

УДК 631.413.42

АГРОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ В ПОЧВЕ

В. И. САВИЧ, Е. В. ТРУБИЦИНА, А. И. КОЛЕСОВ

(Кафедра почвоведения)

В работе доказывается, что для оценки кислотно-основного равновесия почв необходимо определять не только статические параметры, но и кислотно-основные и взаимосвязанные с ними процессы и режимы. При этом кислотно-основное концентрационное поле характеризуется различными интенсивностью, мощностью, конфигурацией, градиентом во времени и пространстве, периодичностью. Оптимальные параметры кислотно-основного состояния у почв (отдельных процессов, режимов) разных компонентов экосистемы различные. Наиболее предпочтительно их оценивать применительно к системе почва – растение. Необходима многовариантность расчета доз извести, что важно для оптимизации уровня pH, коагуляции коллоидов, подвижности элементов питания и токсикантов, биологической и микробиологической активности, соотношения ионов в растворе.

Существующие методы определения форм кислотности почв, к сожалению, являются несовершенными, что приводит к неточному расчету доз мелиорантов, потере плодородия и менее эффективному использованию земель. В настоящее время выделяется значительно больше форм кислотности и щелочности, чем было принято учитывать в агрохимических исследованиях [1, 2]. Для их определения используются сухие "мертвые" образцы, что не дает истинной картины истинной кислотно-основного равновесия в почве. Даже удаление образца из всей массы почвы изменяет его газовый режим, карбонатно-кальциевое равновесие, pH и все связанные

с ними почвенные параметры [6, 10]. Определение кислотности и щелочности проводится в статических условиях, хотя данные параметры очень динамичны, при этом необходимо знать кислотно-основной режим почвы. Указанные параметры определяются в смешанных образцах, несмотря на то, что pH и кислотно-основные свойства существенно различаются на поверхности почвы и внутри структурных отдельностей, в отдельных микрозонах, во всей массе почвы и в прикорневой зоне растений. Кроме того, показатель pH не является аддитивным [5]; для смешанного образца он не соответствует среднеарифметическому значению pH ин-

дивидуальных образцов, составляющих смешанный.

Неточности в определении форм кислотности и щелочности приводят к неправильному расчету доз мелиоранта. В настоящее время при их расчете используют оптимум pH, рекомендуемый для отдельных групп культур, но при этом не учитывается его зависимость от степени гумусированности, гидроморфности [8], гранулометрического состава, содержания подвижных форм Ca, K, NO₃, NH₄, H₂PO₄, Cu, Fe, Mn, Pb, Hg, Zn и т. д. Не учитывается также зависимость оптимума pH от свойств почв, внешних условий, экологических особенностей сельскохозяйственных культур, экологической ситуации. Это касается и сложных взаимосвязей в почве, форм кислотности и щелочности. Принимается допущение, что весь внесенный CaCO₃ растворяется и обменивается на H⁺. Между тем для каждой почвы и конкретных условий существует своя эффективная средневзвешенная константа обмена Ca на H⁺ и кинетика процесса [7, 9]. Приведенные выше материалы свидетельствуют о необходимости углубленной агрономической оценки кислотно-основного равновесия почв.

Известно, что кислотно-основное равновесие в почве в значительной степени определяет плодородие почв, рост и развитие сельскохозяйственных культур. Практически оно влияет на все процессы, происходящие в почве и в системе почва — растение. Для повышения коэффициента полезного действия систем земледелия необходимо знание сущности кислотно-основного равновесия для различных условий и культур, путей создания почв с заданными условиями кислотно-основного равновесия. С нашей точки зрения, следует различать оптимальные условия кислотно-основ-

го равновесия для почв (отдельных свойств, процессов, режимов), растений и других компонентов экологической системы. Более целесообразно оптимизировать кислотно-основное равновесие для экологической системы в целом, при этом значение установленного оптимума будет отличаться от оптимума pH и в более широком спектре от других показателей кислотно-основного равновесия для отдельных видов, групп, сортов растений, конкретных почвенных процессов и т. д. Оптимальные условия кислотно-основного равновесия относительно, поскольку они зависят от сочетания всех свойств почв, внешних условий, экологических особенностей культур.

При оценке кислотно-основного состояния почв следует выделять статические и динамические параметры, процессы и режимы.

Статические параметры оцениваются по факторам емкости, интенсивности, мобильности и буферной емкости [10]. При этом под фактором емкости понимается форма кислотности, фракционный состав кислотно-основных систем. В общепринятом представлении это обменная и гидрוליтическая кислотность, pH зависимая и pH независимая кислотность [2].

Фракционный состав кислотно-основных систем определяет емкость почв в кислотном и щелочном интервалах и может быть оценен для определенных лимитов констант диссоциации кислотных и основных групп ППК. Определение возможно методом потенциометрического титрования, при взаимодействии почв с буферными растворами [6], остаточо-карбонатным методом [2, 3].

Фактор интенсивности характеризует прочность связи ионов H⁺ с твердой фазой почвы и может быть оценен по значению pH, константам

диссоциации кислых и основных групп, обмена, равновесия, осадкообразования, окисления, восстановления, комплексообразования для реакций с участием доноров и акцепторов протонов и электронов, по показателям энергетики изучаемых процессов [9]; ΔH (изменению энтальпии), ΔS (изменению энтропии), ΔG (изменению свободной энергии) в ходе реакции, процесса. В определенной степени этот показатель можно оценивать и по суспензионному эффекту, а также тепловому эффекту протекающих реакций.

