

УДК 631.417:631.413

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ПОЧВЕННОГО РАСТВОРА И ОГРАНИЧЕННОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

В. И. САВИЧ, Е. В. ТРУБИЦИНА, Н. М. МУРАДИ, С. Б. ДИАЛЛО, О. С. СМОЛЕВА

(Кафедра почвоведения)

В работе дается оценка комплексообразующей способности почвенного раствора и органического вещества почв как показателя, позволяющего учитывать влияние органического вещества на генезис и плодородие. Комплексообразующую способность органического вещества определяли двумя методами:

1) как отношение растворимости труднорастворимого осадка в почвенном растворе к его растворимости в этом же растворе при аналогичных значениях рН, но после удаления органического вещества; 2) как отношение активности поливалентного катиона в растворе его соли (концентрация 10^{-4} м/л) к активности в этом же растворе после добавления органического вещества. Учитывали количество изучаемого иона, связанного 100 г углерода или 1 л раствора.

Для прогноза изменений свойств почв в процессе эволюции, при проведении мелиоративных мероприятий и внесении удобрений необходимо располагать данными об эффективной растворимости соединений. Значение последнего показателя во многом зависит от образования комплексов катионов и анионов осадка соответственно с лигандами и поливалентными металлами почвенного раствора. В литературе имеются сведения об эффективной растворимости соединений, полученные с учетом количества образовавшихся фосфатных и карбонатных комплексов, а также гидроксидных комплексов [1, 6]. Однако при этом не учитывается образование комплексов с органическим веществом почв и в первую очередь с водорастворимым органическим веществом [2, 6].

Работа посвящена оценке комплексобразующей способности отдельных фракций органического вещества, водорастворимого органического вещества почв и растительных остатков с использованием разработанной нами методики. Объектами исследований служили образцы водорастворимого органического вещества и отдельных фракций органического вещества лугово-черноземной и дерново-подзолистой почв, компостировавшихся в условиях оптимальной и избыточной влажности 4 мес с добавлением (по вариантам) сена — 30 т, соломы — 30, навоза естественной влажности — 30 и 100 т на 1 га; образцы водорастворимого органического вещества различных горизонтов [3]; образцы низкозольных препаратов ульминовых и гуминовых кислот, выделенных из дерново-подзолистой целинной и пахотных почв, целинного и пахотного черноземов по методике В. Р. Вильямса [4]. Характеристика объектов исследования приведена в [3—5].

Комплексообразующую способность органического вещества почв и почвенного раствора определяли исходя из эффективной растворимости соединений и потенциометрическим методом с применением ион-селективных электродов. При установлении комплексобразующей способности на основании эффективной растворимости соединений расчеты проводятся в соответствии со следующими положениями. Эффективная растворимость ($L^{\text{эф}}$) соединения $A_m B_n$ определяется выражением [1]

$$L^{\text{эф}} = L^T \sqrt[m+n]{\left(1 + \frac{C_{\text{H}^+}}{K_A}\right) \cdot \left(\frac{1}{f_A^m f_B^n}\right) \cdot (1 + \beta_1)[X] + \beta_2[X]^2 + \dots}$$

где L^T — термодинамическая растворимость соединения; C_{H^+} — концентрация ионов водорода в растворе; K_A — константа диссоциации соединения $\text{HB} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{B}^-$; β — константа устойчивости образующегося комплекса катиона (A) с лигандом почвенного раствора; β_1 и β_2 — ступенчатые константы устойчивости; X — концентрация лиганда, моль/л; f_A и f_B — коэффициенты активности ионов A и B , вычисленные с учетом ионной силы раствора. В действительности катион A может образовывать комплексы с несколькими лигандами X_1, X_2, X_n , поэтому следует учитывать произведение нескольких значений $(1 + \beta_1 \cdot X + \dots)$. В расчетах необходимо исходить не из термодинамических, а из эффективных констант устойчивости β , реально существующих в почвенных условиях или в условиях эксперимента. Определение всех эффективных констант устойчивости для каждой конкретной почвы трудоемко и с практической точки зрения нецелесообразно. Мы считаем более перспективной оценку подкоренного выражения $1 + \beta_1 \cdot X + \beta_2 \cdot X^2 + \dots$, если его обозначить как X и все подкоренное выражение как Z . В этом случае $L^{\text{эф}} = L^T \sqrt[m+n]{Z}$. Определение X и Z возможно следующими методами:

