г на 1 дм³ раствора. Готовят в день анализа;
4. Раствор гипохлорита натрия (запасной);

5. Рабочий раствор гипохлорита натрия: запасной раствор гипохлорита натрия разводят дистиллированной водой до 0,125%. Раствор готовят и используют в день проведения анализа;

6. Раствор азота аммония массовой концентрации 0,25 мг/см³;

7. Серия растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные ниже в таблице объемы раствора с массовой концентрацией азота аммония 0,25 мг/см³.

Объемы растворов доводят до меток раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм.

Характеристика раствора	Номера растворов сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, с концентрацией N–NH ₄ 0,25 мг/см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация азота аммония в растворе сравнения, ммоль/см ³	0	2	4	8	12	16	20	24
в пересчете на 100 г почвы, ммоль	0	5	10	20	30	40	50	60

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

2.11.4 Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО (ГОСТ–26204)

Установленный стандартом метод определения подвижных соединений фосфора и калия в черноземах, серых лесных и других почвах степной и лесостепной зон, не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты.

Метод основан на извлечении подвижных соединений фосфора и калия из почвы раствором уксусной кислоты концентрации 0,5 моль/дм³ при отношении почвы к раствору 1:25 и последующем определении фосфора в виде фосфорно–молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре.

Ход анализа.

Определение фосфора

Пробы почвы массой (4,0 ± 0,1) г помещают в конические колбы и приливают по 100 см раствора уксусной кислоты концентра-

ции $0,5$ моль/дм³. Почву с раствором перемешивают в течение 1 ч и оставляют в вертикальном положении на 18–20 ч. Затем суспензии взбалтывают вручную и фильтруют через бумажные фильтры. В конические колбы отбирают по 5 см³ растворов сравнения и вытяжек, к пробам прибавляют по 45 см³ реактива Б. Окрашенные растворы фотометрируют не ранее чем через 10 мин после прибавления реактива Б.

Фотометрирование проводят в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 2 см относительно раствора сравнения N_1 при длине волны 710 нм, или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600 – 750 нм.

Определение калия

Калий определяют на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766 – 770 нм.

Содержание P_2O_5 и K_2O в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику.

Допускаемые относительные отклонения от аттестованного значения стандартного образца для двухсторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ при массовой доле P_2O_5 в почве до 50 млн.⁻¹ – 15 %, а более 50 млн.⁻¹ – 12 %. при массовой доле K_2O в почве до 100 млн.⁻¹ – 15 %, а более 100 млн.⁻¹ – 10 %.

Реактивы:

1. Раствор уксусной кислоты концентрации c (CH_3COOH) = $0,5$ моль в 1 дм³ Точную концентрацию полученного раствора устанавливают титрованием;

2. Реактив А. Приготовление см. в методе Кирсанова (ГОСТ–26207);

3. Реактив Б. ($1,00 \pm 0,01$) г аскорбиновой кислоты растворяют в 180 см³ реактива А и доводят объем водой до 1 дм³. Раствор готовят в день проведения анализа;

4 Исходный раствор концентрации P_2O_5 и K_2O 1 г/дм³ ($1,918 \pm 0,001$) г однозамещенного фосфорнокислого калия и ($0,532 \pm 0,001$) г хлористого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм и растворяют в экстрагирующем растворе, доводя объем до метки. Раствор хранят не более 1 года;

5. Рабочий раствор концентрации P_2O_5 и K_2O $0,1$ г/дм³: 10 см исходного раствора (см. п. 4) помещают в мерную колбу на 100 см³

и доводят объем до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.;

6. Серия растворов сравнения в мерные колбы на 250 см³ помещают указанные в таблице объемы рабочего раствора. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором. Растворы хранят не более 1 мес.

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (п. 5)	0	2,5	5,0	10	15	20	25
Концентрация P ₂ O ₅ в растворах сравнения, г/дм ³	0	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
Массовая доля P ₂ O ₅ и K ₂ O в почве, млн. ⁻¹	0	25	50	100	150	200	250

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое потенциальный и эффективный запасы элементов в почвах, зачем они нужны? 2. Как и какие виды поглощения почв влияют на азотное питание и трансформацию азотных удобрений? 3. Какие виды поглощения важны для фосфорного режима питания растения? 4. Как регулируется с помощью почвы, растений и удобрений калийный режим в почвах? 5. Какова роль разных видов кислотности почв в питании растений? 6. Каковы трансформация азотных соединений в почвах и доступность их растениям? 7. Назовите содержание и формы разных по доступности фосфорных соединений. 8. Какова динамика калийных соединений и степень их усвояемости? 9. Как классифицируют почвы по обеспеченности питательными элементами и зачем это нужно? 10. Что такое почвенная диагностика питания и зачем она нужна? 11. Какие из агрохимических показателей почв относительно легко регулируются удобрениями и мелиорантами?

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И ПОНЯТИЙ

Анионы обменные. Находящиеся в почвенном поглощающем комплексе анионы, способные эквивалентно обмениваться на анионы взаимодействующего с почвой раствора.

Основная часть обменных анионов находится в почвах на поверхности гидроксидов железа и алюминия, которые в условиях кислой реакции имеют положительный заряд. Интенсивно поглощаются анионы органогенными почвами и горизонтами.

В обменной форме в почве могут присутствовать анионы Cl^- , NO_3^- , SeO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HMoO_4^- . Обменные фосфат-, арсенат- и сульфат-анионы могут содержаться в почвах в небольших количествах, так как эти анионы прочно поглощаются некоторыми компонентами твердых фаз почвы и не вытесняются в раствор при воздействии других анионов. Поглощение анионов почвами в неблагоприятных условиях может приводить к накоплению ряда токсичных веществ.

Баланс гумуса. Соотношение всех статей прихода и расхода органических компонентов почвы. В более узком смысле слова под балансом гумуса понимают суммарное соотношение статей прихода и расхода углерода органических соединений, выражающееся в конечном итоге в процессах накопления, потери или стабилизации содержания гумуса (органического вещества) в почве.

Различают три основных типа баланса гумуса:

компенсированный (бездефицитный) баланс, когда потери органического вещества почвы уравновешены его поступлением за определенный промежуток времени на конкретной территории;

положительно-декомпенсированный (положительный) баланс, когда поступление свежего органического вещества превышает его потери;

отрицательно декомпенсированный (отрицательный) баланс, когда расход превышает приход, поступление органического материала меньше его потерь.

Отрицательный баланс обычно складывается в пахотных почвах при невысокой культуре земледелия. Для целинных почв характерны компенсированный или положительный баланс гумуса.

Биота почвенная (от греч. *biote* – жизнь). Вся совокупность живых обитателей почвы. Синоним – термин «эдафон», введенный немецким биологом Р. Франсе для обозначения совокупности ор-

ганизмов, обитающих в почве и представляющих замкнутое сообщество.

В почве функционируют высшие растения (их корневые системы) и низшие – водоросли. Почва служит местообитанием для различных животных – как позвоночных, так и беспозвоночных, простейших. В почве находятся такие низшие организмы, как почвенные грибы, лишайники и различные микроорганизмы (бактерии, актиномицеты, вирусы).

От деятельности почвенной биоты в значительной мере зависят структура почвы, образование гумуса, содержание в почве азота, превращения ряда минеральных веществ. Почва, с одной стороны, выступает как среда обитания для населяющей ее биоты. С другой стороны, живой компонент почвы, ее биота – неотъемлемая часть почвы, определяющая ее функциональную роль в биогеоценозах суши. Среди других почвенных компонентов биота – самый динамичный, она наиболее быстро реагирует на поступающие извне воздействия. Сообщества почвенных организмов – это интегральный показатель функциональных свойств почвы и индикатор ее состояния

Бонитировка почв (от лат. *bonitas* – доброкачественность). Сравнительная оценка качества почв по их плодородию.

Оценку качества почвы проводят в условных единицах (баллах), причем градации оценок существенно различаются для почв разных зон и регионов. Бонитировочные материалы имеют существенное экономическое и плановое значение, поскольку с ними связаны ожидаемые уровни получения сельскохозяйственной продукции и эффективность различных агрономических приемов использования почв.

Буферная способность почв. Способность почвы поддерживать химическое состояние на неизменном уровне при воздействии на нее потоков химических веществ природного или антропогенного характера.

Различают буферную способность к кислотам и щелочам, окислительно-восстановительную, к определенным катионам и анионам и химическим веществам. Если сузить это понятие и из показателей химического состояния выбрать важнейший и с экологической позиции, и с точки зрения плодородия почв – состав и свойства почвенного раствора, то буферность почв следует пони-

мать как способность сопротивляться изменению состояния почвенного раствора.

Буферность почв кислотнo-основная. Способность почвы противодействовать изменению рН при добавлении к ней кислоты или щелочи.

Кислотно-основная буферность почвенного раствора обусловлена присутствием в нем буферных систем, содержащих слабую кислоту и ее соль или слабое основание и его соль.

Буферность почвы в целом как гетерогенной системы связана с присутствием в составе твердых фаз химических веществ, способных вступать в реакции нейтрализации с поступающими в почву кислотами или основаниями. Наибольшую актуальность приобретает изучение этого свойства почвы в связи с возрастающим выпадением кислых осадков.

Величина буферности зависит от рН. Существование этой зависимости связано с тем, что природа буферности обусловлена определенным характером взаимодействия добавленных кислоты или основания с компонентами почвы.

Буферность почв к кислотным выпадениям при $\text{pH} > 6,2$ связана с растворением карбонатов. В области $\text{pH} 4,2\text{--}5$ буферность к кислотам обусловлена обменными реакциями и вытеснением из ППК обменных катионов. В области $\text{pH} < 4,2$ устойчивость к кислотам связана с растворением соединений железа и алюминия.

Изменению буферности почв способствует растворение алюмосиликатов. В широком диапазоне рН нейтрализующее действие на кислоты оказывают органические вещества почв, буферность которых на порядок превышает буферность минеральных компонентов почвы.

Вермикулиты. Широко распространенные в почвах трехслойные ди- и триоктаэдрические глинистые минералы с обобщенными формулами $(\text{Ca}, \text{Mg}\dots) (\text{Mg}, \text{Fe})_3 (\text{OH})_2 [\text{Al}, \text{Si}]_4 \text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Обладая высокой поглотительной способностью, вермикулиты могут снижать концентрацию загрязняющих веществ в почвенном растворе. Характеризуются средней величиной постоянного отрицательного заряда (0,6–0,7 на элементарную ячейку), расположенного в тетраэдрах и возникающего за счет изоморфного замещения Si на Al. Заряд компенсируется катионами, расположенными на поверхности частиц и в межпакетных промежутках.

Вермикулиты способны к межпакетной сорбции веществ и поэтому обладают высокой емкостью катионного обмена – до 160 мг-экв. на 100 г минерала. Так же, как и монтмориллониты, вермикулиты поглощают многие тяжелые металлы (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) и радионуклиды (^{90}Sr), причем основной механизм поглощения – ионный обмен.

Войлок. Аналогичный лесной подстилке слой в травянистых растительных сообществах.

Гидроморфные почвы. Большая группа почв различных типов, формирование которых происходит в условиях некоторого избыточного по сравнению с автоморфными почвами атмосферного или грунтового увлажнения.

Это преимущественно болотные, а также различные глеевые почвы (некоторые из них относятся к полугидроморфным почвам). В ряде случаев гидроморфные почвы, особенно если они занимают пониженные элементы рельефа или бессточные впадины, могут служить аккумуляторами химических загрязняющих веществ, поступающих из атмосферы, с речным и поверхностным стоком.