Буферная емкость почв в кислотно-основном интервале характеризует способность почв противостоять изменению рН и других показателей кислотно-основного равновесия почв при отчуждении ионов H^+ из системы или добавлении к ней ионов H^+ ; ΔH^+ системы/ ΔH^+ внесено; ΔOH^- системы/ ΔOH^- внесено. При этом необходимо оперировать с H^+ , а не рН, так как изменение последнего показателя от 3 до 4 – это изменение H^+ от 10^{-3} до 10^{-4} моль/л, а от 9 до 10 – это изменение H^+ от 10^{-9} до 10^{-10} моль/л. Показатель буферной емкости достаточно широко используется для оценки изменения ΔpH при внесении $CaCO_3$ в почвы, различающиеся по степени гумусированности, гранулометрическому составу и типу водного режима [4].

Фактор мобильности позволяет оценить изменение рН и других показателей кислотно-основного равновесия в зависимости от концентрации десорбента, ионной силы раствора, заряда, величины катионов и анионов десорбента, сродства к протонам и электронам и т. д. Важное значение имеет оценка зависимости других свойств почв от рН среды.

Данные статистической обработки материалов почвенно-агрохими-

ческих исследований позволяют решить следующие задачи:

1. Оценка зависимости подвижности элементов питания от рН среды, степени гумусированности. При этом определяются: лимиты, до которых следует изменить рН почвы и степень гумусированности, чтобы увеличить подвижность одних элементов питания и не снизить до критического уровня подвижность других; поля и хозяйства, где увеличение рН и степени гумусированности оказывает наибольшее влияние на подвижность элементов питания и более эффективно; выявляются границы проявления скрытого отрицательного действия удобрений и мелиорантов по количеству и доле определенных катионов и анионов в ППК при различных значениях рН, механическом составе, степени гумусированности.

2. Оценка изменения состояния подвижных форм соединений элементов питания при различных значениях рН, степени гумусированности, насыщенности ППК ионами, при этом определяются критические пределы по данным показателям для изучаемых почв.

3. Оценка взаимосвязи гумусированности при различном механическом составе с формами кислотности, соотношением $Ca:Mg:K$, при этом выявляются границы оптимальных уровней кислотности.

4. Определение особенностей взаимосвязей между свойствами почв для полей различного механического состава, разной степени гумусированности, для почв разного генезиса, что позволяет установить для конкретных почв наиболее эффективные способы повышения их плодородия.

5. Оценка на основании анализа существующих в почве взаимосвязей целесообразности существующей системы удобрения и правильности технологии их внесения

(учитывая варьирование свойств почв в пространстве).

На базе полученных данных можно рассчитать буферные свойства почв и дать прогноз необходимых норм удобрений и извести, что позволит в перспективе иметь почвы с заданными свойствами.

Динамические параметры кислотно-основного состояния почв оцениваются по буферности почв в кислотно-основном интервале, кинетике процессов сорбции и десорбции, осадкообразования, комплексообразования с участием кислотно-основных группировок. Фактор кинетики, характеризующий скорость перехода ионов H^+ из твердой фазы в раствор, устанавливается по константам внешнедиффузной, внутридиффузной и химической кинетики (в основном 1-го и 2-го порядка). Буферность почв в кислотно-основном интервале оценивается по изменению рН и других показателей кислотно-основного равновесия в процессе изменения влажности и температуры — $\Delta H^+/\Delta t^\circ$, $\Delta H^+/\Delta W$.

К динамическим параметрам относится и изменение кислотно-основных свойств в зависимости от гидротермических факторов и антропогенного воздействия на процессы почвообразования.

Кислотно-основное состояние почв тесно взаимосвязано с ферментативной и микробиологической активностью, окислительно-восстановительным потенциалом, подвижностью элементов, водным и воздушным режимами. Концентрационные, тепловые, электрические и магнитные поля в почве также тесно связаны между собой. Поэтому для того, чтобы оценить кислотно-основное состояние почв, необходимо располагать данными о взаимосвязанных с ним процессах трансформации фосфатов, соединений железа, марганца, алюминия,

органических соединений и т. д. При этом концентрационное кислотно-основное, как и любое, поле характеризуется интенсивностью, мощностью, конфигурацией, градиентом во времени, в пространстве по вертикали и горизонтали, периодичностью, продолжительностью. В закономерной смене этого поля во времени и пространстве закодирована его информация о почвенных режимах. Понятие режима подразумевает и понятие процессов саморазвития и гистерезиса. С учетом изложенного можно заключить, что оценка кислотно-основного состояния почв только по одному показателю — рН (интенсивному параметру) — крайне недостаточна. Чем более почва насыщена ионами H^+ , тем меньше значение рН, но этот показатель может в большей степени зависеть и от прочности связи H^+ с ППК, констант диссоциации и протонирования. Указанный показатель не позволяет судить о количестве кислых и основных групп с определенной величиной рКа, что в конечном итоге необходимо для расчета норм извести.