1) по количеству связанного иона металла в комплексы при добавлении к раствору металла раствора лиганда; 2) по растворимости соединений: а) установив экспериментально растворимость соединения в моль/л и зная термодинамическую растворимость L^T , можно найти Z . Значение $Z = \frac{(L^{\text{эф}})^{m+n}}{(L^T)^{m+n}}$; б) определив эффективную растворимость соединения при заданном значении рН и ионной силы (I) и эффективную растворимость этого же соединения при том же значении рН и ионной силы, но с добавлением водорастворимого органического вещества (L_x), можно рассчитать X . Значение $X = \frac{(L_x^{\text{эф}})^{m+n}}{(L_{\text{рН}, I}^{\text{эф}})^{m+n}}$, где $Z_{\text{рН}, I}^{\text{эф}}$ — эффективная растворимость с учетом рН среды и ионной силы. Полученные значения X и Z при оценке эффективной растворимости имеют значения коэффициентов.

Для определения комплексобразующей способности почвенного раствора и органического вещества было проведено 5 серий опытов.

В 1-й серии опытов образцы почв, компостировавшиеся 1 мес в условиях оптимального и избыточного увлажнения, заливали дистиллированной водой (на 5 г 25 мл воды). Через 1 ч в фильтратах определяли содержание Ca, Mg, Fe, Mn и pH. В растворы (по вариантам) добавляли избыток CaCO_3 и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, через 2 сут устанавливали эффективную растворимость Fe и Ca и рассчитывали комплексобразующую способность по эффективной растворимости соединения.

Во 2-й серии опытов оценивали эффективную растворимость Fe_2O_3 , MnO_2 , ZnCO_3 и CuCO_3 в вытяжках соломы пшеницы и сена злакового, доведенных до pH 2,5 и 6,0 растворами 0,1 н. H_2SO_4 , 0,1 н. NaOH. Определение комплексобразующей способности потенциометрическим методом с использованием Cu, Pb, Cd, Ca-ионселективных электродов проводили следующим образом. Для оценки комплексобразующей способности устанавливали активность ионов в растворе без добавления комплексобразователя (или почвенного раствора) и с его добавлением. Разность в активности иона обусловлена связыванием металла лигандами почвенного раствора в комплексы (при постоянных значениях pH, Eh, ионной силы). Комплексобразующую способность определяли двумя модификациями: а) к 10 мл раствора поливалентного металла с концентрацией 10^{-3} — 10^{-4} моль/л добавляли 10 мл H_2O и измеряли активность pX_1 (отрицательный логарифм активности металла). Параллельно к 10 мл раствора металла аналогичной концентрации добавляли 10 мл водорастворимого органического вещества и измеряли pX_2 . Разность pX_1 и pX_2 обусловлена связыванием металла в комплексы. Зная количество связанного металла, можно пересчитать содержание на 1 л раствора и, определив в растворе содержание C, на 100 г углерода.