Гидроморфные почвы составляют основной мелиоративный фонд, хотя следует иметь в виду, что мелиорация (осушение) многих таких почв может вызвать нарушение общего водного баланса окружающей территории.

Гидрослюды (синоним – иллиты). Широко распространенные в почвах трехслойные глинистые минералы, обобщенные формулы которых: $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3(\text{OH})_2[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}]$ – триоктаэдрические гидрослюды и $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}(\text{OH})_2[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}]$ – диоктаэдрические.

Трехслойные пакеты имеют высокий отрицательный заряд (0,8–0,9 на элементарную ячейку), возникающий в тетраэдрах за счет изоморфного замещения Si^{4+} на Al^{3+} . Отрицательный заряд компенсируется межпакетными катионами, преимущественно – калием. Гидрослюды не способны к обмену большей части калия в межпакетных позициях и в межпакетной сорбции вещества, имеют сравнительно низкие значения удельной поверхности (десятки м^2 на 1 г минерала) и ЕКО (единицы, реже – десятки мг-экв. на 100 г минерала). Гидрослюды способны поглощать из раствора небольшие количества ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ (в том числе ^{137}Cs), NH_4^+ и

очень прочно удерживать их в межпакетных промежутках в краевых зонах частиц.

В почвах и материнских породах гидрослюды образовались в результате магматических и постмагматических процессов, но часть гидрослюд, особенно в верхних горизонтах аридных почв, имеют почвенное происхождение – они образуются за счет необменного поглощения калия кристаллическими решетками вермикулитов и высокозарядных монтмориллонитов.

Гипс в почвах. Минерал класса сульфатов, имеющий формулу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Встречается в почвах аридных областей – южных черноземах, каштановых, серо-бурых пустынных, засоленных. Содержание в зональных почвах обычно не превышает нескольких процентов, но в гидроморфных и полугидроморфных почвах иногда встречаются прослойки гипса с преобладанием этого минерала в составе твердых фаз.

Наиболее широко распространены следующие морфологические формы гипсовых скоплений: налеты, выцветы, примазки, корочки, бородки, гипсовые кутаны, прожилки, трубки, гипсовые «розы», сферолиты, гнезда. Обычно крупные гипсовые аккумуляции (сферолиты, гнезда) наследуются почвой от материнской породы, в то время как скопления тонкодисперсного гипса – выцветы, налеты, трубочки представляют собой продукт почвообразования.

Гипс широко используют для мелиорации солонцов и солонцовых почв, так как при растворении его в почвенный раствор поступает Ca^{2+} , который замещает Na^+ в почвенном поглощающем комплексе, в результате чего улучшаются химические и физические свойства почв. Этот прием называется гипсованием солонцов.

Гипсование почв. Способ мелиорации солонцов и солонцеватых почв, заключающийся во внесении гипса или гипсодержащих материалов.

При гипсовании происходит реакция вытеснения поглощенного натрия, обуславливающего неблагоприятные физические и химические свойства таких почв, и замещение его на катион кальция.

Образующийся в результате реакции сульфат натрия Na_2SO_4 удаляют из почвенной толщи путем промывок.

Насыщенная кальцием почва приобретает благоприятные физические свойства: структурность, водопроницаемость и вододерживающую способность, достаточную пористость; улучшаются и химические свойства – снижается рН, удаляется токсичный для растений ион натрия, уменьшается щелочность.

Дозу гипса или гипсодержащих материалов рассчитывают с учетом содержания натрия в мелиорируемом слое почвы, при этом считается допустимым остаточное количество ионов натрия, составляющее 5% емкости катионного обмена.

Для гипсования используют размолотый природный гипс, а также различные промышленные отходы, в том числе фосфогипс – отход производства суперфосфата и преципитата. Фосфогипс кроме гипса содержит серную, ортофосфорную, ортокремниевую кислоты, что усиливает его мелиорирующее действие. В то же время в состав фосфогипса могут входить заметные количества ионов стронция и фтора. Из природных материалов кроме гипсового камня используют также сырой озерный гипс, гипсовые коры и гипсовые прослойки, глиногипс и др.

При близком залегании в почвенном профиле гипсоносных горизонтов возможна мелиорация за их счет. В этом случае проводят глубокую вспашку и солонцовый горизонт перемешивается с гипсоносными слоями.

Глинистые минералы. Широко распространённая в почвах группа минералов подкласса слоистых силикатов, представленная тонкодисперсными частицами.

Основная часть глинистых минералов в почвах находится во фракции <1 мкм. Содержание этих минералов возрастает от нескольких процентов в песчаных почвах до нескольких десятков процентов в суглинистых и глинистых.

Благодаря высокой дисперсности и особенностям строения кристаллических решеток глинистые минералы имеют высокую удельную поверхность, измеряемую десятками и сотнями квадратных метров на 1 г минерала.

Глинистым минералам свойственна высокая химическая активность – они легко образуют водородные связи, могут участвовать в процессах окисления, восстановления, во многих процессах играют роль кислых катализаторов.

Кристаллические решетки глинистых минералов состоят из закономерного сочетания двух типов многогранников—тетраэдров и октаэдров. Тетраэдр представляет собой четырехгранник, в центре которого находится ион Si^{4+} , а в вершинах — ионы кислорода. В некоторых глинистых минералах ионы Si^{4+} в тетраэдрах замещены Al^{3+} . Тетраэдры, сочленяясь в пространстве через общие вершины, образуют двухмерную тетраэдрическую сетку. Октаэдр представляет собой восьмигранник, в центре которого находятся катионы Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} а в вершинах — гидроксогруппы и ионы кислорода. Октаэдры, сочленяясь в пространстве через общие ребра, образуют двухмерную октаэдрическую сетку.

В зависимости от типа заполнения октаэдров катионами глинистые минералы делятся на диоктаэдрические и триоктаэдрические структуры. В диоктаэдрических минералах катионы (преимущественно Al^{3+}) заполняют $2/3$ всех октаэдрических позиций, а в триоктаэдрических минералах катионами (преимущественно Mg^{2+} и Fe^{2+}) заняты все октаэдрические пустоты.

В кристаллических решетках глинистых минералов тетраэдрические и октаэдрические сетки образуют закономерные сочетания, которые называются пакетами, а пространства между ними — межпакетными промежутками. Кристаллические решетки многих глинистых минералов несут постоянный отрицательный заряд за счет замещения катионов с большей валентностью катионами с меньшей валентностью — Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах и Al^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрах. Заряд компенсируется катионами, находящимися в межпакетных промежутках и на поверхности минералов. В двухслойных глинистых минералах (1:1) кристаллическая решетка состоит из одной тетраэдрической и одной октаэдрической сетки, в трехслойных (2:1) — из двух тетраэдрических сеток и одной октаэдрической, в четырехслойных (2:1:1) — из трехслойных пакетов, чередующихся с добавочным октаэдрическим слоем.

Наиболее широко распространены в почвах: из двухслойных силикатов — каолиниты, из трехслойных — гидрослюды (синоним — иллиты), вермикулиты и монтмориллониты, из четырехслойных — хлориты. В почвах часто присутствуют также смешаннослойные глинистые минералы, в которых чередуются слои индивидуальных минералов (например, иллит — вермикулит, иллит — смектит, вермикулит — хлорит и др.).

Гуминовые кислоты. Специфические природные высокомолекулярные соединения кислотного характера, образующиеся при трансформации преимущественно растительных остатков вне живых организмов под действием мезофауны, микроорганизмов и абиотических факторов.

Гуминовые кислоты встречаются в почвах, торфах, донных отложениях, иле, сапропеле, лечебных глинах, природных водах и активно влияют на миграцию и аккумуляцию в природных средах тяжелых металлов и других загрязняющих веществ как минеральных, так и органических. Гуминовые кислоты были впервые выделены из торфа немецким химиком Ф. Ахардом, но их строение до сих пор не установлено, хотя известен состав, структурные фрагменты, некоторые молекулярные параметры. Эти вещества играют основную роль в формировании почвенных свойств.

В состав гуминовых кислот входят 46–61 % С (массовые доли), 3–6 – N, 3–5 – H, 33–38% O, а также P, S, некоторые зольные элементы. Структурные фрагменты представлены углеводами (20–30 %), аминокислотами (5–10%), входящими в так называемую гидролизуюмую часть гуминовых кислот, отщепляемую при кипячении последних с крепкими кислотами. Негидролизующий остаток содержит фрагменты, построенные на основе производных бензола (бензолподобные или бензоидные фрагменты), которыми представлено от 3–5 до 25–30 % всего углерода гуминовых кислот.

Химическая и биологическая активность гуминовых кислот обусловлена высоким содержанием и большим набором двойных С=С связей, хиноидных и фенольных группировок, кислородсодержащих функциональных групп, таких, как карбоксильные группы COOH^- , фенольные и спиртовые гидроксигруппы OH^- , альдегидные группировки, а также аминогруппы NH_2^+ .

Гуминовые кислоты практически нерастворимы в природных условиях в воде и растворах кислот, но в той или иной степени растворимы в щелочах. В почвах гуминовые кислоты, как правило, представлены в форме соединений с катионами различных металлов Ca, Mg, Fe или адсорбированы на поверхности частиц высокодисперсных глинистых минералов, оксидов и гидроксидов железа и алюминия. Обладая высокой емкостью катионного обмена – до 500–700 мг-экв. на 100 г почвы и высокой хелатирующей способностью, гуминовые кислоты активно связывают практически все

тяжелые металлы, поступающие в почвы, воды и торфа, препятствуя таким образом их миграции в сопредельные среды и ограничивая поступление этих загрязняющих веществ в растения природных биоценозов и в сельскохозяйственные культуры.

Гумус. Совокупность всех органических соединений, находящихся в почве, но не входящих в состав живых организмов или образований, сохраняющих анатомическое строение, не участвующих в построении тканей растительных и животных остатков. Согласно этому определению, в состав гумуса входят гуминовые вещества (специфические гумусовые вещества), к которым относятся гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты, фульвокислоты (по Форситу) и гумин, различного рода индивидуальные органические соединения биологического происхождения (как низкомолекулярные, так и биополимеры), а также техногенные органические соединения, попадающие в почву при внесении удобрений, пестицидов, обработке почвы и ее техногенном загрязнении. В специальной и популярной литературе нередко в качестве синонимов используют термины «гумус», «органическое вещество почвы», «органическая часть почвы», что недопустимо, так как они обозначают разные составные части почвы, в частности «гумус» представляет собой только часть органического вещества почвы. В качестве синонимов можно употреблять следующие термины: «гумус» и «перегной» или «органическая часть почвы» и «органическое вещество почвы». Не следует также употреблять термин «гумус» для обозначения лесной подстилки и любых других форм накопления органического вещества на земной поверхности или на дне водоемов. Гумус и гумусообразование – это специфические почвенные понятия и процессы; гумусообразование происходит только в почвах в отличие от гумификации, которая имеет общепланетарный характер, протекает не только в почвах, но и в торфах, водоемах, иле и других природных телах и приводит к формированию особого класса природных соединений – гуминовых кислот.

Роль гумуса в почвообразовании, плодородии почв, их охране чрезвычайно велика. С гумусом связаны основные запасы элементов питания растений и микроорганизмов, в его состав входят многие физиологически активные вещества (ферменты, антибиотики, а также гуминовые вещества), он служит источником углерода и

энергии для почвенных микроорганизмов. Гумус способствует формированию благоприятного водно-воздушного режима, высокой буферности почв и их устойчивости к неблагоприятным внешним условиям и химическому загрязнению.