Регулирование кислотно-основного состояния проводится для создания почв с заданными свойствами, повышения урожайности сельскохозяйственных культур и качества урожая, оптимизации агрофитоценоза и экосистемы в целом. Для расчета доз мелиорантов прежде всего необходимо знать оптимум рН и других показателей, характеризующих кислотно-основное состояние почв, а также причины возникновения кислотности и щелочности. В качестве оптимального выбирают тот интервал рН, который в наибольшей степени отвечает требованиям основных возделываемых культур в регионе и позволяет создать почвы с заданными оптимальными свойствами. Однако для разных почв этот интервал может быть

различным. Более правильно считать, что оптимизация кислотно-основного равновесия в почве необходима для оптимизации параметров, лимитирующих урожай.

В настоящее время в ряде работ отмечается, что оптимальное значение pH в почве определяется культурой, гранулометрическим составом почв и их гумусированностью [4, 11, 12, 13]. Оптимальное значение pH связано с содержанием бора, поливалентных металлов, магния, фосфатным, калийным и азотным режимами. С нашей точки зрения, схема поиска оптимального значения pH среды для роста и развития сельскохозяйственных культур — это оценка: параметров, обуславливающих оптимум, для факторов, в первую очередь лимитирующих урожай; пределов оптимумов по каждому параметру; ограничивающих факторов, определяющих скрытое отрицательное действие мелиорантов; оптимума с учетом взаимодействия всех свойств почв и системы почва — растение.

В качестве основных параметров система почва — растения, определяющих оптимум pH, следует выделить следующие:

1. Биологические особенности сельскохозяйственной культуры, характеризующиеся плотностью ацидоидов и базоидов на корнях, константой обмена в них H^+ на катионы; влияние H^+ на процессы метаболизма в растениях — эффект протонирования лигандов продуктов метаболизма; эффективные константы устойчивости комплексов поливалентных металлов с продуктами метаболизма с учетом pH среды.

2. Гранулометрический состав почв. При более тяжелом гранулометрическом составе почв можно ожидать более ярко выраженное отрицательное влияние повышенной кислотности на их структуру,

водно-физические свойства и появление токсичных концентраций Fe, Mn, Al, при более легком — скорее проявится несбалансированность отношений Ca:Mg и Ca:K, более вероятно осаждение при нейтральной реакции среды поливалентных катионов.

3. Химический и минералогический состав почв определяет возможность проявления скрытого отрицательного действия известкования, связанного с осаждением ряда ионов, увеличения подвижности поливалентных металлов до высоких, критических концентраций при подкислении среды. Реально учитываемым параметром является содержание в почве подвижных форм соединений этих элементов.

4. Степень гумусированности почв определяет возможность появления при кислой и щелочной реакции среды значительных количеств водорастворимого органического вещества, потери гумуса, инактивации повышенных концентраций поливалентных катионов органическими лигандами, уменьшения отрицательного влияния кислой реакции на структуру и водно-физические свойства почв.

5. Наличие в почве определенных групп микроорганизмов обуславливает вероятность изменения в связи с условиями реакции среды нитрификации и денитрификации, сульфатредукции и железоредукции, а также трансформации органических соединений.

6. Гидротермические условия определяют возможность миграции Ca^{2+} , поступления в почву H^+ , изменения константы обмена Ca^{2+} и H^+ на другие катионы, степень влияния ионов на корневую систему растений. Оптимум pH не может быть однозначным при различных значениях и разном сочетании указанных параметров. Оптимальные параметры кислотно-основного рав-

новесия в почве в основном зависят от величины почвенного показателя, лимитирующего урожай, и наиболее благоприятного значения параметра кислотно-основного равновесия, изменяющего указанный показатель; оптимального значения этого параметра кислотно-основного равновесия. Помимо величины оптимума рН необходимо определить условия, лимитирующие плодородие почвы и урожай сельскохозяйственных культур; параметры кислотно-основного равновесия, обуславливающие оптимизацию состояния системы почва — растение — окружающая среда. Для каждого из этих параметров подбираются максимальные и минимальные их величины, в пределах которых наблюдается удовлетворительное состояние рассматриваемой системы. Почва, растение и окружающая среда обладают определенными буферными свойствами, а вся система с учетом антропогенного воздействия стремится к термодинамическому равновесию. Поэтому изменения свойств почв под воздействием мелиорантов обратимы.

Для каждого уровня интенсификации производства, типа севооборота, сочетания свойств почв существуют свои стабилизационные параметры кислотно-основного равновесия, которые существенно не меняются при использовании умеренных норм удобрений и доз мелиорантов, умеренном отчуждении элементов с урожаем. Увеличение параметров выше уровня стабилизации, как правило, экологически не оправданно, так как в этом случае происходит усиленная миграция вещества в атмосферу и грунтовые воды, в результате нарушается равновесие почвенной системы.

С учетом изложенного расчет доз мелиорантов проводится не только для изменения рН почв, но и для оптимизации факторов, лимитирующих

урожаи в конкретной почве. Это касается оптимизации значения рН; коагуляции коллоидов, улучшения структуры; закрепления гумуса, стабилизации его группового и фракционного состава; оптимизации микробиологической и ферментативной активности; осаждения токсикантов поливалентных катионов; оптимизации подвижности отдельных макро- и микроэлементов в почве; устранения отдельных форм кислотности и щелочности; оптимизации соотношений Ca:K, Ca:H, Ca:(Fe+Mn), Ca:Mg, Ca:Na в почве и растении; снабжения растений Ca^{2+} , участвующего в процессах метаболизма. Очевидно, что расчет доз мелиорантов для данных целей не может быть проведен только на основании данных об обменной и гидролитической кислотности. Необходима многовариантность методик расчета, зависящая от того фактора, который следует оптимизировать, т. е. для конкретных почв наиболее приемлем свой вариант расчета.