В 3-й серии опытов лугово-черноземную и дерново-подзолистую почву компостировали в условиях оптимального и избыточного увлажнения в течение 4 мес. При этом в почву по вариантам были внесены навоз из расчета 30, 100 т/га, сено клевера из расчета 30 т/га и солома пшеницы из расчета 30 т/га. По истечении заданного времени образцы диспергировались 30 мин на ультразвуковом диспергаторе при 44 мГц. Затем суспензию при отношении почва : H_2O = 1 : 2 центрифугировали при 8000 об/мин и определяли в центрифугате комплексобразующую способность с Cu-ионселективным электродом. В дальнейшем 5 г воздушно-сухой почвы из этого же опыта, пропущенной через сито 0,25 мм, заливали 25 мл десорбента и после часового взаимодействия фильтрат помещали в целлофановые емкости для диализа. По истечении 10 дн. диализа определяли в растворах комплексобразующую способность тем же ионселективным электродом. В качестве десорбентов использовали 0,01 н. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,01 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,01 н. NaF, 0,01 н. SnCl_2 , 0,01 н. K_2HPO_4 , а в качестве фонового растворителя — 0,1 н. Na_2SO_4 . Во второй модификации метода, примененной в 4-й и 5-й сериях опытов, 5 мл раствора поливалентного металла концентрации 10^{-1} — 10^{-4} моль/л титровали раствором органического вещества до установления постоянного значения рХ. Учитывая изменение рХ при разбавлении, оценивали комплексобразующую способность титранта в мг-экв на 1 л или на 1 моль на 100 г C. Титрование проводили с Ca, Pb, Cd, Mg-ионселективными электродами. При титровании к 5 мл раствора металла концентрации $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л приливали по 5 мл 0,1 % раствора органических веществ, растворенных в 0,1 н. NaOH до постоянной величины рХ или до объема 50 мл. Время взаимодействия 5 мин. Рассчитывали количество металла, связанного органическим веществом. В качестве объекта использовали низкозольные гуминовые и ульминовые кислоты, выделенные из пахотного и целинного аналогов дерново-подзолистой почвы и чернозема, представленные Э. М. Кулчаевым [4]. Аналогичную методику применяли и при определении комплексообразующей способности водорастворимого органического вещества, которое в 5-й серии опытов выделяли из дерново-подзолистой почвы [3] при отношении почва : вода = 1:1.

При оценке значений комплексообразующей способности водорастворимого органического вещества (X), полученных на основании растворимости соединений Fe, установлены следующие зависимости. Наибольшей комплексообразующей способностью по отношению к Fe отличаются почвенные растворы серозема и чернозема, значения X при оптимальной влажности равны соответственно 5,5 и 5,7, что, очевидно, обусловлено образованием комплексов $Fe_n(OH)_m$ в сероземах и большим содержанием органических лигандов в черноземах. Наименьшая комплексообразующая способность ($X=3,0$) характерна для почвенного раствора буро-красной почвы Мали, так как в самой почве содержится больше Fe. Избыточное увлажнение в основном привело к увеличению комплексообразующей способности (среднее значение X для всех почв равно 5,2, а при оптимальной влажности — 4,5).

Для почвенного раствора свойственна значительная комплексообразующая способность по отношению к Ca. В наших экспериментах термодинамическая растворимость $CaCO_3$ достигала 15—170 мг/л. Наименьшей комплексообразующей способностью по отношению к Ca также отличалась буро-красная почва.

Значительной комплексообразующей способностью обладают и растительные остатки, попадающие в почву. Во 2-й серии опытов определяли концентрацию Fe, Mn, Zn и Si в воде и в вытяжках из соломы и сена при добавлении к ним избыточного количества осадков. Во всех случаях pH растворов доводили до заданных значений с помощью 0,1 н. H_2SO_4 и 1,0 н. NaOH. Значение комплексообразующей способности (X), основываясь на экспериментальных данных, равно отношению растворимости данного соединения в исследуемом органическом веществе к растворимости при тех же условиях среды в воде в степени $m + n$.

В вытяжках из органических остатков растворяется больше соединений поливалентных металлов, чем при тех же значениях pH в воде. Очевидно, влияние органических удобрений на плодородие также может быть оценено по комплексообразующей способности. Комплексообразующая способность по отношению к Fe, Si и Zn вытяжек из сена злакового больше, чем вытяжки из соломы (табл. 1).

Данные о комплексообразующей способности водорастворимого органического вещества, полученные в 3-й серии опытов, приведены в табл. 2. Комплексообразующая способность водорастворимого органического вещества по отношению к Si составляла 2,2—13,4 мг/л. Этот показатель был несколько меньше в контроле и при оптимальной влажности, чем соответственно при добавлении органических остатков, навоза и избыточной влажности. Повышение дозы навоза не привело к увеличению комплексообразующей способности органического вещества, растворимого в воде. Отмечалась тенденция к повышению комплексообразующей способности при внесении сена.

