

УДК 631.41

## ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ НА ОСНОВЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОРБАТОВ С ПОЧВОЙ

В.И. САВИЧ, ХУСЕЙН ХАЛЕД АХМЕД, Х.А. АМЕРГУЖИН, И.М. САДУАКАСОВ

(Кафедра почвоведения)

**В работе предлагается методика оценки сорбционных свойств почв по тепловым эффектам реакций взаимодействия сорбатов с почвой. Считается, что тепловой эффект реакций пропорционален химическому средству почвы к сорбату. Предложены методики определения тепловых эффектов реакций взаимодействия удобрений и мелнорантов с почвой с использованием тепловизора, термондикаторных пленок, медьконстантановой термопары.**

Сорбционные свойства почв являются одним из важных показателей, определяющих плодородие почв, урожай сельскохозяйственных культур, состояние экологической системы. В работе предложены экспрессные методы определения сорбционных свойств почв на основе тепловых эффектов взаимодействия сорбатов с почвой.

Объектами исследования были чернозем южный легкосуглинистый солонцеватый (Р-1, горизонты А<sub>п</sub>, АВ, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>); чернозем южный тяжелосуглинистый солонцеватый (Р-3, горизонты А<sub>п</sub>, АВ, В<sub>1</sub>); чернозем южный тяжелосуглинистый солонцеватый (Р-4, горизонты А<sub>п</sub>, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>); солонец среднесуглинистый мелнорированный СаSO<sub>4</sub> из расчета 8 т/га (горизон-

ты А<sub>п</sub> и В); солонец среднесуглинистый мелнорированный СаSO<sub>4</sub> 8 т/га (плантажированный горизонт А<sub>п</sub>); песчаная аридная бурая почва (горизонты А, В, С); аллювиально-глеевая тяжелосуглинистая почва — вертисоль — из различных регионов (горизонты А, В, С); бурая карбонатная аридная почва (горизонты А, В); дерново-подзолистая среднесуглинистая почва [6].

Считается, что тепловой эффект реакций сорбата с почвой пропорционален химическому средству почвы к этому сорбату и степени насыщенности им почвенного поглощающего комплекса [1, 4]. Методики оценки этих тепловых эффектов приводятся ниже.

Проводилось определение тепловых эффектов реакций взаимо-

действия воды, удобрений и мелиорантов с почвой, оцениваемых с использованием тепловизора, термоиндикаторных пленок и медьконстантановой термопары.

1. При оценке теплового эффекта реакций с использованием термоиндикаторных пленок нами применялись пленки ПТ-2, ПТТ-1, ПТ-1 Харьковского завода, которые выпускаются для различных интервалов температур — от 36 до 16° С. В данном опыте использовалась термопленка ПТ-1 от 18 до 21° С. При этом синий цвет соответствовал 21°, зеленый — 20°, желтый — 19°, коричневый — 18° С. Условия определения теплового эффекта реакции зависят от вида и концентрации сорбата, а также сорбционных свойств почв по отношению к нему.

Так, при оценке теплового эффекта взаимодействия почв с гидроксидом аммония для установления степени окисленности почв оптимальным оказался вариант с 5 г почвы, 0,1 г гидроксидом аммония и 1 мл воды; время реакции — 1 мин.

При оценке теплового эффекта взаимодействия почв с  $\text{KН}_2\text{PO}_4$  навеску 5 г сухой почвы, просеянной через сито 0,25 мм, распределяли тонким слоем на стекле. Затем в середину образца вводили 5 мл воды и 0,1 г  $\text{KН}_2\text{PO}_4$ . Термоиндикаторную пленку плотно прикладывали и прижимали к образцу. Через 1 мин на цветную фотопленку фиксировался тепловой эффект реакции, проявляющийся в появлении на термопленке коричневых, желтых и зеленых окружностей разного диаметра.

Появление в центре образца коричневого пятна соответствует большему тепловому эффекту реакции; желтого и зеленого — меньшему. При этом форма пятна пропорциональна равномерности распространения теплового эффекта в почве от зоны внесения, диаметр окружности или площадь пятна определенного цвета соответствуют как значению теплового эффекта реакции, так и скорости распространения реакции взаимодействия с почвой в пространстве.

Для оценки теплового эффекта реакции взаимодействия сорбатов с почвой нами рекомендуются определение следующих параметров: цвета термоиндикаторной пленки на разном расстоянии от зоны внесения сорбата; площади пятен определенного цвета; соотношения площади пятен (или диаметра окружности) различного цвета. Для исследования необходимо подбирать термоиндикаторную пленку с интервалом температур, соответствующим температуре окружающего пространства и ожидаемому тепловому эффекту. Для этого мы использовали 2 методических подхода: 1) выбор термоиндикаторной пленки из широкого спектра имеющихся с различным измеряемым температурным интервалом; 2) проведение опыта в контролируемых термостатируемых условиях: в самом упрощенном варианте при нагревании почвы до заданной температуры. В полевых условиях термоиндикаторные пленки используются для анализа тепловых эффектов взаимодействия сорбатов с почвами ненарушенного сложения.