В зависимости от причин возникновения кислотности более предпочтительным может быть внесение Са, а другие пути ее регулирования. Подкисление почв в основном вызывается развитием специфической микрофлоры, поступлением кислых продуктов из воздуха и вод с растительным опадом, применением физиологически кислых удобрений, выделением ионов H^+ корневыми системами растений, уменьшением в почвенном растворе ППК ионов Са и других катионов в связи с процессами миграции.

Следует отдавать предпочтение тем путям регулирования кислотности, которые устраняют причину ее появления. При интенсивном развитии молочнокислых и других бактерий в качестве путей оптимизации кислотности могут быть использова-

ны все методы, направленные на их инактивацию. При образовании низкомолекулярных кислот, сопровождающих разложение растительных остатков в условиях анаэробно-зиса, в качестве путей оптимизации кислотности можно использовать усиление аэрации, введение ингибиторов процессов, изменение условий протекания реакций в результате добавки определенных удобрений, изменения химического и биохимического состава растительных остатков, в том числе соотношения C:N.

При поступлении кислых продуктов извне с физиологически кислыми удобрениями перспективна их замена на физиологически щелочные. В случае выпадения кислых дождей прежде всего необходимо устранить источник загрязнения. В качестве приемов регулирования кислотно-основного равновесия могут использоваться: внесение в почву мелиорантов или отходов промышленности и сельскохозяйственного производства, содержащих кислые и щелочные группы; применение физиологически кислых и физиологически щелочных удобрений; увеличение буферной емкости почв в кислотно-основном интервале за счет внесения органических остатков, удобрений, вторичных минералов; изменение аэрации почв путем рыхления, уплотнения; полив минерализованными водами с заданным составом; применение регуляторов окислительно-восстановительного состояния почв; внесение ингибиторов и катализаторов отдельных микробиологических процессов — регулирование деятельности сульфатредукторов, железоокисляющих и железоредуцирующих микроорганизмов, маслянокислых бактерий, нитрификаторов, аммонификаторов и т. д. (создание условий для селективного развития отдельных групп микроор-

ганизмов, их активация и ингибирование); добавление органических удобрений с заданными свойствами; регулирование состояния соединений ионов Ca, Mg в почве вследствие изменения эффективной растворимости их осадков, эффективных констант ионного обмена; регулирование состояния соотношений ионов Ca, Mg в растениях, в том числе за счет внекорневой подкормки; оптимизация структуры почвы за счет внесения структурообразователей, посева многолетних трав; устранение токсичных продуктов в результате их вымывания, осаждения, связывания в комплексы. Частично эти вопросы рассматриваются и в работах [3, 4, 7, 8, 11].

Расчет норм извести проводится для оптимизации факторов, лимитирующих урожай. При этом наиболее оптимальным является постановка модельных опытов. В экспрессном варианте расчета может проводиться титрование почв. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при одновременном установлении параметров плодородия. При определении нормы извести на основании физико-химических расчетов оценивается эффективная растворимость извести, необходимое значение pH для осаждения токсикантов, эффективная константа обмена ионов Ca^{2+} из раствора на ионы H^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ из ППК, необходимая доля Ca в ППК.

Нами изучались различные типы почв, характеризующиеся широким спектром фракционного состава кислотно-основных систем. В качестве объекта углубленных исследований были выбраны дерново-подзолистые почвы Московской области. После теоретической разработки вопроса проводились полевые и лабораторные исследования. В полевых условиях определены pH почв, содержание подвижных катионов и анионов (методом химической

автографии на основе электролиза и ионитовых мембран) в почвенном растворе, на отдельных гранях и внутри структурных отдельных. Оценено изменение рН и содержание подвижных соединений ионов в почве на разном расстоянии от зоны внесения CaCO_3 . В лабораторных условиях проанализированы химические автограммы, рН, pNO_3 , рСа определены потенциометрически, содержание К — на пламенном фотометре, Са, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn — на атомном абсорбционном спектрофотометре. Проведено потенциометрическое титрование суспензии почв 0,1 н. растворами HCl и NaOH с одновременным определением в равновесном растворе концентрации катионов Са, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn. Ниже представлены экспериментальные данные, которые служат иллюстрацией высказанных положений.

При анализе большого статистического материала по связи $\text{pH}_{\text{сол}}$ с агрохимическими свойствами почв Московской области выявлено следующее: 1) нейтрализация кислотности до $\text{pH}_{\text{сол}}$ более 7,0 в ряде случаев обуславливает уменьшение подвижности поливалентных катионов Cu, Mn, Zn, Ni и недостаток их для роста и развития сельскохозяйственных культур; 2) внесение извести может привести к неблагоприятному соотношению Са:К и уменьшению доступности К для растений; 3) нейтрализация кислотности отдельных почв неоднозначно сказывается на подвижности фосфатов. Значение соотношения $\Delta\text{P}_2\text{O}_5:\Delta\text{pH}_{\text{сол}}$ значительно колеблется; для улучшения фосфатного режима наиболее перспективно вносить известь там, где значение этого соотношения максимально; 4) в отдельных случаях при $\text{pH}_{\text{вод}}$ более 8,0 ухудшаются структура почв и