Результаты определения дополнительной комплексообразующей способности подвижных форм органического вещества по отношению к Si, полученные в 3-й серии опытов, показали, что дополнительная

комплексообразующая способность по отношению к Si (мг Si на 1 мл раствора при $p = 24$) отсутствовала для вытяжки $Na_4P_2O_7 + Na_2SO_4$, была минимальная для вытяжек $NaF + Na_2SO_4$ ($1,0 \pm 0,4$) и $H_2C_2O_4 + Na_2SO_4$ ($4,2 \pm 0,6$), больше для вытяжек $SnCl_2 + Na_2SO_4$ ($8,0 \pm 0$) и $K_2HPO_4 + Na_2SO_4$ ($10,0 \pm 0$). В ряде случаев, особенно это касается вытяжки $Na_2SO_4 + Na_4P_2O_7$, органическое вещество не только

Т а б л и ц а 1

Комплексообразующая способность из органических остатков по отношению к поливалентным катионам

Вытяжка	pH	Величина X по отношению к растворимости			
		Fe_2O_3	MnO_2	$ZnCO_3$	$CaCO_3$
Из соломы	2,5	12,8	$1,4 \cdot 10^6$	1,2	$3,3 \cdot 10^1$
пшеницы	6,0	16,4	$1,0 \cdot 10^3$	10,4	$7,1 \cdot 10^2$
Из сена	2,5	$4,2 \cdot 10^5$	18,0	1,2	$1,0 \cdot 10^1$
злакового	6,0	28,2		79,5	$2,4 \cdot 10^4$

Комплексообразующая способность органического вещества по отношению к Си

Вариант		X	
		мг на 1 л раствора	мг на 1 г С
Лугово-черноземная почва			
Оптимальная	влажность (контроль)	2,2	220,0
Оптимальная	влажность + солома 30 т/га	4,2	210,0
»	» + сено » »	6,0	600,0
»	» + навоз » »	4,2	210,0
»	» + навоз 100 т/га	5,4	270,0
Избыточная	влажность (контроль)	7,0	350,0
Избыточная	влажность + солома 30 т/га	4,6	76,7
»	» + сено » »	8,6	430,0
»	» + навоз » »	7,6	253,3
»	» + навоз 100 т/га	7,8	780,0
Дерново-подзолистая почва			
Оптимальная	влажность (контроль)	2,2	110,0
Оптимальная	влажность + солома 30 т/га	8,0	400,0
»	» + сено » »	13,4	670,0
»	» + навоз » »	2,6	86,6
»	» + навоз 100 т/га	7,4	370,0
Избыточная	влажность (контроль)	5,8	290,0
Избыточная	влажность + солома 30 т/га	7,8	130,0
»	» + сено » »	7,0	175,0
»	» + навоз » »	6,6	132,0
»	» + навоз 100 т/га	5,6	186,6

не сорбировало добавляемое количество Си (10^{-4} моль/л), но вытяжка даже имела большую концентрацию данного элемента. В вариантах с добавлением сена комплексообразующая способность вытяжек была несколько больше. Достоверных различий в комплексообразующей способности вытяжек из отдельных типов почв и из почв, компостированных в различных условиях увлажнения, не обнаружено. Очевидно, применяемые десорбенты вытеснили из твердой фазы относительно большое количество Си, которое не удалось удалить при диализе в течение 10 дн. Для более сильных десорбентов-комплексообразователей это проявилось наиболее четко.

На рис. 1 и 2 приведены данные о комплексообразующей способности отдиализованных беззольных препаратов органических веществ почв, полученных в 4-й серии опытов. Согласно полученным результатам, комплексообразующая способность препаратов органических веществ почв по отношению к Pb/моль $\cdot 10^3$ на 100 г гумуса при исходной концентрации Pb 10^{-4} моль/л составила для гуминовых и ульминовых кислот чернозема соответственно 18,7 и 16,4, для гуминовых и ульминовых кислот дерново-подзолистой почвы — 17,3 и 23,2.