2. При оценке теплового эффекта взаимодействия удобрений и мелiorантов с почвой и изучении волнового распространения температурного поля с помощью тепловизора использовалась тепловизионная установка АГА-780 фирмы АGЕМА (Швеция). Оценивали теплоту смачивания почв при взаимодействии с дистиллированной водой (стандарт) и тепловые эффекты взаимодействия почв с сорбатами. В 100 г почвы, помещенной на дно чашки Петри, в центр образца вносили 30 г сорбата, а затем 20 мл воды. Течения реакции регистрировали по выделению инфракрасного излучения тепловизором АGЕМА на магнитную ленту с последующей расшифровкой изотермических зон и фотографировали через определенные промежутки времени. В большинстве проведенных опытов сразу после увлажнения в течение 15—30 с отмечено резкое изменение температуры, затем плато — 3—5 с и дальнейшее уменьшение изменения температуры. Оба указанных метода дают возможность оценить не только тепловой эффект реакции, но и его распространение в пространстве почвы и изменение во времени.

3. Достаточно точная оценка теплового эффекта реакций взаимодействия сорбатов, в частности воды с почвой, возможна с использованием калориметра Андрианова и термометров Бекмана [3]. Нами разработана более удобная методика анализа с использованием медьконстантановой термопары, улавливающей тепловой эффект почвы с сорбатом в термостатируемой емкости, в данном

случае в кружке-термосе. В последнюю помещали фарфоровый бюкс, в который через крышку кружки вводится термопара и стеклянная трубка для приливания воды или сорбата. В качестве индикатора используется микровольтметр [2, 6].

Достаточно хорошие результаты показал портативный прибор Digigal Multimeter с чувствительностью 100 мВ. Для калибровки прибора на нем определялся тепловой эффект известных реакций, параметры которых имеются в справочной литературе. В нашей работе был использован тепловой эффект реакции  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$  при значении  $\Delta H = 13,7$  ккал/моль [4]. Удобно также применять термометр на основе термопар с цифровой индикацией с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$ .

Информативность показателей по тепловым эффектам взаимодействия воды, удобрений и мелiorантов с почвой обусловлена: величиной теплового эффекта реакции ( $Q$ ), изменением теплового эффекта реакции в течение определенного времени взаимодействия ( $Q/t$ ), распределением теплового эффекта в пространстве от зоны внесения сорбата, скоростью распространения теплового эффекта в пространстве от зоны внесения сорбата. Для почв естественного сложения эти величины являются характеристическими для распространения сорбата в глубину почвенного профиля и по горизонтали. Характерными для определенных почв являются значения указанных показателей при внесении разных концентраций сорбата, так как в данном случае во взаимодействие вступа-

ют различные сорбционные места почвенного поглощающего комплекса. Это дает возможность прогнозировать тепловые эффекты взаимодействия почв с различными дозами удобрений и мелiorантов.

Если при изучении реакции количество сорбата, приливаемого к почве, меньше емкости ее поглощения, то значение теплового эффекта зависит от степени заполнения емкости поглощения сорбатом.

*Оценка теплового эффекта с использованием термодинамических пленок*

В I серии опытов оценивался тепловой эффект реакций взаимодействия 5 г почв с 5 мл 0,1 н. раствора  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ . Измерения проводили через 1 с, 1 и 5 мин. Во II серии определялся тепловой эффект взаимодействия 10 г почв с 10 мл насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$ ; измерения начинали через 30 с, 1 и 5 мин (время измерения теплового эффекта зависит от кинетики процесса).

Как видно из табл. 1, наибольшим тепловым эффектом характеризуется взаимодействие  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  с почвами более тяжелого гранулометрического состава. Это идентифицируется коричневым цветом пленки в зоне внесения сорбата и общим диаметром пятна изменения ее цвета. В то же время отношение толщины окружностей пятен различного цвета дает дополнительную информацию о диффузии сорбата в почве от зоны внесения. Так, горизонт  $\text{B}_2$  чернозема отличается значительным изменением температуры в зоне внесения сорбата, но

небольшим распространением теплового эффекта от зоны внесения. Для горизонта  $\text{B}_1$  этой почвы характерен небольшой тепловой эффект в зоне внесения сорбата, но значительное распространение теплового эффекта.

