

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ В РАСЧЕТЕ НА ЕДИНИЦУ ЕЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА

В. И. САВИЧ, В. Г. ВИТЯЗЕВ
(Кафедра почвоведения)

Подвижность и усвояемость элементов, их миграция определяют прочностью связи элемента в почве, его количеством и скоростью процессов сорбции — десорбции, т. е. факторами емкости, интенсивности и кинетики. От этих параметров зависят сорбционные свойства, буферность и гистерезис почв [7]. Чем больший заряд приходится на единицу поверхности, тем прочнее связь между этой поверхностью и противоположно заряженным ионом.

Прочность связи ионов с почвенно-поглощающим комплексом (ППК) в значительной степени обусловлена плотностью их заряда [6], она зависит также от плотности противоположного по знаку заряда ППК. В процессе сорбции ион занимает сначала сорбционные места с более высокой плотностью заряда, а затем места с более низкой плотностью заряда, в связи с чем подвижность и усвояемость ионов при увеличении концентрации сорбата увеличиваются. Это подтверждается многочисленными литературными данными по фосфору и калию [3, 14, 15, 16]. На данном положении основаны определение степени насыщенности почв основаниями и расчет дозы извести; расчет потребности в калийных удобрениях в зависимости от степени насыщенности почв калием [5]; расчет потребности в фосфорных удобрениях в зависимости от степени насыщенности почв фосфором [4, 8, 12, 13, 14]. В то же время ряд авторов справедливо отмечают, что при расчете степени насыщенности следует учитывать не суммарную способность почвы сорбировать данный ион, а величину сорбционных мест с различной энергией связи [10, 13, 14]. Для характеристики почв предлагается параметр, учитывающий и максимальную адсорбцию, и энергию связи [10]. Значение адсорбции катионов и анионов определяется отрицательным и положительным зарядом ППК, что устанавливается по адсорбции 0,2 М NH_4Cl при pH 4 [11]. Однако правильнее учитывать не только суммарный заряд почв, но и площадь, на которую приходится этот заряд. В связи с этим мы считали возможным предложить в дополнение к существующим следующую оценку содержания элементов в почве. Так как растения потребляют элементы питания с определенной площади и из определенного объема почвы, то правомочно рассчитывать содержание ионов на единицу объема почвы (что применяется для торфяных почв) и на единицу удельной ее поверхности. При детализации расчетов следует проводить вычисление на единицу общей, внешней, внутренней, ацидонной, базойдной, гидрофильной и гидрофобной поверхностей.

Подвижность и доступность ионов зависят не только от их количества и от той поверхности, на которую это количество приходится, но и от прочности их связи с этой поверхностью. Более правильно вычислять количество иона в почве в расчете на единицу плотности поверхностного заряда (положительного для анионов и отрицательного для катионов). При детализации следует проводить вычисление не на суммарную плотность заряда, а на плотность заряда определенных, качественно разнородных типов сорбционных мест. Аналогич-

но и степень насыщенности ППК исследуемым ионом правильнее вычислять не в процентах от общей емкости поглощения данного иона, а от емкости по определенному типу. Это определяется по изотерме сорбции (при сорбции ионов ППК выделяется от 2 до 9 типов сорбционных мест). Ниже представлены экспериментальные данные, иллюстрирующие эти положения.

В качестве объектов исследования были выбраны пахотные горизонты дерново-подзолистой почвы и выщелоченного чернозема, содержание гумуса в почвах составило соответственно 1,45 и 4,32 %, сумма поглощенных оснований — 5,5 и 26,0 мг·экв на 100 г, $pH_{\text{соль}}$ — 4,1 и 5,6, количество частиц < 0,01 мм — 35 и 52 %. Удельную поверхность рассчитывали по общеизвестной формуле с использованием влажности мономолекулярного слоя (для определения полной и внешней поверхности), найденной с помощью уравнения БЭТ по изотерме десорбции паров воды. Внутреннюю поверхность находили как разницу между полной и внешней. Подробно методика расчета значений удельных поверхностей изложена в работах [1, 2]. Плотность заряда рассчитывали по удельной поверхности и емкости поглощения катионов (I), по удельной поверхности и емкости поглощения H^+ при pH 0 (II), емкости поглощения OH^- при pH 14 (III), по данным потенциометрического титрования суспензий почв 0,1 н. HCl и 0,1 н. $NaOH$. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная поверхность и плотность заряда чернозема и дерново-подзолистой почвы