Следует обратить внимание на несколько большую комплексообразующую способность ульминовых кислот, выделенных из дерново-подзолистой почвы. Водорастворимое органическое вещество, выделенное из подзолистой почвы в 5-й серии опытов, отличалось еще большей комплексообразующей способностью — $28,6 \cdot 10^{-3}$ моль на 100 г гумуса, что согласуется с теоретическими положениями. Емкость поглощения органических веществ при концентрации катиона 10^{-4} моль/л невелика и не превышала 100 мг-экв на 100 г гумуса. При взаимодействии с органическими веществами соединений катионов в концентрации 10^{-4} моль/л емкость поглощения возрастала до 800 мг-экв на 100 г гумуса; аналогичные данные приводятся и в литературе [6].

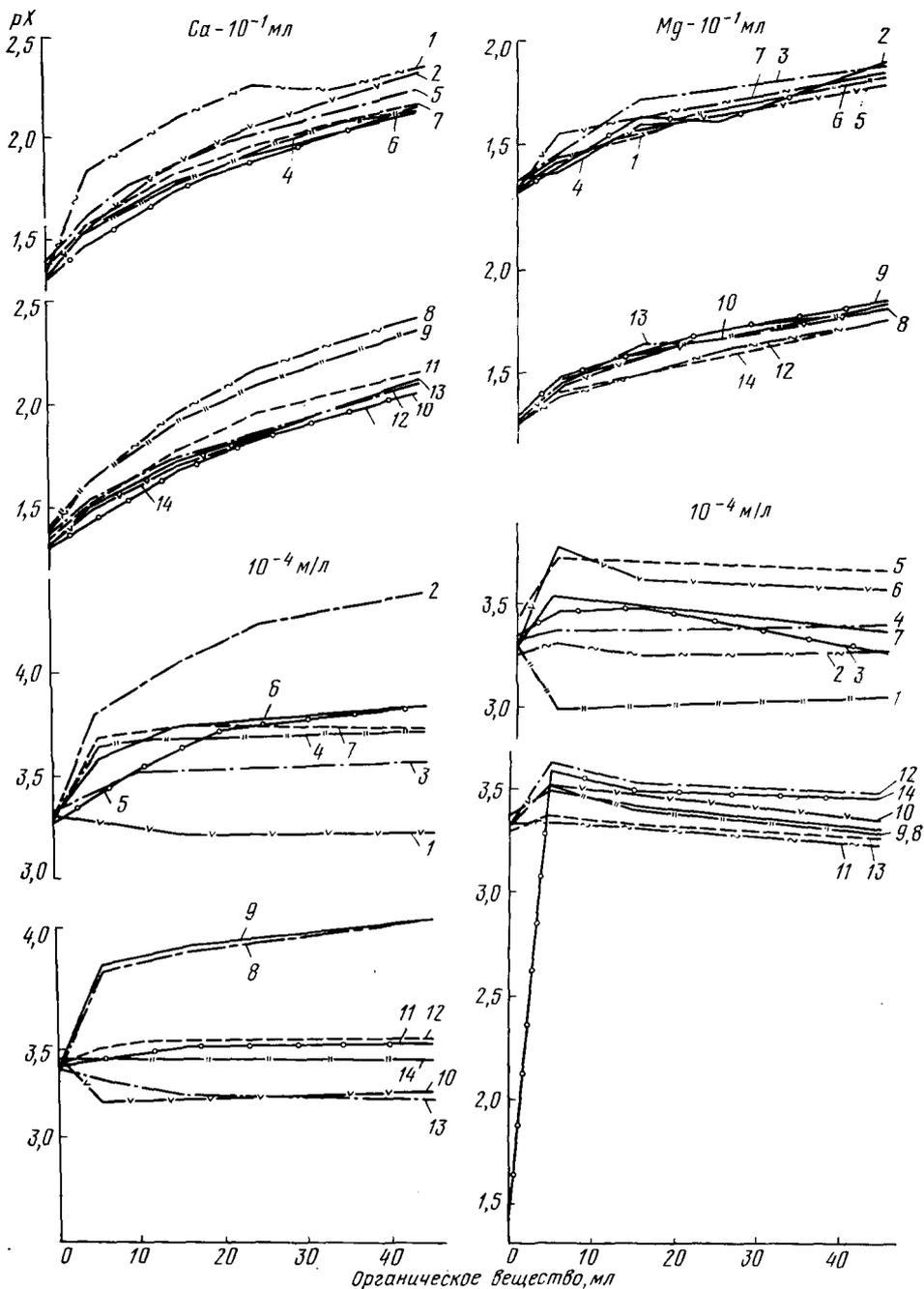


Рис. 1. Изменение активности Са и Mg при добавлении органического вещества.