*Оценка тепловых эффектов с использованием тепловизора*

Изображение тепловых эффектов взаимодействия почв с сорбатами, полученное с использованием тепловизора, позволяет получить более точную количественную оценку как тепловых эффектов взаимодействия почв с сорбатами, так и диффузии сорбатов в почве. На рис. 1 приведен пример такого изображения. С нашей точки зрения, применение данной методики возможно как для количественной оценки взаимодействия различных сорбатов с почвами, так и для оценки степени насыщенности почв этими сорбатами.

*Оценка тепловых эффектов с использованием термометра*

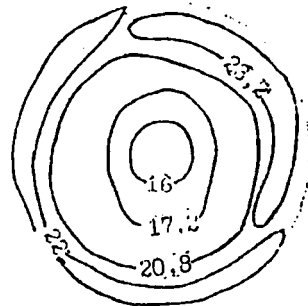
Для количественных расчетов средства почв к определенным сорбатам перспективна оценка тепловых эффектов с использованием медьконстантановой термопары.

Из табл. 2, где приведены данные о тепловых эффектах взаимодействия разных почв с  $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , видно, что изучаемые почвы различаются по данному показателю. Значения теплового эффекта характеризуют степень химического средства почв к сорбату и степень насыщенности почв этим сорбатом. Полученные нами зна-

Таблица 1

Тепловой эффект реакций почв с  $\text{KNO}_3$ , идентифицируемый по изменению цвета термондикаторной пленки

Почва, горизонт	Окраска и диаметр пятна в зоне внесения сорбата, см	Диаметр пятна изменения цвета термондикаторной пленки, см	Соотношение толщины окружностей	
			коричневого и желтого цвета	желтого и зеленого цвета
Чернозем легко-суглинистый:				
Ап	Коричневый, 0,7	3,7	0,5	0,9
АВ	Желтый, 1,0	3,2	0,0	0,4
В <sub>1</sub>	Желтый, 2,5	4,9	0,0	1,0
В <sub>2</sub>	Коричневый, 0,4	2,5	0,6	0,5
Чернозем тяжело-суглинистый,				
Ап	Коричневый, 1,0	5,2	0,7	0,8
Бурая песчаная,				
Ап	Желтый 1,2	3,2	0,0	0,6
Аридная бурая карбонатная,				
Ап	Желтый, 1,8	3,8	0,0	0,9
Аллювиально-глеевая:				
Р-1 Ап	Коричневый, 1,2	5,7	0,6	0,8
Р-2 Ап	» 0,8	5,1	0,6	0,9
Р-3 Ап	» 1,0	5,5	0,5	0,8



Волновое распространение теплового поля в дерново-подзолистой почве при внесении  $\text{KNO}_3$  в центр образца.

чения теплового эффекта близки к указанным в литературе. Так, тепловой эффект взаимодействия почв с водой (теплота смачивания

почв) составляет для чернозема 3,7—7,2 кал/г; для песчаной почвы — 0,2—0,5; для торфянистой — 11,7 кал/г [1].

Таблица 2

Тепловой эффект взаимодействия почв с  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

Почва, горизонт	Q, кал/г	Q/t за 15 мин	Почва, горизонт	Q, кал/г	Q/t за 15 мин
Чернозем легкосуглиннистый:			Аридная карбонатная почва:		
Ап	3,6	4,0	Ап	11,7	5,6
АВ	7,2	6,0	В	7,5	4,2
В <sub>1</sub>	6,3	3,5	Аллювиально-глеевая почва (2):		
В <sub>2</sub>	4,5	3,0	Ап	9,0	5,0
Чернозем тяжело-суглиннистый, Ап	8,7	4,1	В	7,8	5,2
Аридная песчаная почва:			С	6,3	7,0
А	3,3	5,5	Аллювиально-глеевая почва (3):		
В	2,7	9,0	Ап	6,9	4,6
С	2,1	7,0	В	6,0	5,0
Аллювиально-глеевая почва (1), Ап	9,1	5,2	С	4,5	5,0

По полученным нами материалам, теплота взаимодействия почв с  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  выше для тяжело-суглиннистого чернозема (8,7 кал/г), солонцового горизонта легко-суглиннистого чернозема (7,2 кал/г), аллювиально-глеевой почвы разрезов 1 и 2 и аридной карбонатной почвы (11,7 кал/г для Ап). Это соответствует высокой сорбционной способности указанных почв к фосфатам, отмечаемой на практике. Для аридной песчаной почвы теплота взаимодействия с  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  намного ниже — 2,1—3,3 кал/г. Максимальный тепловой эффект взаимодействия с  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  для тяжело-суглиннистого чернозема и аллювиально-глеевой почвы [1] отмечается и по анализу термондикаторных пленок.