Почва	Удельная поверхность по БЭТ, м ² на 1 г			Плотность заряда, мг·экв/м ² · 10 ³		
	общая	внутренняя	внешняя	I	II	III
Дерново-подзолистая	29	18	11	5,4	5,8	4,2
Чернозем	108	71	37	3,1	4,6	2,3

Следует отметить, что плотность заряда зависит от метода определения удельной поверхности (мы считаем более перспективным определение удельной поверхности по сорбции паров воды). Плотность заряда неоднозначна, если определять ее при различных значениях pH среды и если определять емкость поглощения по различным ионам. Правильнее изучать изотермы сорбции по изучаемому иону, экстраполируя их на заданное время взаимодействия, заданную температуру, заданное значение pH среды и необходимое соотношение почва — раствор. В первом приближении плотность заряда можно оценивать по сорбции H^+ и OH^- при потенциометрическом титровании почв.

Повышение плотности отрицательного заряда ППК приводит к увеличению прочности водородной связи ППК... $N-O-N$, уменьшению связи $O-N$ и сдвигу полосы симметричных валентных колебаний воды (3600 cm^{-1}) в область больших волновых чисел. По полученным нами данным, для чернозема, насыщенного Ca , поглощение наблюдалось в области 3450 и 3630 cm^{-1} , а для дерново-подзолистой почвы, насыщенной Ca , — в области 3460 и 3640 cm^{-1} , что подтверждают данные табл. 1.

О выражении фактора емкости в расчете на единицу поверхности и плотности заряда можно судить по данным табл. 2.

В табл. 3 представлены параметры, характеризующие подвижность ионов в почве.

Выражение фактора емкости в расчете на единицу поверхности и плотности заряда

Фактор емкости	Значение параметра в расчете на единицу					
	поверхности		внутренней поверх- ности		плотности заряда	
	ДП ₂	Ч _в	ДП ₂	Ч _в	ДП ₂	Ч _в
Гумус:	0,05	0,04	0,08	0,06	0,33	1,8
P ₂ O ₅						
1	0,31	0,05	0,50	0,08	2,14	2,6
2	1,7	0,83	2,8	1,26	11,9	39,1
K ₂ O:						
1	0,63	0,28	1,0	0,42	3,2	6,52
2	89,7	14,5	144,4	22,1	448,3	341,3
H ₂	0,09	0,03	0,14	0,05	0,43	0,8
Fe ₂ O ₃ в 0,1 н. H ₂ SO	2,39	0,14	3,8	0,21	(I) 12,8 (II) 11,9	(I) (4,8) (II) 3,2
Сумма поглощенных оснований	0,19	0,24	0,30	0,36	1,0	8,2
Валовой СаО	41,0	13,6	66,1	20,7	205,1	319,6
MgO	17,9	14,2	28,9	21,7	89,7	334,8

П р и м е ч а н и е. ДП₂ — дерново-подзолистая почва; Ч_в — выщелоченный чернозем. Для гумуса и P₂O₅ учитывалась плотность заряда (III), для S — (I), для всех остальных катионов — (II), 1 — подвижный, 2 — валовой.