1 — ульминные кислоты (УК-50) чернозема целинного; 2 — УК-50 чернозема пахотного; 3 — гуминовые кислоты (ГК-50) дерново-подзолистой почвы, лес; 4 — ГК чернозема пахотного; 5 — ГК чернозема целинного; 6 — ГК дерново-подзолистой пахотной почвы; 7 — УК-50 дерново-подзолистой почвы, лес; 8 — УК-75 чернозема целинного; 9 — УК-50 чернозема пахотного; 10 — УК-50 дерново-подзолистой почвы, лес; 11 — УК-75 дерново-подзолистой почвы, лес; 12 — УК-50 дерново-подзолистой пахотной почвы; 13 — УК-75 дерново-подзолистой пахотной почвы; 14 — УК-50 чернозема целинного.

Комплексообразующая способность беззольных препаратов для отдельных фракций органического вещества, выделенных из различных почв (рис. 1 и 2), была неодинаковой. Неоднозначно значение комплексообразующей способности и по отношению к отдельным катионам. Отмечено экспоненциальное уменьшение активности Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе 10^{-1} моль/л при добавлении органических веществ,

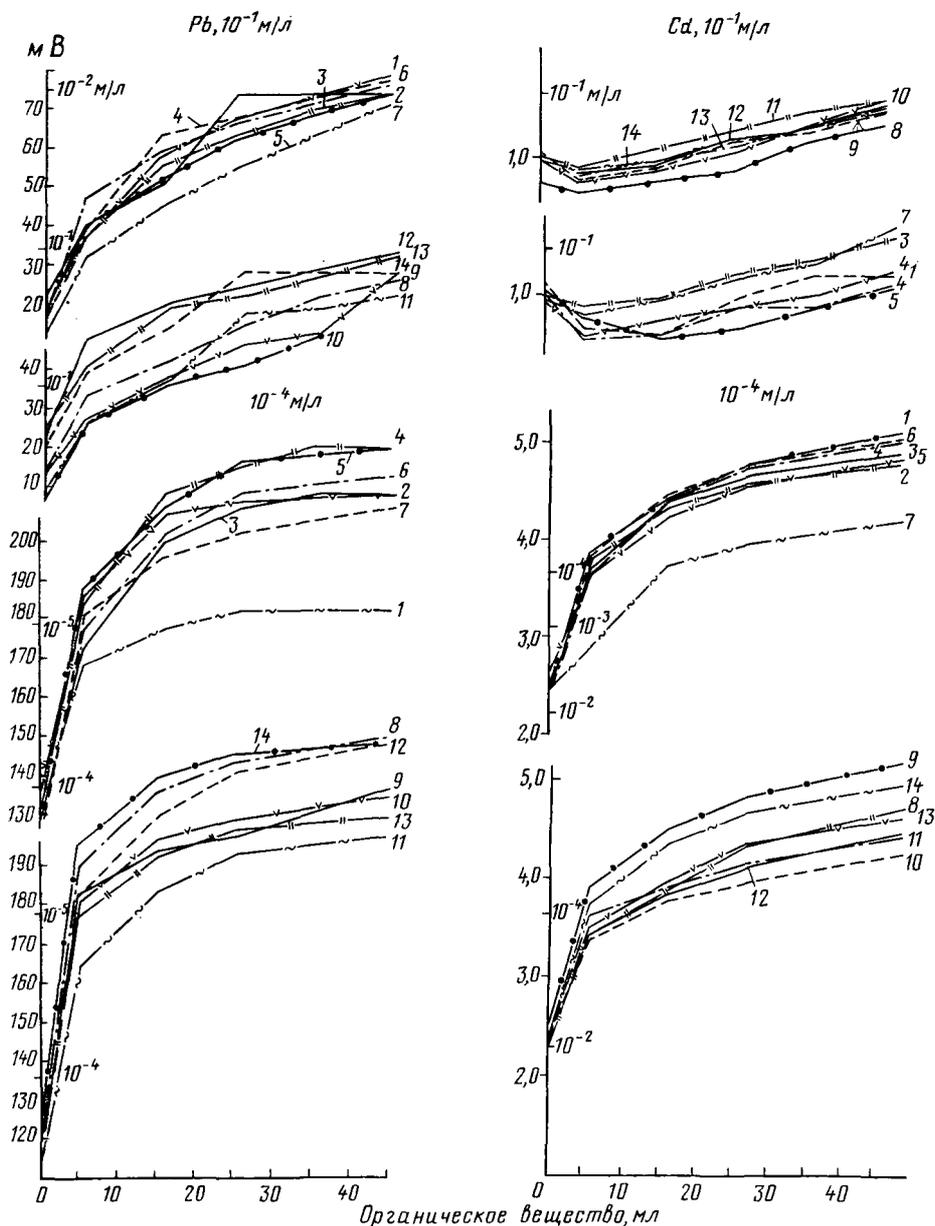


Рис. 2. Изменение активности Pb и Cd (мВ) при добавлении органического вещества. Обозначения те же, что на рис. 1.

однако данная зависимость проявлялась гораздо слабее при концентрации этих катионов 10^{-4} моль/л. Для Pb^{2+} экспоненциальная зависимость четко проявлялась при концентрации как 10^{-4} , так и 10^{-4} моль/л. Для Cu^{2+} подобная зависимость была хорошо видна при концентрации катиона 10^{-4} моль/л, а при концентрации 10^{-4} моль/л график изменения рХ в зависимости от количества добавленного органического вещества имел характер вогнутой линии. Во всех случаях полученные эмпирические кривые можно разделить на экспоненциальные составляющие. При добавлении к раствору катиона первых порций органического вещества комплексобразование протекало более интенсивно на сорбционных центрах с большей энергией связи, что соответствовало большему наклону экспериментальных кривых, вычерченных в координатах рХ — количество добавленного органического вещества.