Значения тепловых эффектов взаимодействия почв с  $\text{CaSO}_4$  (Q) были следующими (кал/г):

Чернозем легкосуглиннистый, P-1, Ап	0,5
Чернозем тяжело-суглиннистый, P-3:	
Ап	0,7
АВ	0,5
В <sub>1</sub>	0,6
P-4, Ап	3,7
Солонец, P-2:	
Ап	3,4
В	0,7
P-6, Ап	0,5

Судя по этим данным, наибольший тепловой эффект в этом случае характерен для горизонта Ап солонцоватого тяжело-суглиннистого чернозема P-4 и Ап солонца. В то же время наибольшее значение Q/t изменения температуры за

1—5 мин было характерно не только для указанных образцов, но также и для горизонта Ап чернозема тяжелосуглинистого Р-3 и солонца Р-2, что соответствует теоретическим представлениям. На основании полученных данных мы считаем перспективным использование предлагаемой портативной установки определения тепловых эффектов реакций сорбатов с почвой.

Теплота взаимодействия сорбата с почвой определяется тепловыми эффектами ряда сопряженных процессов гидратации и дегидратации катионов и анионов, сорбции и десорбции их твердой фазой, растворения и осадкообразования, комплексообразования. Для отдельных реакций эти эффекты могут быть рассчитаны из термодинамических параметров, приводимых в литературе [4]. Однако в почве протекает одновременно несколько процессов ионного обмена, комплексообразования и осадкообразования. При этом процессы обмена идут на качественно разнородных сорбционных местах. Это определяет неточность проводимых расчетов применительно к естественным почвам.

Оценка тепловых эффектов реакций сорбатов с почвами с использованием изложенных методов дает возможность определить суммарный тепловой эффект изучаемых процессов для конкретных условий: значений рН, ионной силы, сорбционных свойств почв и т.д. В данном случае использование указанного метода определяется не теоретической, а практической целесообразностью и

его экспрессностью. Так, значения теплового эффекта реакций взаимодействия почв с водой могут быть использованы для расчета рабочей поверхности почв [3], устойчивости кротовых дрен [1]; оценка тепловых эффектов взаимодействия сорбатов с почвой является составной частью расчета энергетике плодородия почв [5].

## Выводы

1. Предлагается методика оценки теплового эффекта реакций взаимодействия удобрений и мелниорантов с почвой, основанная на применении медьконстантановой термопары, микровольтметра и разработанного нами устройства.

2. Предлагается методика оценки теплового эффекта реакций взаимодействия удобрений и мелниорантов с почвой, идентифицируемого с использованием термоиндикаторных пленок и тепловизора.

3. Доказывается, что тепловой эффект реакции сорбата с почвой пропорционален их химическому средству, предлагается использовать данный показатель для качественной оценки обеспеченности почв элементами питания и определения необходимости внесения мелниорантов.

4. Характеристическими показателями тепловых эффектов сорбатов с почвой являются: тепловой эффект, его изменение в течение времени и в пространстве на разном расстоянии от зоны внесения сорбата, варьирование показателя за короткий промежуток времени.

5. Тепловой эффект взаимодействия почв с  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  был выше для почв более тяжелого гранулометрического состава, карбонатной почвы. Тепловой эффект взаимодействия почв с  $\text{CaSO}_4$  был выше для солонцовых горизонтов почв более тяжелого гранулометрического состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Астапов С.В. Мелниоративное почвоведение. М.: Сельхозиздат, 1958. — 2. Болтенков А.В. Тепловые эффекты взаимодействия удобрений и мелниорантов с почвой. — Автореф. канд. дис., М., 1992. — 3. Вадюшина А.Ф., Корча-

гина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. — 4. Каранетьянц М.Х., Каранетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. — 5. Савич В.И. Расчет равновесий взаимодействия удобрений и мелниорантов с почвой. М.: ТСХА, 1987. — 6. Савич В.И., Болтенков А.В. Тепловые поля в почве как фактор плодородия. — В сб.: Управление плодородием почв в условиях интенсивного с.-х. использования. М.: ТСХА, 1992, с. 16—23.

*Статья поступила 3 марта  
1998 г.*

#### SUMMARY

The technique of evaluating sorption properties of soils by thermal effects in reactions of interaction of sorbats with soil is suggested. It is considered that thermal effect of the reactions is proportional to chemical relationship of soil to sorbat. Techniques of determining thermal effects in reactions of interaction of fertilizers and ameliorants with soil by using instrument for assessment and picture of heat fields, heat-indicating films, copper-constantan thermocouple are suggested.