Гумус вытесняли 0,1 н. Na₄P₂O₇ при t=20°; t=5 мин и t=5 ч; рКа функциональных групп ППК определяли в 3—4 повторностях по кривым зависимости Eh=f(pH) и дифференциальным кривым потенциометрического титрования. Приведены значения, которые совпадали не менее трех раз. Энергию активации вытеснения P₂O₅ рассчитывали по кинетике вытеснения P₂O₅ при двух температурах. При изучении кинетики вытеснения P₂O₅ для чернозема в качестве десорбента использовали 0,002 н. H₂SO₄ и для дерново-подзолистой почвы — 0,2 н. HCl. При изучении кинетики вытеснения калия десорбентом являлся раствор 0,1 н. NH₄Cl. Значение фактора мобильности вычисляли как tg α угла наклона экспериментальной прямой, описывающей десорбцию K₂O в зависимости от концентрации HCl (I), CH₃COONH₄ (II) и температуры 0,05 н. HCl (III). Большая величина фактора мобильности соответствует большей неоднородности сорбционных мест и большему проценту ионов K⁺, связанных более прочно, чем вытесняемые при минимальной концентрации десорбента. Содержание легко-восстановленно-растворимых форм Fe определяли в вытяжке 0,1 н. H₂SO₄+SnCl₂ в процентах к вытеснению 0,1 н. H₂SO₄, содержание трудно-восстановленно-растворимых форм — в вытяжке 0,1 н. H₂SO₄+SnCl₂+ток N₂. Прочность связи устанавливали методом электролиза при напряжении 75 В и допущении 100 % выхода по току. Содержание рыхлосвязанных ионов Fe определяли в вытяжке 1 н. NaCl при указанных pH в процентах от вытеснения Fe десорбентом 1 н. NaCl+0,1 н. ЭДТА при тех же pH.

Как видно из данных табл. 3, меньшему содержанию гумуса в расчете на единицу внутренней поверхности в черноземе соответствует более медленное его вытеснение, а более низкому содержанию фосфатов в черноземе на единицу поверхности и плотности заряда — более медленное вытеснение P₂O₅ и бóльшая энергия активации вытеснения. Содержание K₂O в черноземе в расчете на единицу поверхности и плотности заряда также ниже, что соответствует более медленному его вытеснению, большей прочности связи, большему значению фак-

Значения параметров, оценивающих подвижность ионов в почве

Определяемый параметр	Чернозем	Дерново-подзо- листая почва
Фактор кинетики		
Быстровытесняемый гумус, %:		
pH 4	45,2	65,5
pH 7	42,2	56,5
Кинетика вытеснения, г с ⁻¹ :		
P ₂ O ₅	4,5 · 10 ⁻⁵	1,1 · 10 ⁻³
K ₂ O	1,6 · 10 ⁻⁶	1,1 · 10 ⁻³
Кинетика скорости образования закисного желе- за при затоплении, г с ⁻¹	2,4 · 10 ⁻⁶	13,3 · 10 ⁻⁶
Прочность связи ионов с ППК		
Отношение количества вытесненного гумуса:		
pH 12	3,64	2,01
pH 4		
pKa функциональных групп ППК	3,2; 3,6; 4,1; 4,7; 5,1; 9,3; 9,7	3,3; 4,2; 5,2; 7,2; 8,3; 8,9; 9,5
Энергия активации вытеснения P ₂ O ₅ ккал/г·моль	20	10
Величина фактора мобильности tg α зависимо- сти вытеснения калия от концентрации и и температуры десорбента:		
I	0,19	0,11
II	2,9	0,55
III	0,11	0,08
Содержание легковосстановленно-растворимых форм Fe	254	300
Содержание трудно- и легковосстановленно- растворимых форм Fe	639	485
Прочность связи методом электродиализа A · 10 ⁻³ , ккал/мг:		
K	13,0	6,3
Ca	71,2	38,7
Mg	147,9	69,8
Содержание рыхлосвязанных ионов Fe:		
при pH 4	6,9	99,4
pH 7	10,5	33,3
pH 10	5,3	42,2

тора мобильности для зависимости вытеснения K₂O от концентрации десорбента и температуры. При выражении содержания подвижных форм P₂O₅ и K₂O на единицу плотности заряда не обнаружили корреляции этого показателя с другими параметрами оценки калийного и фосфатного режима, поскольку в табл. 3 приведены данные о вытеснении более прочно связанных форм. Низкое содержание железа в черноземе на единицу поверхности и единицу плотности заряда соответствует более медленному его восстановлению, большей прочности его связи с ППК. Для оценки содержания подвижных форм ионов в почве перспективно вычислять содержание элемента на единицу внешней поверхности. В дерново-подзолистой почве и черноземе содержание гумуса в расчете на единицу внешней поверхности составляет соответственно 0,13 и 0,12 %, подвижных форм P₂O₅ — 0,8 и 0,14 мг, подвижных форм K₂O — 1,7 и 0,8, Fe₂O₃ — 6,3 и 0,4 мг. Полученные данные подтвердили закономерности, установленные при расчете элементов на единицу общей и внутренней поверхности.