их гумусовое состояние. Так, исследование влияния содержания подвижного калия и уровня рН среды на степень гумусированности почв совхоза "Путь Ленина" показало, что при увеличении содержания подвижного калия (K_2O) от 10–150 до 300 мг на 1 кг почвы и более и одновременном изменении рН от 5,4 до 6,0 содержание гумуса в почвах снижалось от 2,0 до 1,6 %. При изучении влияния рН среды на содержание подвижных фосфатов была установлена неоднозначность соотношения $\Delta\text{P}_2\text{O}_5:\Delta\text{pH}_{\text{сол}}$ в разных интервалах рН и гумусированности для почв отдельных хозяйств. Значение этого показателя колебалось от 620 до –260, т. е. в отдельных хозяйствах и на отдельных полях повышение $\text{pH}_{\text{сол}}$ даже до 6,5 сопровождалось уменьшением содержания подвижных фосфатов. Довольно часто увеличение рН среды более 6,0–6,5 приводило к уменьшению подвижности ионов Fe, Mn, Cu, Ni, Zn. Например, в совхозе "Прогресс" при изменении $\text{pH}_{\text{сол}}$ от 4 до 6 и более соответственно изменялось содержание Са от 2,2 до 4,6 и далее до 5,8 мг·экв/100 г, Mg — от 0,8 до 1,5 и далее до 1,1 мг·экв/100 г, Cu — от 2,5 до 3,0 и далее до 2,5 мг/кг; Zn — от 5,3 до 1,1 и далее до 1,1 мг/кг.

В то же время в почвах таежно-лесной зоны увеличение показателя рН до нейтральных значений чаще приводило к повышению содержания обменных Са и Mg, подвижных фосфатов, гумуса, емкости поглощения, улучшению оструктуренности, при этом оптимизировались азотный и калийный режимы и, как следствие увеличения гумусированности, повысилась подвижность микроэлементов. Очевидно, следует добиваться таких значений рН, при которых оптимальными бу-

дут почвенные процессы и режимы, а в частном случае добиваться доступности или в первом уровне приближения подвижности элементов питания.

Полезную информацию о кислотно-основных свойствах почв дают результаты потенциометрического титрования почвенных суспензий 0,1 н. растворами HCl и NaOH. На основании полученных данных можно оценить буферные свойства почв в кислотном и щелочном интервалах, предвидеть вероятность изменения pH среды при внесении физиологически кислых и физиологически щелочных удобрений. Построение графиков титрования в координатах $\Delta pH/\Delta$ мл титранта дает возможность определить значение pH, соответствующие $\lg K_a$ констант диссоциации оттитровываемых функциональных групп почвенного поглощающего комплекса. $pK_a = \frac{1}{2} pH$ в точках эквивалентности. Построение графиков титрования в координатах $Eh = f(pH)$ позволяет установить значения $pK_a > 7$. При данной системе построения графиков $pK_a = pH$ в точках эквивалентности. Следует отметить, что зависимость $Eh = f(pH)$ является для почв характеристической и указывает на связь кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояний почв. Исходя из данных титрования, можно рассчитать (в мг·эquiv) количество титранта, необходимое для оттитровки в данной почве функциональных групп с определенными интервалами pK_a , т. е. определить фракционный состав кислотно-основных систем почв. В дерново-подзолистых почвах буферная емкость в кислотно-щелочном интервале значительно меньше, чем у чернозема, что соответствует более тяжелому гранулометрическо-

му составу и большей степени гумусированности последнего.

Буферная емкость в изучаемом интервале в значительной степени определяется емкостью поглощения почв, которая для исследуемых дерново-подзолистых почв равна 15–20 мг·эquiv/100 г, а для чернозема – 50–60 мг·эquiv/100 г. В то же время буферная емкость зависит от фракционного состава кислотно-основных систем почв. В кислой среде реагируют карбоксильные группировки, в щелочной – дополнительно спиртовые и фенольные, OH^- минеральной части почвы. Кроме того, в кислой среде происходит протонирование комплексных соединений, в щелочной – образуются гидроксилкомплексы поливалентных металлов. Подкисление среды приводит к переходу ацидов в базиды и как следствие – к уменьшению отрицательного заряда почв и их емкости поглощения по отношению к катионам. Одновременное и взаимообусловленное протекание этих процессов в почвах обуславливает наличие сложных взаимосвязей между уровнем pH и количеством внесенных в систему ионов H^+ и OH^- . С практической точки зрения важно знать, насколько изменяется значение pH почв и связанные с ним показатели при внесении в почву ионов H^+ , OH^- с удобрениями, мелиорантами, кислыми дождями и т. д. и насколько при этом уменьшается емкость кислых и основных группировок в почве или ухудшается фракционный состав кислотно-основных систем. Для получения ответа на эти вопросы необходимо оценить величину ΔH^+ в растворе (в почве): $\Delta H^+(OH)^-$, внесенных в почву, но не ΔpH .