Накоплено немало данных о прямой связи между урожайностью сельскохозяйственных культур и содержанием в почве гумуса или его отдельных составных частей. Наиболее эффективное влияние гумуса на производственные показатели при сельскохозяйственном использовании и охране почв может быть достигнуто только при оптимальном для каждой почвы (зоны) и сельскохозяйственной культуры сочетании содержания гумуса, его состава и качественных особенностей. Не следует упрощенно представлять оптимальное гумусное состояние почв, в том числе и оптимальное содержание гумуса только как конкретную величину его запасов, достижение которой позволит решить задачу получения наибольших урожаев и реализации потенциальных возможностей культуры. В общем виде оптимальным можно считать такое содержание гумуса, которое благоприятно для получения запланированного урожая при обязательном условии наиболее эффективного использования применяемых удобрений и максимальной эффективности агротехнических мероприятий. Почва с оптимальным содержанием гумуса максимально устойчива к действию разрушающих факторов (эрозия, дефляция), влиянию химических загрязняющих веществ, засухам или переувлажнению.

Обязательное требование к оптимальному содержанию гумуса – высокая экономическая эффективность. Обогащение почв гумусом – дорогостоящее мероприятие, и затраты на повышение запасов гумуса (за исключением работ по рекультивации) не должны превышать дополнительной прибыли от полученных прибавок сельскохозяйственной продукции.

Сельскохозяйственное использование почв при невысокой культуре земледелия обычно приводит к потере гумуса пахотными почвами. Наиболее быстрые потери происходят при распашке целины. При последующем использовании содержание гумуса постепенно стабилизируется на нестаром пониженном уровне в зависимости от системы земледелия. При высоком уровне производства и применении органических удобрений содержание гумуса в почвах может повышаться.

В числе главных причин потерь гумуса пахотными почвами можно назвать следующие:

снижение количества растительных остатков, поступающих в почвы;

усиление минерализации гумуса в результате повышения аэрации и интенсификации деятельности микроорганизмов;

усиление минерализации при осушении переувлажненных почв;

эрозионные и дефляционные потери.

В настоящее время верхние гумусовые горизонты главных типов почв содержат от долей процента до 10–15 % гумуса (редко выше). Так, в горизонтах A_1A_2 и A_1 иллювиально-гумусовых подзолов и дерново-подзолистых почв содержится 1,5–5 % гумуса (в поверхностном слое целинных почв количество гумуса может быть и более высоким); в горизонте A_1A_2 серых лесных почв – 1,5–3 %, в горизонте A_1 – до 3–7%. Верхние горизонты выщелоченных и типичных черноземов содержат до 8–12 % гумуса, а южных черноземов и темно-каштановых почв – до 4–5%. Эти величины имеют ориентировочное значение, вариабельность содержания гумуса очень велика и количество его даже в пределах почв одного типа может изменяться в 1,5–2 раза.

Гумусное состояние почв. Важнейшая характеристика целинных и антропогенных почв, отражающая обогащенность и обеспеченность почв и почвенной биоты энергией и элементами питания, влияющая на особенности почвенной структуры, емкость катионного обмена, кислотно-основной и окислительно-восстановительный режимы.

С гумусным состоянием непосредственно связана устойчивость почв к эрозии и дефляции, предельно допустимые уровни содержания химических загрязняющих веществ в почвах, влияние почв на тепловой режим и газовый состав атмосферы.

Для характеристики гумусного состояния почв используют различные системы показателей. Одна из таких систем, разработанная для широкого зонального ряда почв, приведена в таблице. Эта система рассчитана на сравнительную характеристику главных типов почв и поэтому охватывает диапазон практически всех известных уровней содержания органического вещества (включая торфяные почвы). Для оценки и характеристики почв отдельных

регионов необходимо использовать системы показателей с меньшими диапазонами и более дробными интервалами.

Важное значение в последнее время приобрели такие показатели гумусного состояния, как соотношение лабильных и устойчивых органических компонентов почвы, показатели баланса гумуса, а также нормы и дозы органических удобрений, необходимых для обеспечения бездефицитного баланса гумуса в пахотных почвах. От соотношения лабильных и устойчивых компонентов органического вещества зависит численность и видовой состав почвенных организмов, изменение этого отношения приводит к смене условий обеспечения микроорганизмов углеродом и азотом и вызывает смены ассоциаций микроорганизмов, неодинаковые в разных типах почв. Этот показатель позволяет определять рациональные формы и дозы органических веществ, вносимых в почвы или поступающих в целинные экосистемы.

Двойной электрический слой. Определенное расположение ионов, наблюдаемое в жидкой фазе коллоидных систем вблизи поверхности заряженных коллоидных частиц, характер которого обуславливает механизмы и прочность связи загрязняющих веществ с твердыми фазами почвы.

Большая часть почвенных коллоидов имеет постоянный отрицательный заряд. В растворах электролитов они окружены компенсирующими заряд ионами противоположного знака (противоионами), то есть катионами. Максимальная концентрация, катионов наблюдается непосредственно у отрицательно заряженной поверхности, при удалении от поверхности она уменьшается по экспоненциальному закону. Поэтому из загрязняющих веществ интенсивно поглощаются катионы тяжелых металлов.

Таким образом, двойной электрический слой включает плотный слой противоионов, прилегающий к самой частице, и диффузный слой противоионов, в пределах которого концентрация ионов постепенно уменьшается. Плотный и диффузный слой известны соответственно под названием слоев Штерна и Гюи–Чапмена.

Толщина двойного электрического слоя – это толщина слоя жидкости, в пределах которого концентрация ионов отличается от общей концентрации их в растворе. Содержащиеся в двойном электрическом слое ионы находятся под влиянием двух противоположно направленных сил: электростатического притяжения к ча-

стице и стремления отдиссоциировать от нее в соответствии с градиентом концентрации. Поэтому повышение концентрации электролита приводит к сжатию этого слоя и снижению диссоциации катионов тяжелых металлов. Поскольку ионы слоя находятся в жидкой фазе, толщина его не может быть больше толщины водной, пленки. В почвах тяжелого гранулометрического состава количество воды, приходящейся на двойной электрический слой, может достигать $0,5 \text{ см}^3$ на 1 г почвы.

Емкость анионного обмена (еао). Общее количество анионов, способных к эквивалентному обмену с анионами взаимодействующего с почвой раствора.

ЕАО выражают в мг-экв. на 100 г почвы, а по Международной системе СИ – в сантимольях положительного заряда на 1 кг почвы. Реально определить величину ЕАО трудно, поскольку ряд анионов образует с почвенными частицами прочные внутрисферные комплексы, и поэтому ЕАО сильно зависит от вытесняющего аниона. ЕАО возрастает с уменьшением рН вытесняющего раствора, то есть зависит от кислотно-основных условий.

Основные носители ЕАО в почвах – минералы – гидроксиды железа и алюминия, которые имеют на поверхности частиц гидроксогруппы, легко замещаемые анионами. Поэтому величина ЕАО в почвах с низким содержанием гидроксидов Fe и Al (это большая часть пахотных почв на территории нашей страны) невелика и измеряется десятными долями мг-экв. на 100 г почвы. В почвах тропических и субтропических регионов с высоким содержанием гидроксидов Fe и Al. ЕАО может достигать нескольких мг-экв. на 100 г почвы.

Емкость катионного обмена (ЕКО) (синоним – емкость поглощения). Общее количество катионов, способных к эквивалентному обмену с катионами взаимодействующего с почвой раствора.

ЕКО выражают в мг-экв. на 100 г, а по Международной системе СИ – в сантимольях на 1 кг почвы. Поскольку ЕКО одной и той же почвы зависит от рН раствора, которым вытесняют обменные катионы, различают несколько видов ЕКО.

1. ЕКО стандартную определяют путем вытеснения из почвы обменных катионов катионом забуференного солевого раствора; чаще всего для этой цели используют раствор BaCl_2 с рН 6,5. В за-

рубежных странах широко применяют забуференный раствор той же соли с рН 8,2.

2. ЕКО реальная (эффективная) определяется при использовании незабуференных вытесняющих растворов солей или буферных растворов, имеющих такие же значения рН, как и изучаемый почвенный образец. Иногда реальную ЕКО определяют по сумме обменных катионов.

3. ЕКО дифференциальную (зависимую от рН ЕКО) оценивают по разности между величинами ЕКО, найденными при значениях рН 6,5 и 8,2.

Основные носители обменных позиций, то есть основные источники ЕКО в почвах – глинистые минералы и органо-минеральные соединения. Обменные позиции глинистых минералов формируются за счет изоморфного замещения Si^{4+} на Al^{3+} и Al^{3+} на Mg^{2+} в кристаллических решетках, а также за счет разорванных связей на боковых гранях глинистых частиц.

Наивысшими значениями ЕКО (до 120–160 мг-экв. на 100 г минерала) характеризуются монтмориллониты и вермикулиты, средними значениями (10–40 мг-экв. на 100 г) – иллиты, минимальными величинами (5–15 мг-экв. на 100 г) – каолиниты. ЕКО гидроксидов Fe и Al и аллофанов связана с наличием слоя потенциал-определяющих ионов на поверхности частиц этих минералов.

ЕКО органического вещества формируется преимущественно за счет диссоциации карбоксильных групп, а в условиях щелочной реакции – также за счет диссоциации фенольных групп. ЕКО органического вещества почв в 10–30 раз превышает ЕКО глинистых минералов и достигает 600–800 мг-экв. и более на 100 г органического вещества.

С повышением ЕКО почвы возрастает способность к поглощению загрязняющих веществ и буферность почв по отношению к этим веществам. В соответствии с гранулометрическим составом и содержанием гумуса максимальные величины ЕКО свойственны типичным суглинистым и глинистым черноземам, минимальные – песчаным подзолистым почвам

Жидкая часть почвы (жидкая фаза почвы). Природные воды, включающие пленочную (адсорбированную), капиллярную (поровую) и гравитационную воду. Это деление условное, резких границ между указанными формами воды в почве нет.

Пленочная вода обладает отличными от свободной воды свойствами в результате непосредственного воздействия твердых фаз, которые она покрывает: в ней меньше концентрация солей, ионы пленочной воды испытывают электростатическое взаимодействие с твердыми фазами. С этой формой воды связано понятие «нерастворяющегося» объема влаги. Пленочная вода находится в динамическом равновесии с капиллярной водой.

К почвенному раствору можно условно отнести капиллярную воду, которая занимает меж- и внутриагрегатные капилляры. Состав почвенного раствора зависит от свойств твердых фаз, с которыми капиллярная вода находится в динамическом равновесии.

Гравитационная вода передвигается в почве под влиянием силы тяжести, о ее составе можно судить по составу лизиметрических вод. На состав гравитационной воды влияет также состав капиллярной воды, свойства взаимодействующих с ней твердых фаз почвы, характер поступающих в почву вод (атмосферных, поливных), растительность. С гравитационной водой связано перемещение химических веществ по почвенному профилю.

Запасы гумуса. Величина, характеризующая содержание гумуса (органического вещества) в отдельно взятом генетическом или пахотном горизонте или в любом выбранном слое почвы в расчете на условно выбранную площадь.

Наиболее часто запасы гумуса вычисляют на площадь, равную 1 м² или 1 га для пахотного слоя $A_{\text{пах}}$, для толщи 0–20, 0–50 или 0–100 см. Оценка запасов необходима для расчета доз органических удобрений при обеспечении бездефицитного баланса гумуса, она нужна и для правильного понимания изменения гумусного состояния почв при их сельскохозяйственном использовании или природных процессах почвообразования.