Если на единицу поверхности и плотности заряда рассчитывается одна форма состояния иона, то сравнение ее с параметрами для резко различающихся по прочности связи форм чаще не оправдывается. В этом случае достаточная корреляция отсутствует (данные о сумме поглощенных оснований, содержании CaO, MgO).

Как уже указывалось, более перспективно вычисление плотности заряда с учетом емкости поглощения изучаемого иона и емкости поглощения на отдельных типах сорбционных мест. При определенном приближении можно использовать емкость поглощения H^+ и OH^- до оттитровки определенных функциональных групп (с определенным значением рКа). Ниже приводятся данные, полученные совместно с А. Гонсалес, иллюстрирующие перспективность таких вычислений.

При исследовании сорбции P_2O_5 на двух почвах Кубы установлено три типа качественно разнородных сорбционных мест по отношению к сорбции P_2O_5 : 1-й тип — сорбция осуществляется на 80—90 % от исходного содержания; 2-й — на 50—70; 3-й тип — на 10—20 %. Это соответствовало 2—20; 200; $2 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^5$ мг исходного содержания сорбата P_2O_5 на 100 г почвы. В табл. 4 приведены данные расчета содержания

Т а б л и ц а 4

Оценка фосфатов в расчете на единицу заряда ППК
и некоторые параметры фосфатного режима

Определяемый параметр	Красная ферралитная почва	Гумусовая карбонатная почва
P_2O_5 подвижный, % от сорбции на 1-м типе сорбционных мест:		
по Ольсену	17,2	22,2
по Брей — Куртцу	33,3	37,0
Содержание фосфатов по Гинзбург — Лебедевой, %:		
Са — Р	3,6	11,7
Al — Р	6,1	2,7
Fe—Р	32,9	5,5
Содержание окклюдируемых фосфатов по Чангу — Джексону, %		
Al — Р	6,7	2,3
Al — Fe — Р	18,3	2,3
P_2O_5 в NH_4Cl :		
сумма изотопнообменных фосфатов	2,7	5,1
% сорбции 1 мг P_2O_5 на 1 г	69,9	50,7
содержание недесорбируемых фосфатов, по Чангу — Джексону	29,7	18,6

фосфатов от сорбции на 1-м типе сорбционных мест и коррелирующие с ними параметры оценки фосфатного режима.

Меньшая насыщенность сорбционных мест фосфатами соответствует большей доле Fe и Al фосфатов и большей прочности связи фосфатов (табл. 4). Это отвечает большему абсолютному значению и большему проценту сорбции, большей прочности связи сорбированных фосфатов. О перспективности оценки содержания фосфатов на единицу заряда с целью установления использования P_2O_5 растениями можно судить по данным табл. 5. При изучении сорбции P_2O_5 почвами

Т а б л и ц а 5

Оценка фосфатов в расчете на единицу заряда ППК и усвояемость фосфатов

Определяемый параметр	Мерзлотно-таежная почва	Дерновая старопойменная почва
P_2O_5 в 0,2 н. HCl, % к сорбции по 1-му типу	1,3	92,0
Радиохимически определенный P_2O_5 , % к сорбции по 1-му типу	3,7	166
P_2O_5 радиовегетационным методом	$3,8 \pm 0,08$	$12,3 \pm 0,5$
Использование P_2O_5 растениями, %	5,5	4,1
Использование ^{32}P , %	2,0	2,3

было выделено от 4 до 9 типов сорбционных мест. Считая, что подвижные фосфаты сорбированы по 1-му типу сорбционных мест, мы и вычисляли их содержание в процентах к сорбции по 1-му типу.