Определение буферной емкости почв в кислотном и щелочном интервалах по плечу буферности или площади буферности перспективно

только при приведении графиков к стандартному масштабу (1 см = 1 мг·экв; 1 см = 1 ед. рН) или при пересчете указанных величин на стандартный масштаб. Судя по полученным данным, в дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах для доведения значения рН до 4 потребуется $\approx 0,1$ мг·экв H^+ на 100 г. Такая величина может наблюдаться при большой норме $(NH_4)_2SO_4$. Для чернозема, судя по полученным данным, допустимая норма $(NH_4)_2SO_4$ может быть в 2 раза больше, чем для дерново-подзолистой почвы. Однако теоретически, т. е. по расчетам с использованием графиков, допустимые нормы $(NH_4)_2SO_4$, обеспечивающие достижение критического значения рН почвы (4,0–4,5), получаются ниже необходимых в полевых условиях. Различия обусловлены прежде всего меньшим временем взаимодействия почвы и раствора в процессе потенциометрического титрования.

Как и следует из теоретических положений, при увеличении рН значение Eh уменьшается. Величина Eh характеристична для отдельных почв и различается в зависимости от интервалов данного показателя и рН. Значение Eh меняется при насыщении почв различными катионами. В табл. 1 в качестве примера приведены данные о фракционном составе кислотно-основных систем почв, полученные с использованием метода потенциометрического титрования.

Значения Eh в различных интервалах рН неодинаковые (табл. 1). Отмечается лишь тенденция к уменьшению данного показателя от области рН = 3 ÷ 4 до области рН = 10, что соответствует теоретическим представлениям. Для целей сельскохозяйственного производства следует вычислять рассматриваемый показатель для тех ин-

тервалов рН, которые могут возникнуть в конкретной почве при известковании, применении физиологически кислых удобрений. Изменение рН, как правило, сопровождается и изменением Eh.

Т а б л и ц а 1
Буферность почв (мг·экв на 100 г для изменения рН на 1 ед.) и соотношение $\Delta Eh/\Delta pH$ в кислом и щелочном интервалах

Почва	Интервал рН			
	3–10	3–4	4–6,5	6,5–10
<i>Буферность почв</i>				
Чернозем	4,9	13,0	4,0	3,1
Дерново-подзолистая	1,8	4,0	1,6	1,6
$\Delta Eh/\Delta pH$				
Чернозем	46	60	24	57
Дерново-подзолистая	46	70	24	50

Как указывалось ранее, соотношение $\Delta Eh/\Delta pH$ изменяется в различных интервалах рН и Eh (табл. 1). Этот показатель может служить ориентиром для прогноза изменения Eh почв при изменении рН. Важное практическое значение имеет оценка изменения подвижности поливалентных катионов в зависимости от рН среды. При низких значениях рН происходят десорбция поливалентных катионов из ППК в обмен на ион H^+ и растворение осадков поливалентных металлов. В щелочном интервале рН подвижность поливалентных металлов уменьшается в связи с образованием гидроокисей типа $Fe(OH)_3$ и возрастает в связи с образованием гидроксикомплексов типа $Fe(OH)_4^-$,

Т а б л и ц а 2

Изменение подвижности поливалентных катионов в дерново-подзолистых почвах при добавлении к ним NaOH ($X \pm m$, мг/л; водная вытяжка; $n = 12 \div 41$)

Вариант обработки	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb
Контроль	0,09±0,01	0,20±0,04	1,62±0,79	0,14±0,06	0
2 мл NaOH	0,10±0,01	4,29±4,08	0,58±0,22	0,10±0,02	0
10 мл NaOH	0,30±0,07	12,4±10,9	0,25±0,02	0,19±0,09	0,04±0,03

$Fe(OH)_2^-$ и т. д. Это было подтверждено при анализе результатов проведенных нами экспериментов по потенциметрическому титрованию почв 0,1 н. HCl и 0,1 н. NaOH с одновременным определением содержания водорастворимых катионов. Аналогичную информацию можно получить и при добавлении к почве NaOH и CaCO₃ с последующим определением содержания водорастворимых и подвижных соединений катионов. Данные табл. 2 подтверждают высказанные положения.

При добавлении к почве NaOH подвижность Mn и Zn уменьшается, а Cu и Fe возрастает (табл. 2), что, очевидно, связано с образованием гидроксикомплексов при щелочных значениях pH [1]. Величина pH почв определяет содержание не только водорастворимых, но и подвижных соединений катионов. Так, при добавлении к дерново-подзолистой почве CaCO₃ соответствие pH _{вод} содержанию обменного Zn в вытяжке 1 н. CH₃COONH₄ было следующим: pH = 4,5 ± 0,1, Zn = 1,3 ± 0,1 мг/кг; pH = 6,5 ± 0,2, Zn = 0,5 ± 0,05; pH = 7,0 ± 0,1, Zn = 0,3 ± 0,05 мг/кг. В полевых условиях наряду с указанными процессами происходят микробиологические процессы. На характер рассматриваемых процессов влияют газовый режим почв, различия их свойств по мезо- и микрозонам, пе-

дам и кутанам.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что продукты кислотной природы в почве могут быть заряжены положительно и отрицательно. Их разделение возможно методом химической автографии на основе электролиза. По ориентировочной оценке содержание этих продуктов в дерново-подзолистых почвах составляет 2 мг·экв/100 г. У положительно заряженных соединений содержание ионов H⁺ в основном несколько больше, а значения pH более низкие, нежели у отрицательно заряженных. Значения pH и содержание водорастворимых соединений катионов меняются во внешних и внутренних слоях структурных отдельностей.