Заряд почвенных коллоидов переменный (синонимы – зависящий от рН заряд, протонный заряд). Заряд, возникающий на поверхности почвенных частиц за счет наличия слоя потенциалоопределяющих ионов.

Поскольку у определенной группы почвенных коллоидов потенциалоопределяющими служат ионы H^+ и OH^- , знак и величина переменного заряда зависят, прежде всего, от рН среды. К основным минеральным носителям переменного заряда относятся минералы – оксиды и гидроксиды железа и алюминия, а также аллофа-

ны и имоголит, имеющие на поверхности гидроксогруппы, способные протонироваться и депротонироваться в зависимости от рН среды.

Минеральные коллоиды с переменными величиной и знаком заряда характерны для почв тропических и экваториальных областей, так как этим почвам свойственно высокое содержание гидроксидов железа и алюминия. В почвах бореального пояса минеральные коллоиды с переменным зарядом (аллофаны, имоголит) в заметных количествах присутствуют в андосолях (вулканических почвах) и в горизонтах В иллювиально-железистых подзолов и подбуров. В остальных почвах бореального пояса, развитых на породах с преобладанием трехслойных глинистых силикатов в составе илистой фракции почв, роль переменного заряда минеральных почвенных коллоидов сравнительно невелика. Его возникновение связано с наличием гидроксогрупп на боковых гранях кристаллов глинистых минералов в местах выхода на поверхность октаэдрического слоя.

Еще один источник переменного заряда в почвах всех природных областей – органическое вещество. Оно содержит карбоксильные, фенольные и другие функциональные группы, которые ионизируются (депротонируются) при разных значениях рН. Основная часть карбоксильных групп ионизируется в диапазоне рН от 3 до 7, фенольных – в диапазоне рН от 7 до 9. В отличие от переменного заряда минеральных коллоидов, заряд органических коллоидных частиц, возникающий за счет диссоциации функциональных групп, всегда имеет знак (–), но величина заряда различна и определяется степенью диссоциации функциональных групп, которая зависит от рН.

Содержание в почвах коллоидов с переменным зарядом сильно влияет на сорбционные свойства почв. Самая общая и хорошо известная закономерность заключается в том, что с увеличением рН возрастает емкость катионного обмена и уменьшается емкость анионного обмена. Эта закономерность оказывает самое непосредственное влияние на способность почв поглощать различные загрязняющие вещества. В частности, почвы, где преобладают коллоиды с высоким переменным зарядом, при значениях рН ниже точки нулевого заряда приобретают способность к преимущественному поглощению анионов – фосфатов, арсенатов, селенатов,

молибдатов и других, а при значениях рН выше точки нулевого заряда – к преимущественному поглощению катионов, в том числе и тяжелых металлов: Zn, Pb, Cd, Co, Cu, Ni и др. Коллоидные частицы, способные изменять заряд в зависимости от рН среды, называются амфолитоидами, а способность к проявлению кислотных или основных свойств в связи с величиной рН определяется как амфотерность.

Заряд почвенных коллоидов постоянный. Электрический заряд, возникающий в минеральных почвенных частицах коллоидного размера за счет замещений в кристаллических решетках ионов одной валентности ионами другой валентности.

Наиболее широко распространен постоянный отрицательный заряд кристаллических решеток трехслойных глинистых минералов, связанный с изоморфным замещением Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах и Al^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрических позициях. Постоянный отрицательный заряд глинистых минералов компенсируется катионами, находящимися в межпакетных позициях и на поверхности частиц.

Значительно реже встречается постоянный положительный заряд, возникающий в оксидах железа за счет замещения Fe^{3+} на Ti^{4+} . Величина и положение заряда определяют важнейшие сорбционные свойства трехслойных глинистых минералов – независимую от рН емкость катионного обмена и способность минералов к межпакетной сорбции материала.

Мерой постоянного заряда служит плотность заряда – величина, которую выражают в кулонах, единицах статического электричества, или в миллиграмм-эквивалентах (миллимолях) заряда на единицу поверхности. Иногда плотность заряда рассчитывают как отношение емкости катионного обмена (ЕКО) к удельной поверхности. Определенная таким образом плотность заряда составляет (в мг-экв/м²): для монтмориллонитов – 0,75–1,6, для вермикулитов – 1,5–2,7, для гидрослюд – до 4,4. Для гидрослюд расчеты такого рода не вполне правомерны, так как в этих минералах значительная часть межпакетного калия, компенсирующего отрицательный заряд слоя, не вытесняется при определении ЕКО, и поэтому ЕКО значительно ниже постоянного отрицательного заряда, а истинная плотность заряда выше расчетной величины. В вермикулитах и монтмориллонитах отрицательный заряд соответствует ЕКО независимо от рН.

Отрицательно заряженные коллоиды сорбируют и удерживают такие загрязняющие вещества, как катионы тяжелых металлов; положительно заряженные – связывают преимущественно анионы; сульфаты, селенаты, соединения мышьяка.

Засоление почв. Процесс накопления в почвах аридных и полуаридных областей легкорастворимых солей.

В естественных условиях засоление почв происходит за счет выпадения солей из засоленных грунтовых вод или в связи с эоловым привнесением солей из морей и океанов и с территорий, где широко распространены соляные озера. Важным источником солей в ландшафте, в том числе и в грунтовых водах и в почвах, служат засоленные материнские породы, особенно – соляные купола. Некоторое количество солей может поступать в верхние горизонты почвы с опадом растений – галофитов (солянок). На орошаемых массивах существенным источником солей в почвах могут быть оросительные воды.

По составу солей, принимающих участие в процессах засоления почв, В.А. Ковда выделяет на территории нашей страны следующие провинции соленакопления:

хлоридного соленакопления (Прикаспийская);

сульфатно-хлоридного засоления (Туранская, Причерноморская и Балхаш-Зайсанская);

хлоридно-сульфатного соленакопления (Поволжско-Уральская, Центрально-Казахстанская, некоторые районы Средней Азии);

сульфатно-содового засоления (Придунайская, Среднеукраинская, Среднерусская, Средневожская, Западносибирская, Восточносибирская, Якутская).

Неблагоприятное влияние засоления почвы на (развитие сельскохозяйственных культур связано не только с повышенным осмотическим давлением почвенного раствора, ухудшением водно-физических свойств почв, особенно в провинциях содового засоления, неблагоприятным солевым составом, но и с повышенной концентрацией соединений бора, которая может достигать токсичного для растений уровня – 1–0,3 мг/л. К числу наиболее чувствительных к бору культур относятся почти все плодовые деревья.

Засоление почв вторичное. Накопление в почвах легкорастворимых солей, происходящее вследствие искусственного изменения водно-солевого режима, чаще всего – при неправильном

орошении, реже – при неумеренном выпасе на лугах, при неправильном регулировании паводков, неправильном осушении территории и т.д.

Процесс вторичного засоления может накладываться на почвы естественно засоляющиеся, остаточно-засоленные, исходно незасоленные или глубокорассоленные. Основные механизмы этого процесса – привнос солей с оросительными водами в растворимом или взвешенном состоянии и выпадение солей в почвенной толще из минерализованных грунтовых вод, уровень которых при орошении часто поднимается. Последнее явление имеет особенно широкое распространение на равнинных, плохо дренированных территориях. При недостаточном дренаже вторичное засоление может иметь катастрофические последствия, так как из-за большого накопления солей в почвах обширные массивы орошаемых земель становятся непригодными для земледелия, и их приходится выводить из сельскохозяйственного использования.

В.А. Ковда выделяет следующие стадии процесса вторичного засоления почв, которые генетически связаны между собой и закономерно сочетаются в пространстве:

- 1) засоление почв вдоль новых каналов;
- 2) общее засоление орошаемой территории;
- 3) рассоление староорошаемых территорий при одновременном засолении некоторых внутриоазисных пространств и периферии оазисов.

Поскольку при орошении на поливных землях часто развивается чашевидный мезорельеф, вторичное засоление обычно сопровождается рассолением приподнятых периферических частей чашевидных депрессий и одновременным засолением их центральных частей. Вторичное засоление почв может быть сезонным, когда оно развивается только в наиболее жаркие месяцы года и проявляется не сплошь, а отдельными пятнами. В этом случае его определяют как пятнистое.

Вторичное засоление почв на орошаемых участках часто сопровождается загрязнением почв тяжелыми металлами, пестицидами, гербицидами, нитратами, соединениями бора. Все эти вещества в районах интенсивного сельскохозяйственного использования попадают в почву, как из оросительных, так и из грунтовых вод.

Известкование. Химическая мелиорация кислых почв, которая применяется для снижения почвенной кислотности.

В качестве мелиорантов используют различные материалы и соединения, действующее начало которых CaCO_3 . К ним относятся кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, доломитизированные известняки, мергели, то есть глинисто-карбонатные осадочные породы, содержащие 50–70 % карбонатов. Кроме того, используют известковые туфы и различные промышленные отходы: дефекат (отходы свеклосахарного производства), доменные шлаки.

Почвенный поглощающий комплекс насыщается кальцием; в почвенном растворе образуется слабая угольная кислота, которая, разлагаясь, выделяет в приземный слой CO_2 , необходимый для фотосинтеза. Дозу извести (в расчете на 100 % CaCO_3) рассчитывают по величине рН солевой вытяжки с учетом гранулометрического состава почв.

Эффективность известкования зависит от качества извести и способа внесения ее в почву.

Защитное действие извести на почвах, обладающих фитотоксичностью вследствие значительного содержания подвижных форм тяжелых металлов, проявляется на различных уровнях:

изменяется состав поглощенных катионов в твердой фазе почвы, водород замещается кальцием, увеличивается емкость поглощения катионов;

повышение рН активизирует деятельность микроорганизмов, усиливается процесс биологического поглощения металлов;

обогащение почвы кальцием способствует коагуляции почвенных коллоидов, укреплению почвенных агрегатов, улучшению почвенной структуры;

увеличение концентрации кальция создает условия для проявления антагонизма ионов.

Растения, выращенные на известкованных почвах, содержат значительно меньше тяжелых металлов, чем на почвах, где известь не вносили.

Илистая фракция почв. Совокупность почвенных частиц размером <1 мкм по шкале гранулометрических элементов Н.А. Качинского, принятой в нашей стране, и <2 мкм по шкале Аттерберга, принятой в большинстве зарубежных стран.

Илистая фракция частично наследуется почвой от материнской породы, частично образуется в процессе почвообразования и состоит из глинистых минералов, органического вещества и органоминеральных соединений. В небольших количествах в составе илистой фракции могут присутствовать кварц, полевые шпаты и другие компоненты. Благодаря высокой дисперсности и большой химической активности входящих в эту фракцию компонентов, содержание и состав ее служат основным фактором, определяющим сорбционные свойства почвы и взаимодействие почвы с загрязняющими веществами.

Содержание илистой фракции возрастает от нескольких процентов в песчаных и супесчаных почвах до нескольких десятков процентов в суглинистых и глинистых.

Выделяют четыре типа распределения илистой фракции в профиле почв.

1. Равномерный – содержание илистой фракции недифференцировано по горизонтам; такое распределение илистой фракции свойственно обыкновенным и несолонцеватым южным черноземам и каштановым почвам.

2. Аккумулятивный – содержание илистой фракции убывает с глубиной; такое ее распределение наблюдается в почвах разных типов, развитых на богатых песках и массивно-кристаллических породах.