Содержание фосфатов в расчете на единицу сорбционной емкости и содержание фосфора хорошо коррелируют с использованием P_2O_5 ратениями (табл. 5).

Таким образом, представленные данные показывают перспективность вычисления количества элемента в расчете на единицу удельной поверхности, единицу заряда и единицу плотности заряда.

Заключение

Оценка расчета содержания ионов в почве на единицу общей, внешней, внутренней поверхности, на единицу заряда и его плотности дает полезную информацию и может быть рекомендована в дополнение к существующим методам.

Оценка содержания подвижных форм фосфора, калия, железа и гумуса в расчете на единицу общей, внешней, внутренней удельной поверхности, в расчете на единицу заряда и плотности заряда для изученных почв хорошо коррелировала с фракционным составом, фактором кинетики, прочностью связи ионов с ППК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронин А. Д., Витязев В. Г. К оценке величины внешней и внутренней удельных поверхностей твердой фазы почв. — Почвоведение, 1971, № 10, с. 50—57. — 2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. — 3. Касицкий Ю. И., Лунина А. А. О методике изучения действия и последствий разных доз и периодичности внесения фосфорных удобрений в севообороте. Сообщ. 3. — Агрехимия, 1976, № 8, с. 128—135. — 4. Луи Гашон. Теоретические основы удобрения почв. — В сб.: Докл. на пленарных заседаниях VIII Международ. конгресса по минеральным удобрениям. М., 1967, с. 38—58. — 5. Методические указания по проведению исследований в длительных опытах с удобрениями. Под ред. В. Д. Панникова. М.: ВАСХНИЛ, ВИУА, 1975, с. 92—93. — 6. Савич В. И. Некоторые закономерности ионного обмена в почвах. — В сб.: Современные почвенные процессы. М.: ТСХА, 1974, с. 164—181. — 7. Савич В. И. Комплексная оценка подвижности ионов в почве. — В сб.: Особенности почвенных процессов дерново-

подзолистых почв. М.: ТСХА, 1977, с. 84—102. — 8. Иванов Петко, Станев Андон. Степен на наситеност на адсорбционния максимум, определен чрез изотермата на Лангмюр като показател за достъпността на почвения фосфор за растенията. — Почвознание и агрохимия, 1974, в. 9, № 2, с. 47—55. — 9. Barber S. A. — Phosph. agr., 1977, vol. 31, N 70, p. 109—115. — 10. Dolal R. C., Hallsworth E. G. — Soil Sci. Soc. Amer. J., 1976, vol. 40, N 4, p. 541—546. — 11. Moshi A. O., Wild A., Greenland D. I. — Geoderma, 1974, vol. 11, N 4, p. 275—285. — 12. Hofford I. C. R., Mattingly G. E. G. — Plant and Soil, 1976, vol. 44, N 1, p. 219—229. — 13. Hofford I. C. R., Mattingly G. E. G. — Plant and Soil, 1976, vol. 44, N 2, p. 377—389. — 14. Hofford I. C. R. — Commun. Soil Sci. and Plant Anal., 1977, vol. 8, N 2, p. 125—135. — 15. Nafady M. H. — An edafology agrobiol., 1977, vol. 36, N 5—6, p. 419—432. — 16. Singh B. B., Jones I. B. — Commun. Soil Sci. and Plant. Anal., 1976, vol. 7, N 2, p. 197—211.

Статья поступила 9 июля 1979 г.

SUMMARY

It is suggested in the paper to estimate the amount of elements in the soil by a unit of specific surface, a charge unit of acidoid and basoid of soil absorbing complex, a unit of density of a surface charge. It is advisable to calculate the charge density as ratio of a capacity of the absorption of cations and anions to the value of specific surface. Best results are obtained by calculating the charge density and the charge value for each qualitatively different sorption site. Finding certain types of sorption sites may be done by exchange isotherms, pKa values determined by potentiometric titration. The results obtained by means of the suggested way of expressing the capacity factor correlated well with fractional composition, kinetics factor, strength of connection of K, P, Fe, humus. The value of charge density made $2.3-5.8 \cdot 10^{-3}$ mg. equiv/m².