Различия в химическом составе внешних и внутренних слоев структурных отдельностей должны учитываться при оценке кислотно-основного равновесия. В природных условиях удобрения и растения контактируют прежде всего с внешней, а не с внутренней частью структурных отдельностей. В табл. 3 приведены данные, полученные нами для дерново-подзолистых почв учхоза "Михайловское".

В хорошо окультуренной почве по сравнению со слабоокультуренной внешняя часть структурных отдельностей более богата ионами Ca, Mg и K (табл. 3). Соотношение водорастворимых Ca:Fe во внешней

Содержание водорастворимых соединений катионов (мг/л) и pH в различных слоях структурных отдельностей (гор. В) дерново-подзолистой почвы

Части структурных отдельностей	Слабоокультуренная почва				Хорошо окультуренная почва			
	pH	Ca	Mg	K	pH	Ca	Mg	K
Внешняя	5,4	2,6	3,2	1,1	5,4	7,6	8,6	1,2
Внутренняя	5,3	3,5	4,2	0,7	5,5	3,9	3,9	0,9

и внутренней частях слабоокультуренной почвы равно 3,8 и 6,7, а в хорошо окультуренной — 10,3 и 6,9.

Изменение кислотно-основного равновесия приводит не только к появлению иных свойств почв, но и к изменению обеспеченности растений Ca. В ряде случаев может наблюдаться недостаток этого элемента, обусловленный как слабой подвижностью его в почве, так и неблагоприятными соотношениями Ca:K, Ca:Fe и Ca:N. При избытке Ca в почвенном растворе поступление в растения ионов K, Fe, Mn, Cu, Ni и Zn может ингибироваться как в связи со щелочной реакцией среды и выпадением поливалентных катионов в осадок гидроокисей, так и вследствие неблагоприятных соотношений Ca и этих элементов. Для выяснения указанных процессов необходим анализ системы почва — растение. В частности, следует проводить сравнительную оценку посевов, находящихся в хорошем и плохом состоянии; оценивать индивидуальные пробы, а не смешанные образцы; изучать в комплексе состояние прикорневой зоны почвы, корней, стеблей, листьев; исследовать "живые" почвы и растения, а не высушенные образцы; определять состояние наиболее подвижных соединений ионов в почве и растениях, а также состояние ионов, свя-

занных и не связанных в процессы метаболизма.

Для получения необходимой информации перспективно использовать систему методов химической автографии на основе электролиза и ионитовых мембран, систему ионоселективных электродов.

Исследования, проводимые на дерново-подзолистых почвах совхоза "Восход" Московской области, показали (табл. 4), что плохое состояние растений обусловлено нарушением соотношения Ca:Fe. Под посевами трав, находящихся в плохом состоянии, в почвенном растворе содержится меньше Ca и Mg и больше Fe и Mn. Таким образом, плохое развитие трав обусловлено избытком подвижных форм Fe и Mn, что, очевидно, связано с развитием на этих участках анаэробных условий и их переувлажнением. Под плохими посевами кукурузы в почвенном растворе также содержится несколько меньше Ca и Mg и относительно больше Fe и Mn. Соотношение $(Ca+Mg):(Fe+Mn)$ в почвенном растворе под посевами в плохом состоянии уже. В то же время следует отметить, что избыток Ca для растений вреден. Так, на одном из полей кукурузы (очень интенсивно удобренном) в совхозе "Восход" наблюдалось увеличение количества Ca и Mg под посевами в

Т а б л и ц а 4

Содержание подвижных соединений катионов в системе почва – растение на участках с плохим и хорошим состоянием растений ($n = 5 \div 33$)

Состояние растений	рН вод	Ен, мВ (по ХСЭ)	Обменные катионы, мг экв/100 г		Почвенный раствор, мг/л			
			Ca	Mg	Ca	Mg	Fe	Mn
<i>Травы</i>								
Плохое	7,0 ±0,3	119,0 ±9,8	10,1 ±1,0	2,0 ±0,5	26,9 ±3,1	4,9 ±0,5	5,3 ±2,3	0,1 ±0,1
Хорошее	7,6 ±0,1	140,0 ±0,0	10,1 ±0,0	1,9 ±0,0	37,0 ±5,7	7,5 ±0,8	0,5 ±0,3	0
<i>Кукуруза</i>								
Плохое	7,6 ±0,0	150,0 ±2,5	9,8 ±0,3	2,2 ±0,0	32,1 ±4,1	7,8 ±0,7	0,8 ±0,2	0,02
Хорошее	7,6 ±0,0	149,0 ±3,6	9,9 ±0,3	2,1 ±0,1	36,7 ±7,3	8,6 ±1,2	0,7 ±0,1	0

плохом состоянии. Концентрация Ca, Mg и Fe в почве под посевами в плохом и хорошем состоянии составляла соответственно 99,1±26,7, 51,1±9,5, 0,2±0,1 и 69,3±22,1, 35,2±6,4, 0,6±0,3. Неблагоприятные соотношение и концентрация ионов в почве приводят также к наруше-

нию транспорта ионов из корней в стебли и из стеблей в листья. Это иллюстрируют данные табл. 5, полученные для подвижных соединений ионов, вытесняемых из почв и растений методом химической автографии.