3. Элювиальный – содержание илистой фракции постепенно возрастает вниз по профилю, достигая максимума в почвообразующей породе; элювиальное распределение ила присуще большинству профилей суглинистых подзолистых почв.

4. Элювиально-иллювиальный – верхние горизонты обеднены, а горизонты В обогащены илистой фракцией по сравнению с почвообразующей породой; такой тип распределения наблюдается в дерново-карбонатных, бурых лесных оподзоленных почвах, некоторых подзолистых и серых лесных почвах, солонцах, солодях. Элювиально-иллювиальному распределению илистой фракции способствует наличие в профиле карбонатного горизонта, над которым обычно накапливаются илистые частицы.

Каолиниты. Широко распространенные в почвах двухслойные диоктаэдрические минералы, имеющие формулу $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$.

Между атомами кислорода одного и гидроксоионами соседнего двухслойного пакета имеется прочная водородная связь, поэтому каолиниты не способны к межпакетной сорбции веществ и характеризуются сравнительно низкими величинами удельной поверхности – десятки квадратных метров на 1 г минерала и емкости катионного обмена – единицы миллиграмм-эквивалентов на 100 г минерала. Структурно-разупорядоченные каолиниты имеют более высокие значения удельной поверхности и емкости катионного обмена.

Каолиниты способны к поглощению небольшого количества анионов, особенно фосфатов и арсенатов, в кислой среде; сорбционные центры расположены на боковых гранях частиц каолинита и связаны с выходом на поверхность (Al–OH)-групп, которые в условиях кислой реакции почвы превращаются в $Al-OH_2^+$. Основные механизмы поглощения – электростатическое притяжение между разноименно заряженными частицами и лигандный обмен OH-групп на анион.

Из-за низкой емкости катионного обмена каолиниты лишь в малой степени способны поглощать загрязняющие вещества, присутствующие в катионной форме, но за счет образования водородных связей и вандерваальсовых сил могут поглощать многие пестициды.

Происхождение каолинитов в составе почвообразующих пород связано с постмагматическими процессами и с процессами интенсивного выветривания в условиях влажного и жаркого климата.

Карбонаты в почвах. Минералы класса карбонатов, представляющие собой соли угольной кислоты.

Карбонаты обуславливают щелочность почв и с ними связаны вспышки щелочности при орошении.

В составе твердых фаз почвы чаще всего встречаются карбонаты натрия и щелочноземельных элементов. Карбонаты натрия (сода, трона, нахколит) могут содержаться в засоленных почвах и в солонцах, имеют высокую растворимость и неблагоприятно влияют на физические и химические свойства почв.

Наиболее широко распространены в почвах карбонаты кальция и магния, которые в разных морфологических формах и в разных количествах (от десятых долей процента до нескольких десятков процентов) присутствуют по всему профилю или в отдельных ге-

нетических горизонтах серых лесных почв, черноземов, солонцов, засоленных почв. Встречаются они также в почвах гумидных областей, развитых на карбонатных породах (дерново-карбонатных, бурых лесных, рендзинах и др.). Карбонаты кальция имеют формулу CaCO_3 и представлены кальцитом, люблинитом (игольчатым кальцитом) и арагонитом; карбонаты магния представлены минералом – магнезитом MgCO_3 . Иногда в почвах находится двойной карбонат кальция и магния – доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Карбонаты в почвах присутствуют как в рассеянных формах, не видимых простым глазом, но обнаруживаемых по вскипанию от HCl , так и в виде различных скоплений – новообразований. Последние представлены налетами, выцветами, псевдомицелием, кутанами, примазками, прожилками, тубулами, белоглазкой, журавчиками, желваками, дутиками, прослойками, панцирями, сплошными аккумуляциями лугового мергеля.

Катионы обменные (синоним – катионы поглощенные). Находящиеся в почвенном поглощающем комплексе катионы, способные к эквивалентному обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора.

Обменные катионы находятся на обменных позициях глинистых минералов и органического вещества, и их состав сильно различается в почвах разных природно-климатических зон. В гумидных областях в тундровых, подзолистых, бурых лесных почвах, красноземах и желтоземах среди этих катионов преобладают ионы Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и H^+ . В аридных почвах – черноземах, каштановых, сероземах обменные катионы представлены преимущественно Ca^{2+} и Mg^{2+} , а в засоленных почвах – также Na^+ . Во всех почвах среди обменных катионов всегда есть небольшое количество K^+ . Обменные Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ иногда называют обменными основаниями.

Кислотность почв актуальная. Кислотность почвенного раствора (водной вытяжки). Характеризуется двумя показателями: активностью ионов H^+ (степень кислотности) и содержанием кислотных компонентов (количество кислотности).

Степень кислотности (pH) определяют потенциометрически со стеклянным электродом непосредственно в почве, в почвенном растворе или в водной вытяжке, полученной при отношении почва

: вода = 1 : 2,5. Количество кислотности находят путем титрования почвенных растворов или водных вытяжек щелочью.

Кислотность почвенного раствора обусловлена растворенными в нем химическими веществами. На величину рН почвенного раствора влияют свободные органические кислоты: винная, муравьиная, масляная, коричная, уксусная, фульвокислоты и другие, что связано с высокой степенью их диссоциации; константы устойчивости этих кислот составляют 10^{-4} – 10^{-5} . Из минеральных кислот большое значение имеет угольная кислота H_2CO_3 , на количество которой влияет растворение в почвенном растворе диоксида углерода CO_2 . Величина рН почвенного раствора зависит от парциального давления CO_2 в почвенном воздухе, степени диссоциации образующейся угольной кислоты и общей ионной силы раствора. Только за счет CO_2 рН раствора может снижаться до 4–5,6.

Для устранения избыточной кислотности в почвы вносят известь, органические удобрения, гипс, силикатные и фосфорные удобрения. Целесообразно на таких почвах выращивать культуры, устойчивые к повышенной кислотности.

Кислотность почв потенциальная. Форма почвенной кислотности, связанная с твердыми фазами почвы и проявляющаяся только при взаимодействии почвы с солевыми растворами.

В составе потенциальной кислотности различают обменную кислотность, определяемую при взаимодействии почвы с раствором нейтральной соли (обычно 1 н. KCl , рН 6,5), и гидролитическую, определяемую при действии на почву гидролитически щелочной соли (1 н. CH_3COONa , рН 8,2).

Природа обменной кислотности дискуссионна. Предполагается, что она связана с обменными ионами H^+ и Al^{3+} . Согласно гипотезе об обменном H^+ , при действии нейтральной соли на почвенный поглощающий комплекс – ППК в результате обменной реакции в раствор поступает дополнительное количество ионов H^+ , которые могут взаимодействовать с гидроксидом алюминия, что ведет к появлению ионов Al^{3+} в растворе. Согласно гипотезе об обменном Al^{3+} , при получении вытяжки обменный Al^{3+} вытесняется из ППК по уравнению: почва – $\text{Al} + \text{KCl} \rightarrow$ почва – $\text{K} + \text{AlCl}_3$. Образующаяся соль AlCl_3 подвергается гидролизу, в результате чего в растворе появляется дополнительное количество ионов H^+ . Таким образом, и в том и в другом случае в растворе присутствуют

и ионы H^+ и ионы Al^{+3} , что затрудняет выяснение источников возникновения кислотности.

Коагуляция почвенных коллоидов. Процесс соединения коллоидных частиц друг с другом с образованием более крупных частиц.

Если при этом формируются отдельные мелкие хлопья, коагуляцию определяют как флокуляцию, при формировании более крупных и плотных частиц коагуляцию называют агрегацией. Частный случай коагуляции – образование гелей – студнеобразных или твердых систем с пространственной структурой, формируемой частицами дисперсной фазы. Коагуляцию следует отличать от процесса седиментации, который заключается в осаждении частиц.

Один из важнейших факторов, вызывающих коагуляцию почвенных коллоидов, – добавление в систему электролита. В этом случае происходит сжатие двойного электрического слоя, и коллоидные частицы приобретают способность сближаться друг с другом на такое расстояние, что начинает действовать вандерваальсово притяжение. Кроме того, в присутствии катиона возможно электростатическое взаимодействие между катионом и несколькими отрицательно заряженными частицами. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается быстрая, видимая простым глазом, коагуляция коллоидной системы, называется критической концентрацией. В отечественной литературе эту величину обычно называют порогом коагуляции. При этом растворы поливалентных катионов оказывают значительно более сильное коагулирующее действие на коллоидные системы, чем растворы одновалентных катионов. Эта зависимость известна как правило Шульца-Гарди.

Коллоиды почвенные. Совокупность минеральных, органо-минеральных и органических почвенных частиц, имеющих определенные размеры и способных образовывать коллоидные растворы. Верхний предел размеров коллоидных частиц, по данным разных авторов, условно установлен 0,2–1 мкм; нижний предел точно не определен, но всегда превышает размеры молекулярных и ионных частиц в истинных растворах.

Коллоидные растворы рассматривают как дисперсные системы, в которых твердые частицы (дисперсная фаза) равномерно рассеяны в жидкости (дисперсионной среде). Иногда коллоидные ча-

стицы представляют собой ассоциаты молекул, в этом случае их определяют как коллоидные мицеллы.

Почвенные коллоиды называются гидрофильными (лиофильными), если в водной среде коллоидные частицы притягивают молекулы воды. К гидрофобным (лиофобным) почвенным коллоидам относят вещества, частицы которых отталкивают молекулы воды (или другой жидкости, являющейся дисперсионной средой).

Большая часть почвенных коллоидов обладает электрическим зарядом и между одноименно заряженными частицами в коллоидном растворе возникают электростатические силы отталкивания. Вместе с тем при сближении частиц друг с другом в процессе броуновского движения между ними возникают вандерваальсовы силы притяжения. Если силы отталкивания преобладают, коллоидный раствор достаточно устойчивый. При преобладании сил притяжения частицы начинают соединяться друг с другом, и коллоидный раствор коагулирует.

На почвенных коллоидах адсорбируются многие загрязняющие вещества, присутствующие в почве в катионной форме – тяжелые металлы, радионуклиды (на отрицательно заряженных коллоидах) и в форме анионов (на положительно заряженных коллоидных частицах).

Легкорастворимые соли в почвах. Группа соединений, относящихся к классам хлоридов, нитратов, сульфатов и карбонатов и характеризующихся высокой растворимостью в воде – более 2 г/л. Наиболее широко распространены в почвах следующие минералы и группы легкорастворимых солей: галит NaCl , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тенардит Na_2SO_4 , эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гексагидрит $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, астраханит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нахколит NaHCO_3 , трона $\text{Na}_3\text{CO}_3\text{HCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Эти минералы в разных количествах и пропорциях содержатся в засоленных почвах. В солончаках они накапливаются на поверхности почвы, в автоморфных, полугидроморфных и гидроморфных солонцах – соответственно в нижней, средней и верхней частях профиля.

Присутствие в почвах легкорастворимых солей неблагоприятно влияет на рост и развитие растений. Большая часть зерновых культур снижает урожайность при электропроводности, составляющей 4–6 мСм/см. Для овощных культур и плодовых деревьев эти величины еще ниже – 1–2 мСм/см.

Отрицательный эффект влияния легкорастворимых солей на растения связан с совокупным действием трех различных механизмов.

Преобладающую роль играет обычно высокое осмотическое давление почвенного раствора, возникающее из-за содержания растворенных солей и приводящее к плохой усваиваемости влаги растениями. Поэтому растения в засоленных почвах часто страдают от засухи даже при высокой влажности почвы.

Основной мелиоративный прием, направленный на повышение продуктивности засоленных почв, – промывки водой, приводящие при наличии дренажа к удалению из почвенного профиля легкорастворимых солей. Особенно плохо поддаются мелиорации почвы содового засоления, не содержащие гипса, так как они имеют плохую водопроницаемость. Для повышения урожайности сельскохозяйственных культур в этих случаях необходим подбор солеустойчивых видов растений.

Лессиваж. Перенос по почвенному профилю илистой фракции (илистых частиц) без химического разрушения компонентов.

Лессиваж приводит к текстурной дифференциации почвенного профиля, вызывает уплотнение и заиливание глубоких горизонтов. В процессе лессиважа возможно перемещение в почве загрязняющих веществ, представленных высокодисперсными частицами, например, пыли, оксидов различных металлов и др. Однако все изменения в почве неизбежно сказываются на состоянии растений, животных и человека. Система комплексного почвенного мониторинга представлена в таблице.

Монтмориллониты (синоним – смектиты). Широко распространенные в почвах трехслойные ди- и три-октаэдрические глинистые минералы с обобщенной формулой $(Ca, Mg, Na)(Al, Mg)_2(OH)_2[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot nH_2O$.

Монтмориллониты имеют очень высокую дисперсность (размеры частиц десятые и сотые доли микрометра) и низкое значение постоянного отрицательного заряда. Заряд возникает за счет изоморфного замещения Si на Al в тетраэдрах (такие минералы называются бейделлитами) или Al на Mg в октаэдрах (такие минералы относят к собственно монтмориллонитам). Заряд компенсируется катионами, находящимися в межпакетных промежутках и на поверхности частиц. Благодаря низкой величине заряда слабые элект-

тростатические притяжения между трехслойным пакетом и межпакетными катионами не препятствуют вхождению катионов и других веществ в межпакетные промежутки, то есть монтмориллониты способны к межпакетной сорбции материала, которую иногда называют межслоевой сорбцией.

Благодаря малому размеру частиц и способности к межпакетной сорбции веществ монтмориллониты имеют очень высокие удельную поверхность – до 600–700 м² на 1 г минерала, емкость катионного обмена – 120–140 мг-экв. на 100 г минерала – и сильно набухают. Поэтому монтмориллониты – активные сорбенты для многих загрязняющих веществ. Они поглощают тяжелые металлы (Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺) и радионуклиды (⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs) в процессе ионного обмена; пестициды – за счет образования водородных связей и действия вандерваальсовых сил.

Насыщенные основаниями почвы. Почвы, не содержащие в своем составе обменных водорода и алюминия.

Обменные катионы в таких почвах представлены только обменными основаниями, количество которых соответствует величине реальной емкости катионного обмена.

Насыщенные основаниями почвы – это преимущественно степные почвы: черноземы, каштановые, сероземы, бурые и серобурые степные, а также почвы различных зон, сформированные при участии жестких грунтовых вод или на карбонатных породах. Особую группу представляют солонцеватые почвы, солонцы, солончаки, содержащие в значительных количествах обменный натрий.

Почвы, насыщенные основаниями, по отношению к химическому загрязнению относительно устойчивы, особенно к таким видам загрязнения, как выпадение кислых дождей. В случаях загрязнения тяжелыми металлами при содержании в почвах большого количества карбонатов подвижные соединения металлов переводятся в труднодоступное состояние.

Натрий в почвах. Присутствие ионов натрия в почвах оказывает негативное влияние на свойства почв, почвенного раствора и почвенно-грунтовых вод, а также на состояние растений, включая сельскохозяйственные культуры.

Ион натрия необходим животным организмам, но на растения оказывает главным образом токсичное воздействие, уровень кото-

рого зависит от концентрации и формы соединений натрия в почве. К числу наиболее токсичных почвенных соединений натрия относится сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Натрий содержится практически во всех почвах, но в почвах районов гумидного климата он присутствует преимущественно в форме крупнодисперсных алюмосиликатов, тогда как в почвах полужасушливых и засушливых областей он может находиться уже как в составе почвенного поглощающего комплекса (обменный натрий), так и в составе легкорастворимых солей. Среднее содержание натрия в литосфере около 2%, в почвах – около 0,06%. В почвах и горных породах натрий содержится в составе полевых шпатов (альбит), фельдшпатидов, сульфатов, боратов, нитратов, карбонатов и хлоридов. Ион натрия имеет небольшой ионный радиус (98 пм) и поэтому не закрепляется в составе слюд и других тонкодисперсных почвенных минералов. Наибольшее количество натрия обычно бывает приурочено к гранулометрическим фракциям тонкого песка и средней пыли, тогда как ион K^+ часто аккумулируется преимущественно в илистой фракции.

Ион Na^+ содержится главным образом в солонцах, солонцеватых землях и некоторых солончаках, оказывая существенное влияние на их свойства. В солонцеватых почвах и солонцах Na^+ входит в состав почвенного поглощающего комплекса в форме обменного катиона и, как считают многие исследователи, обуславливает неблагоприятные почвенные свойства: возрастание pH, пептизируемость, бесструктурность, слитость и др. Поэтому одна из важнейших задач, связанных с охраной почв, заключается в предупреждении не только накопления натриевых солей в почвах аридных регионов, но и вхождения натрия в состав ППК в обменной форме. С высоким уровнем содержания натрия в ППК связывают свойства и происхождение солонцов и солонцеватых почв. Под солонцовым процессом понимают, как правило, внедрение ионов Na в ППК с последующими неблагоприятными изменениями свойств почвенной массы (диспергируемость, плотность, слитость, щелочная реакция). По содержанию обменного натрия в горизонте В принято подразделять солонцы на малонатриевые (до 10 % Na от емкости катионного обмена), средненатриевые (10–25%) и многонатриевые (до 25% и более).

Регулирование натриевого режима почв и мелиорация солонцов и солонцеватых почв достигается внесением в почвы химических мелиорирующих веществ, в числе которых наиболее распространены гипс, фосфогипс, серная кислота, железный купорос, некоторые лёссовые породы. Мелиорацию солонцовых почв проводят также термическими методами, при которых обнаженную поверхность вспаханной почвы подвергают действию излучения солнца, а также биологическими методами – посевом натриево-устойчивых трав с развитой корневой системой.

Нейтрализующая способность почв (почвенного раствора). Общее количество кислоты, которое может быть нейтрализовано почвой (почвенным раствором) вследствие различных процессов, протекающих с потреблением протонов.

Таковыми процессами могут быть реакции ионного обмена, протонизация зависящих от рН обменных позиций, растворение минералов и др. Понятие нейтрализующей способности почв близко к понятию буферности почв по отношению к кислотам.

Иногда рассматривают потенциальную и эффективную нейтрализующую способность почв. Первая обусловлена медленно протекающими реакциями, преимущественно – растворения силикатов и оксидов; вторая – быстро идущими процессами ионного обмена, протонизации зависящих от рН позиций, растворения карбонатов.

Ненасыщенные основаниями почвы. Почвы, содержащие в обменном состоянии ионы водорода и алюминия.

В эту группу входят подзолистые, дерново-подзолистые, болотные, серые и бурые лесные почвы, некоторые черноземы и почвы субтропиков (красноземы и желтоземы)

Обмен ионный. Процесс эквивалентного обмена находящихся в почвенном поглощающем комплексе катионов и анионов на катионы и анионы взаимодействующего с твердыми фазами почвы раствора.

Пептизация почвенных коллоидов. Процесс, обратный коагуляции, при котором более крупные почвенные частицы распадаются на более тонкие, способные образовывать коллоидные растворы.

В наибольшей степени пептизация проявляется при высоком содержании Na^+ в почвенном поглощающем комплексе и при низкой концентрации электролита. Обменный Na^+ способствует пеп-

тизации коллоидов, так как этот катион при увлажнении почвы сильно гидратируется и с гидратной оболочкой входит в межпакетные пространства глинистых минералов.

Пептизация органических и минеральных коллоидов в наибольшей степени свойственна автоморфным солонцам и солонцеватым почвам, особенно если в них содержится сода, так как именно в этих почвах высокое содержание обменного натрия может сочетаться с невысокой концентрацией в почвенном растворе легкорастворимых солей. Пептизация коллоидов – это чрезвычайно неблагоприятные для почвенного плодородия явления, при которых почва становится бесструктурной.

Поскольку пептизация коллоидов обычно сопровождается увеличением общей поверхности почвенных частиц и снижением водопроницаемости, способность почв к поглощению загрязняющих веществ может возрастать.

Плодородие почв. Способность почв удовлетворять потребности растений в питательных элементах, воде, обеспечивать корневые системы достаточным количеством воздуха, тепла и благоприятной физико-химической средой для нормального роста и развития (по И.С. Кауричеву).

Различают естественное, искусственное, эффективное, или экономическое, и потенциальное плодородие.

Естественное плодородие – это плодородие не тронутых человеком почв. Для разных почв оно различно, что связано со сложным взаимодействием свойств и режимов почв, и характеризуется определенной продуктивностью произрастающих на них биоценозов.

Искусственное плодородие – это то плодородие, которое возникает в почвах при их изменении, вызванном сельскохозяйственной деятельностью человека. В чистом виде оно наблюдается при создании субстратов для выращивания растений в теплицах, парниках, в условиях гидропоники и т.п.

Эффективное, или экономическое, плодородие – совокупное проявление естественного и искусственного плодородия, обусловленного сельскохозяйственным производством. Эффективное плодородие зависит от повышения и трансформирования естественного плодородия под влиянием вложенного человеком труда.

Потенциальное плодородие – способность почвы в благоприятных условиях (оптимальные для растений водный, воздушный, тепловой режимы) длительное время поддерживать необходимое количество питательных элементов, обеспечивая высокий уровень эффективного плодородия. Наиболее высоким потенциальным плодородием обладают такие почвы, как черноземы, болотные низинные торфяные почвы, низким – подзолистые почвы.

Развитие культурного почвообразовательного процесса приводит к улучшению почв и повышению их плодородия (то есть к расширенному воспроизводству). В результате такой деятельности человека создаются и поддерживаются оптимальные свойства почв – сочетание количественных показателей свойств и режимов почв, при котором могут быть максимально использованы все жизненно важные для растений факторы, наиболее полно реализованы возможности выращиваемых культур и обеспечен наивысший урожай при хорошем его качестве.

Поглотительная способность почвы. Способность почвы поглощать из растворов и газовой фазы и удерживать различные компоненты.

По К.К. Гедройцу, который определял рассматриваемый показатель как способность почвы «задерживать те или другие вещества, приходящие в соприкосновение с ее твердой фазой через циркулирующие в ней воды», различают пять видов поглотительной способности:

механическую – способность задерживать твердые частицы различных размеров при фильтрации через почву суспензий и коллоидных растворов;

химическую – поглощение вследствие образования труднорастворимых соединений, выпадающих в осадок;

физическую – удержание различных веществ у поверхности твердой фазы за счет адсорбционных сил;

физико-химическую (ионнообменная способность) – поглощение катионов и анионов путем ионного обмена;

биологическую – поглощение различных соединений микроорганизмами и корнями растений.

Наиболее важное значение имеет физико-химическая (ионнообменная) способность, с которой связаны такие свойства почвы, как количество обменных катионов, буферность, запас элементов пи-

тания для растений; величина физико-химического поглощения обусловлена емкостью кат ионного (анионного) обмена.

Благодаря различным видам поглотительной способности почвы в той или иной мере задерживают попадающие в них загрязняющие вещества (тяжелые металлы, пестициды, нефтепродукты и др.), препятствуя их поглощению растениями и просачиванию в грунтовые воды.