При избыточном удобрении почвы

Т а б л и ц а 5

Соотношение концентрации ионов в почве и отдельных органах растений в посевах кукурузы

Показатель	Состояние посевов	
	плохое	хорошее
Ca : Fe:		
в почве	1357,6±474,6	848±284,7
в корнях	60,4±14,0	39,4±7,5
в стеблях	82,5	139,9
Отношение концентраций:		
Ca в корнях к Ca в почве	0,66±0,11	1,16±0,37
Ca в корнях к Ca в стеблях	2,43	1,86

(на участках с плохим состоянием посевов) Са, Mg и Fe легче поступали из почвы в корни и труднее из корней в листья, нежели на участках с хорошим состоянием посевов, причем Са поступал в стебли и листья хуже, чем Fe (табл. 5).

Таким образом, с нашей точки зрения, перспективно проводить оценку кислотно-основного состояния не только для почв, но и для системы почва – растение.

Выводы

1. Кислотно-основное равновесие почв характеризуется статическими параметрами (рН среды, фракционный состав кислотно-основных систем, буферная емкость в кислотно-основном интервале, прочность связи ионов H^+ и OH^- с твердой фазой почвы, взаимосвязь рН и других параметров плодородия) и динамическими параметрами (буферность, гистерезис, константы сорбции и десорбции H^+ и OH^- ; процессы кислотно-основных и взаимосвязанных с ними превращений; кислотно-основный режим, включающий дополнительно закономерное изменение кислотно-основных параметров во времени и пространстве).

2. Оптимальные параметры кислотно-основного состояния для почв (отдельных процессов, режимов) и других компонентов экосистемы различны. Они определяются сочетанием свойств почв, экологическими особенностями сельскохозяйственных культур и должны оцениваться для системы почва – растение.

3. Регулирование кислотно-основного равновесия в почве необходимо для оптимизации параметров, лимитирующих урожай, и должно быть направлено на устранение причин, а не следствия.

Необходима многовариантность расчета доз извести, что важно для оптимизации рН, коагуляции коллоидов, оптимизации подвижности элементов питания и токсикантов, биологической активности и жизнедеятельности отдельных групп микроорганизмов, соотношений Са:К, Са:Mg и Са:Fe, снабжения растений Са. Для каждой конкретной почвы предпочтительнее свой вариант расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова А. М., Крупский Н. К., Дараган Ю. В. О природе почвенной кислотности. – Почвоведение, 1983, № 3, с. 34–43. – 2. Амелянчик О. А., Воробьева А. А. Показатели и методы оценки почвенной кислотности и потребности почв в извести. – Агрохимия, 1991, № 2, с. 123–125. – 3. Дараган Ю. В., Александрова А. М., Приходько Е. Д. Определение доз извести в зависимости от источника кислотности почв. – Химия в сельск. хоз-ве, 1982, № 7, с. 5–10. – 4. Кулаковская Т. Н., Бойдевич И. М., Ярошевич М. Н. и др. Методы определения оптимальных параметров агрохимических свойств, отражающих разную степень окультуренности и продуктивности почв. – В кн.: Теорет. основы и методы определения оптимальных параметров свойств почв. М.: Почв. ин-т им. В. В. Докучаева, 1980, с. 5–15. – 5. Николаевская Е. Л. Усреднение значений рН в почвенных образцах. – Биол. науки, 1990, № 7, с. 147–152. – 6. Орлов Д. С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1985. – 7. Панов Н. П., Савич В. И. Теоретические аспекты известкования и гипсования почв. – Вестник с.-х. науки, 1981, № 7, с. 19–25. – 8. Савич В. И., Трубицина Е. В., Демича Н. П., Кузовлева Е. Г. Взаимодействие подзолистых почв разной степени гидроморфности с

известью. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 6, с. 76–85. — 9. *Савич В. И.* Термодинамика трансформации соединений ионов в почвах. — В сб. ВИНТИ, т. 5: Почвоведение и агрохимия, 1986, с. 5–83. — 10. *Савич В. И.* Расчеты равновесий при взаимодействии удобрений и мелиорантов с почвой. М.: ТСХА, 1987. — 11. *Семенов В. А., Березовский В. А., Драгунов О. А., Леонтьев О. А.* Оптимальные параметры свойств почв для возделывания культурных растений. — В кн.: Теоретические основы и методы определения

оптимальных параметров почв. М.: Почв. ин-т им. В. В. Докучаева, 1980, с. 51–62. — 12. *Станутис Ю. С.* Влияние извести на агрохимические свойства и оптимальную реакцию (рН) почв западной зоны Литвы при возделывании ячменя, клевера красного и яровой пшеницы. — Автореф. канд. дис. Каунас, 1975. — 13. *Lopez de Rojas Isaura.* — *Agron trop (Venez)*, 1981, vol. 31, N 1–6, p. 37–67.

Статья поступила 1 марта 1993 г.

SUMMARY

It is being proved in the paper that to estimate acid-basic soil balance it is necessary to determine not only static parameters, but also acid-basic ones and connected with them processes and regimes. Acid-basic concentration field shows different intensity, power, configuration, gradient in time and space, periodicity. Optimum parameters of acid-basic condition in soils (certain processes, regimes) of different ecosystemic components are different. It is most preferably to estimate them with reference to the soil-plant system. There should be many variants for calculating lime doses, which is important for optimization of pH level, coagulation of colloids, mobility of nutrient elements and toxicants, biological and microbiological activity in ion relationship in the solution.