Если образующиеся при этом соединения обладают низкой подвижностью и слабой доступностью растениям, то такой процесс снижает токсичное действие различных соединений, накапливаемых при загрязнении почв. Например, токсичное действие соединений свинца, поступающего в почву извне, проявляется при значительно меньших концентрациях на малогумусных, с низкой емкостью катионного обмена дерново-подзолистых почвах, чем на черноземах, обладающих высокой и очень высокой емкостью катионного обмена.

Подкисление почв. Природный или техногенный процесс, при котором обменные катионы почвенного поглощающего комплекса замещаются на ионы водорода или алюминия. Причинами подкисления могут быть внесение минеральных удобрений без известкования (или при недостаточных дозах извести), природный промывной режим, при котором почвы теряют обменные катионы кальция и магния, а поглощающий комплекс постепенно заполняется ионами водорода и алюминия за счет присутствующих в почвенном растворе слабых кислот (включая угольную), реакций растворения гидроксидов алюминия или разрушения решеток алюмосиликатов, а также вследствие выпадения кислых (кислотных) осадков, обогащенных техногенными оксидами серы и азота. Подкисление кислых почв с промывным водным режимом неблагоприятно сказывается на их свойствах и урожаях культур: происходит вынос Са, К, Mg за пределы почвенного профиля, снижается рН, разрушается почвенный поглощающий комплекс.

Для предупреждения и устранения подкисления используют известкование. Подкисление карбонатных почв аридных регионов может иметь положительное значение, поскольку при этом повышается доступность растениям многих питательных элементов.

Подстилка. Слой лежащих на поверхности почвы измельченных и затронутых разложением мертвых органических остатков наземного древесного опада.

Подстилку обычно причисляют к верхнему почвенному горизонту. Ее можно рассматривать и как самостоятельное органическое новообразование, связанное с почвой переходным горизонтом.

Почвенный поглощающий комплекс (ППК). Совокупность органических, минеральных и органо-минеральных компонентов почвы, способных к поглощению и обмену ионов.

Поглощение ионов обусловлено наличием заряда, который возникает в результате следующих процессов:

механическое разрушение решетки минералов и разрыв связей между ионами;

гетеровалентное изоморфное замещение в минералах – например, замещение в структуре силикатов Si^{4+} на Al^{3+} , а Al^{3+} на Fe^{2+} , Mg^{2+} ;

адсорбция ионов на поверхности ППК;

отдиссоциация ионов ППК, например, протонов из гидроксогрупп алюмосиликатов, а также из карбоксильных групп и фенольных гидроксогрупп органических веществ;

ориентация полярных молекул вблизи поверхности раздела твердых и жидкой фаз.

В связи с тем, что в естественных условиях ППК имеет отрицательный заряд, обменно поглощаются преимущественно катионы. Положительный заряд в ППК возникает на сколах кристаллов минералов, на поверхности гидроксидов железа и алюминия, за счет аминогрупп органических веществ. Компенсируется положительный заряд ППК поглощением анионов.

Количество поглощенных веществ, прочность их удерживания зависят от свойств ППК (дисперсность, минералогический состав, состав органических и органо-минеральных веществ), от кислотности и окислительно-восстановительных условий, от свойств поглощаемых химических веществ.

Главная функция ППК с точки зрения охраны почв: участие его в обменных реакциях с загрязняющими веществами, поступающими в почву. Реакции обмена с этими веществами протекают в эквивалентных количествах и обратимы, если не сопровождаются хе-

мосорбцией. Скорость и соотношение обменивающихся ионов зависят от валентности ионов загрязняющих веществ в растворе, их радиуса, концентрации. С повышением рН увеличивается поглощение катионов Cd, Pb, Zn, Hg и других, уменьшение рН ведет к большему поглощению As, Se, Sb, Mo.

Почвенный раствор. Раствор химических веществ в воде, который находится в квазиравновесии с твердыми и газообразной фазами почвы и заполняет ее поровое пространство. Почвенный раствор можно рассматривать как гомогенную жидкую фазу, имеющую переменный состав.

На формирование состава почвенного раствора влияют атмосферные осадки, состав грунтовых вод и водный режим почв, климат, растительность. Состав почвенного раствора зависит от его взаимодействия с твердыми фазами в результате процессов осаждения – растворения, сорбции – десорбции, ионного обмена, комплексообразования, растворения газов почвенного воздуха, разложения животных и растительных остатков.

Промывка засоленных почв. Прием снижения концентрации солей в почвенном профиле до допустимых для сельскохозяйственных культур уровней.

Для этого проводят поверхностное затопление почвы, в результате которого нисходящий ток влаги растворяет и выносит легко-растворимые соли за пределы почвенного профиля. При промывке содовых солончаков и солонцовых почв одновременно ведут химическую мелиорацию, внося в почву гипс, отработанную серную кислоту, железный купорос и т.д.

Реакция почвы. Свойство почвы, характеризующее степень ее кислотности или основности, которое оценивают по содержанию ионов H^+ или OH^- в почвенном растворе, водных или солевых вытяжках из почв.

Различают сильнокислую, кислую, слабокислую, нейтральную, слабощелочную, щелочную и сильнощелочную реакцию. Нейтральной считается реакция при $pH \approx 7$. В реальных почвах, не содержащих карбонатов, только за счет CO_2 почвенного воздуха может сформироваться кислая реакция со значениями рН до 4,5–5. Поэтому рН около 6–7 уже свидетельствуют о процессе накопления оснований в почвах.

Регулирование реакции осуществляют известкованием кислых почв или кислованием щелочных. Реакция почв – одно из важнейших свойств, влияющих на растворимость в почвах токсичных веществ, в том числе оксидов и гидроксидов тяжелых металлов. Регулированием реакции можно в значительной степени снизить токсичность накопленных в почве химических загрязняющих веществ.

Фиксация катионов почвами. Процесс необменного поглощения почвой катионов из раствора. Общее количество катионов, которое почва может необменно поглощать из раствора, называется фиксирующей способностью почв по отношению к данному катиону.

К основным компонентам почв, способным фиксировать катионы, относятся глинистые минералы – вермикулиты, гидрослюды и наиболее высокозарядные монтмориллониты. Фиксированные катионы располагаются в пустотах тетраэдрической сетки и не могут быть вытеснены катионами растворов нейтральных солей, используемых обычно для извлечения обменных катионов.

Наиболее активно и прочно фиксируются кристаллическими решетками глинистых минералов ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ , которые мало гидратированы и по размерам хорошо соответствуют величинам пустот тетраэдрических сеток. При этом гидрослюды закрепляют катионы более прочно, но в меньших количествах, чем вермикулиты и монтмориллониты, поскольку они обладают большей величиной электростатического заряда при меньшей емкости катионного обмена.

Фиксация катионов влияет на состояние почв и хозяйственную деятельность. Например, на почвах с высокой калий- и аммоний-фиксирующей способностью дозы калийных и аммонийных удобрений приходится повышать в несколько раз, так как фиксированные K^+ и NH_4^+ недоступны растениям. В то же время способность почв необменно поглощать радиоактивный элемент ^{137}Cs препятствует попаданию этого радионуклида в растения, поверхностные и грунтовые воды.

Химические мелиоранты. Вещества, используемые для коренного улучшения физических и химических свойств почв. С помощью одних и тех же веществ часто достигают улучшения различных свойств почв. Так, при известковании и гипсовании улуч-

шается состав обменных катионов, изменяется реакция почв, улучшается почвенная структура.

Наибольшее распространение в качестве химических мелиорантов для известкования кислых почв получили известковые материалы; для гипсования солонцовых почв – гипс, глиногипс, фосфогипс; для мелиорации содово-засоленных почв – кислоты и железный купорос.

К числу химических мелиорантов следует отнести также органические удобрения (навоз, компосты, торф, сапропель и др.), внесение которых в почву не только способствует получению высоких урожаев, но и улучшает в целом химическое состояние почв, повышает запасы гумуса, влияет на его качественный состав, способствует оптимизации структуры и теплового режима почвы.

Химическая мелиорация. Коренное улучшение свойств почвы, достигаемое внесением химических веществ.

К наиболее распространенным и эффективным видам химической мелиорации относятся: известкование, гипсование, кислование, внесение органических удобрений. Химической мелиорацией иногда считают и применение минеральных удобрений, однако, способствуя повышению урожаев, минеральные удобрения (особенно без известкования или органических удобрений) часто не только не приводят к длительному и устойчивому улучшению свойств почв, но и вызывают некоторые негативные явления. Так, на дерново-подзолистых почвах минеральные удобрения без известкования вызывают повышение кислотности, содержания обменного алюминия и марганца, деградацию почвенного поглощающего комплекса.

Цеолиты. Группа минералов подкласса каркасных силикатов; кристаллическая решетка состоит из трехслойного каркаса тетраэдров, в которых часть Si замещена Al; отрицательный заряд компенсируется главным образом ионами Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , которые способны к обмену. В структуре много полостей и каналов диаметром от 0,32 до 0,9 нм, в которых присутствует молекулярная вода, способная замещаться на анионы.

Наиболее широко распространены следующие цеолиты: натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, шабазит $(\text{Ca}, \text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; гейландит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, десмин $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; цеолиты, близкие к гейландиту, но содержащие некоторое количество Na и K,

выделяются как самостоятельная группа минералов – клиноптилолиты.

Из-за большого количества пустот цеолиты представляют собой как бы молекулярные сита, они – эффективные сорбенты, способные поглощать воду, органические соединения, катионы и анионы раствора. Емкость катионного обмена цеолитов достигает 170–230 мг-экв. на 100 г минерала. Поэтому они могут быть использованы в целях мелиорации почв, загрязненных тяжелыми металлами и радионуклидами, а также для повышения емкости катионного обмена, особенно в почвах легкого гранулометрического состава с низким содержанием органического вещества. Цеолиты поглощают находящиеся в почвенном растворе загрязняющие компоненты и таким образом препятствуют поступлению их в растение и в грунтовые воды. Цеолиты неустойчивы к выветриванию и редко встречаются в нативных почвах, за исключением некоторых сильно засоленных почв, имеющих щелочную реакцию.

Щелочность почв. Содержание в почве соединений, обуславливающих ее щелочную реакцию.

Щелочность создается за счет солей слабых кислот, образующих при гидролизе слабодиссоциирующие молекулы.

Возникающую при этом степень щелочности (рН) можно рассчитать по константам кислотности и основности реагирующих компонентов или воспользовавшись справочными данными о степени гидролиза солей.

Как правило, в большинстве почв щелочность обусловлена карбонатами натрия, кальция и магния. Кроме того, причиной ее может быть присутствие боратов, фосфатов, сульфидов, силикатов и солей некоторых органических кислот, преимущественно гуматов. Большой вклад в формирование щелочности вносит карбонатно-кальциевая система.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Требования растений к реакции среды (по данным различных авторов)

Растение	Оптимальный интервал рН _{сол}	Растение	Оптимальный интервал рН _{сол}
Рожь	5,5–7,5	Кострец	7,0–7,5
Овес	5,0–7,4	Капуста	6,7–7,4
Пшеница		Томаты	6,3–6,7
яровая	6,0–7,5	Морковь	5,6–7,0
озимая	6,3–7,6	Огурцы	6,7–7,0
Ячмень	6,8–7,5	Рис	4,0–6,0
Кукуруза	6,0–7,0	Чечевица	5,5–7,2
Горох	6,0–7,0	Вика	5,7–6,5
Фасоль	6,4–7,1	Чайный куст	4,5–6,0
Гречиха	4,7–7,5	Брюква	4,8–5,5
Кормовая свекла	6,2–7,5	Сераделла	5,4–6,5
Картофель	5,0–5,5	Лисохвост	5,3–6,0
Турнепс	6,0–6,5	Райграсс	6,8–7,5
Сахарная свекла	7,0–7,5	Редис	5,5–7,3
Конопля	7,1–7,4	Лук	6,4–7,9
Лен	5,9–6,5	Мак	6,8–7,2
Люцерна	7,0–8,0	Салат	6,0–6,5
Клевер	6,0–7,0	Хлопчатник	6,5–7,5
Люпин	4,5–6,0	Сахарная кукуруза	6,0
Цикорий	5,5	Редис	6,0
Огурцы	5,5	Баклажаны	6,0
Тыква	5,5	Горчица	6,0
Томаты	5,5	Перец	6,0
Бобы	5,5	Репа	6,0
Салат	5,5	Арбуз	6,0
Дыня	5,5	Пастернак	6,5
Сельдерей	6,5	Спаржа	6,5
Шпинат	6,5	Бук	4,0–6,5
Береза	4,0–7,2	Смородина	5,8–6,5
Дуб	4,5–8,0	Яблоня	5,3–6,0
Ель	3,5–7,0	Слива	5,3–6,0
Сосна	3,0–7,5	Вишня	5,3–6,0
Лиственница	4,0–5,5	Малина	4,8–5,7
Земляника	4,8–5,7	Крыжовник	4,8–5,7
Тимофеевка	5,0–6,5	Груша	4,8–5,7

Приложение 2

*Группировка почв по степени кислотности, определяемой
в солевой вытяжке (потенциометрически)*

№ группы	Степень кислотности	pH (KCl)
1	Очень сильнокислые	Менее 4,0
2	Сильнокислые	4,1–4,5
3	Среднекислые	4,6–5,0
4	Слабокислые	5,1–5,5
5	Близкие к нейтральным	5,6–6,0
6	Нейтральные	Более 6,0

Приложение 3

*Гидролитическая кислотность, ммоль в 100 г почвы
(для проб минеральных горизонтов)*

pH суспен- зии	Гидролитическая кислотность, ммоль на 100 г почвы при pH (сотые доли)									
	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,20	14,90	14,50	14,20
6,1	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5	12,20	12,00	11,70	11,50
6,2	11,20	11,10	11,00	10,80	10,50	10,30	10,10	9,84	9,64	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,82
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,32
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,4	3,33	3,25	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,85	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,89	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,46	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,25	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,1	1,08	1,05
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,8	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,3	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
	Менее 0,23									

Приложение 4

*Гидролитическая кислотность, ммоль на 100 г почвы
(для проб торфяных и других органических горизонтов)*

рН суспензии	Гидролитическая кислотность, ммоль на 100 г почвы при рН (сотые доли)									
	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,7	145	142	138	135	132	129	127	124	121	118
6,8	116,0	113,0	110,0	108,0	105,0	103,0	101,0	98,7	96,5	94,4
6,9	92,3	90,2	88,2	86,3	84,4	82,5	80,6	78,8	77,1	75,4
7,0	73,7	72,1	70,5	68,9	67,4	65,9	64,4	63,3	61,6	60,2
7,1	58,8	57,5	56,3	55	53,8	52,6	51,4	50,3	49,2	48,1
7,2	47	45,9	44,9	43,9	42,9	42	41,1	40,2	39,3	38,4
7,3	37,5	35,7	35,9	35,1	34,3	33,5	32,8	32,1	31,3	30,6
7,4	29,9	29,3	28,7	28	27,4	26,8	26,2	25,6	25	24,5
7,5	23,9	23,4	22,9	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20	19,5
7,6	19,1	18,7	18,3	17,9	17,5	17,1	–	–	–	–

Приложение 5

Группировка почв по сумме поглощенных оснований

№ группы	Сумма поглощенных оснований	мг-экв./100 г почвы
1	Очень низкая	Менее 5,0
2	Низкая	5,1–10,0
3	Средняя	10,1–15,0
4	Повышенная	15,1–20,0
5	Высокая	20,1–30,0
6	Очень высокая	Более 30,0

Приложение 6

Группировка почв по степени насыщенности основаниями

№ группы	Степень насыщенности основаниями	%
1	Очень низкая	Менее 30,0
2	Низкая	30,1–50,0
3	Средняя	50,1–70,0
4	Повышенная	70,1–90,0
5	Высокая	Более 90,0

Приложение 7

Группировка почв по содержанию обменных кальция и магния

№ группы	Содержание элементов	Ca	Mg
		мг-экв/100 г почвы	
1	Очень низкое	0–2,5	Менее 0–0,5
2	Низкое	2,6–5,0	0,6–1,0
3	Среднее	5,1–10,0	1,1–2,0
4	Повышенное	10,0–15,0	2,1–3,0
5	Высокое	15,1–20,0	3,1–4,0
6	Очень высокое	Более 20,0	Более 4,0

Приложение 8

Группировка почв по содержанию гидролизуемого азота, определяемого по методам Тюрина-Кононовой, Корнфилда

№ группы	Содержание гидролизуемого азота	По методу	
		Тюрина-Кононовой	Корнфилда
		мг/кг почвы	
1	Очень низкое	Менее 30	Менее 100
2	Низкое	31–40	101–150
3	Среднее	41–50	151–200
4	Повышенное	51–70	Более 200
5	Высокое	71–100	
6	Очень высокое	Более 100	

Приложение 9

Группировка почв по нитрификационной способности,
определяемой по методу Кравкова

№ группы	Нитрификационная способность	NO ₃ мг/кг почвы
1	Очень низкая	Менее 5,0
2	Низкая	5,1–8,0
3	Средняя	8,1–15,0
4	Повышенная	15,1–30,0
5	Высокая	30,1–60,0
6	Очень высокая	Более 60,0

Приложение 10

Группировка почв по содержанию подвижных форм фосфора

Группа почв*	Содержание подвижных форм фосфора	P ₂ O ₅ , мг на 100 г почвы		
		по Кирсанову (в 0,2 н HCl), для дерново-подзолистых и серых лесных почв	по Чирикову (в 0,05 н CH ₃ COOH), для некарбонатных черноземов	по Мачигину (в 1% (NH ₄) ₂ CO ₃), для карбонатных черноземов, каштановых и др.
1	Очень низкое	< 2,5	< 2	< 1
2	Низкое	2,5–5,0	2,0–5,0	1,0–1,5
3	Среднее	5,0–10,0	5,0–10,0	1,5–3,0
4	Повышенное	10,0–15,0	10,0–15,0	3,0–4,5
5	Высокое	15,0–25,0	15,0–20,0	4,5–6,0
6	Очень высокое	>	> 20	> 6,0

* 2 – низкое для зерновых; 3 – низкое для кормовых, корнеплодов и картофеля; 4 – низкое для овощных, citrusовых, винограда.

Группировка почв по содержанию обменного калия

Группа почв*	Содержание обменного калия	K ₂ O, мг на 100 г почвы			
		по Кирсанову	по Масловой	по Чирикову для некарбонатных черноземов	по Мачигину, для карбонатных черноземов, каштановых и др.
		для дерново-подзолистых и серых лесных почв			
1	Очень низкое	< 4	< 5	< 2	< 5
2	Низкое	4–8	5–10	2–4	5–10
3	Среднее	8–12	10–15	4–8	10–20
4	Повышенное	12–17	15–20	8–12	20–30
5	Высокое	17–25	20–30	12–18	30–40
6	Очень высокое	> 25	> 30	> 18	> 40

* 2 – низкое для зерновых; 3 – низкое для кормовых и картофеля; 4 – низкое для овощных, цитрусовых, винограда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова, Л.Н. Лабораторно-практические занятия по почвоведению / Л.Н. Александрова, О.А. Найденова. – Л.: Агропромиздат, 1986. – 295 с.

2. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. – 490 с.

3. Власова, Т.А. Агрохимия: учебное пособие / Т.А. Власова, Н.П. Чекаев, Г.Е. Гришин, Е.Е. Кузина. – Пенза: РИО ПГСХА, 2016. – 171 с.

4. Возбуцкая, А.Е. Химия почв / А.Е. Возбуцкая. – М.: Высшая школа, 1964. – 397 с.

5. Добровольский, В.В. Практикум по географии почв / В.В. Добровольский. – М.: Владос, 2001. – 141 с.

6. Жукова, Т.А. Физико-химические процессы в почвах: учебное пособие / Т.А. Жукова, Т.А. Сусллова; Саратов. гос. агр. ун-т им. Н.И. Вавилова. – Саратов, 2003. – 119 с.

7. Ковда, В.А. Основы учения о почвах / В.А. Ковда. – М.: Наука, 1973. – 448 с.

8. Ковриго, В.П. Почвоведение с основами геологии / В.П. Ковриго, И.С. Кауричев, Л.М. Бурлакова. – М.: Колос, 2000. – 416 с.

9. Кузин, Е.Н. Почвоведение с основами геологии: учебное пособие / Е.Н. Кузин, Н.П. Чекаев, Е.Е. Кузина. – Пенза: РИО ПГСХА, 2011. – 171 с.

10. Муха, В.Д. Агрочвоведение / В.Д. Муха, Н.И. Картамышев, Д.В. Муха. – М.: Колос, 2003. – 528 с.

11. Почвоведение / И.С. Кауричев, Н.П. Панов, Н.Н. Розов и др; под ред. И.С. Кауричева. – М.: Агропромиздат, 1989. – 719 с.

12. Практикум по почвоведению / под ред. И.С. Кауричева. – 4-е изд., перераб. доп. – М.: Агропромиздат, 1986. – 336 с.

13. Синицына, Я.Е. Физико-химические свойства почв: методические указания к лабораторным занятиям / Я.Е. Синицына, Т.Я. Палагина, Т.И. Азова; Саратовский ГАУ. – Саратов, 2004. – 40 с.

14. Фомин, Н.А. Общее почвоведение: учебное пособие / Н.А. Фомин, Н.П. Чекаев, А.Н. Арэфьев, А.Ю. Кузнецов. – Пенза: РИО ПГСХА, 2014. – 219 с.

15. Чекаев, Н.П. Физико-химические свойства почвы: методические указания / Н.П. Чекаев, Е.Н. Кузин. – Пенза: РИО ПГСХА, 2008. – 63 с.

16. Чекаев, Н.П. Физико-химические свойства почв: учебное пособие / Н.П. Чекаев, Е.Н. Кузин, А.Н. Арефьев. – Пенза: РИО ПГСХА, 2008. – 173 с.

17. Ягодин, Б.А. Агрохимия / Б.А. Ягодин, Ю.П. Жуков, В.И. Кобзаренко / Под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Колос, 2002. – 584 с.

Николай Петрович Чекаев
Александр Николаевич Арефьев
Елена Евгеньевна Кузина
Василий Николаевич Эркаев

Физико-химические свойства почв

**Учебное пособие
для студентов, обучающихся по направлению
35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение**

Редактор Н.П. Чекаев
Компьютерный набор Н.П. Чекаева
Корректор Л.А. Артамонова

Подписано в печать.

Бумага ГознакPrint

Усл. печ. л. 13,2

Формат 60×84 1/16

Отпечатано на ризографе

Заказ №

Тираж 50 экз.

РИО ПГСХА

440014, г. Пенза, ул. Ботаническая, 30