Результаты опытов позволяют в первом приближении судить о значении констант устойчивости комплексов. При образовании соединения ML растворимость комплексов (L) связана с эффективной константой нестойкости ($K^{\text{эф}}_H$):

$$L = \sqrt{K^{\text{эф}}_H}$$

При варьировании величины L в том случае, когда количество органического вещества достаточно (для Ca — 10^{-5} — 10^{-6} моль/л, Mg — 10^{-4} — 10^{-5} , Pb — 10^{-6} , для Cd — 10^{-5} — 10^{-5} моль/л), значения эффективных констант нестойкости $pK^{\text{эф}}_H$ при образовании комплексов ML_2 и M_2L составят соответственно 10 — 12 и 15 — 18 ; 10 — 8 и 12 — 15 ; 12 — 18 ; 10 — 12 и 15 — 18 .

Таким образом, предлагаемый метод оценки комплексообразующей способности органического вещества почв позволяет установить емкость фракций органических веществ по отношению к катионам, эффективную средневзвешенную константу нестойкости образующихся комплексов. Учет данного параметра при оценке эффективной растворимости соединений дает возможность провести более точные расчеты. Например, растворимость $Fe(OH)_3$ при $pH = 5,0$ и $pPP = 38$ составит

$$L = \sqrt[4]{\frac{10^{-38}}{9} \left(1 + \frac{10^{-5}}{10^{-12}} \right)} = 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

При $X=5,0$ эффективная растворимость будет равна $1,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а при $X=4,2 \cdot 10^5$ — $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Если растворимость Su при определенных значениях pH и ионной силы в дерново-подзолистой почве составила 10^{-6} моль/л, или $0,06$ мг/л, то при внесении 30 т сена на 1 га — $0,06+13,4=13,46$ мг/л при оптимальной влажности почвы.

Комплексообразующая способность почвенного раствора и органического вещества является важным параметром их агрономической оценки.

Заключение

Оценка комплексообразующей способности почвенного раствора и органического вещества почв по предлагаемой методике позволяет провести расчеты и прогнозы изменения эффективной растворимости осадков поливалентных катионов в почве с большей точностью и получить ориентировочные значения констант нестойкости комплексов поливалентных катионов с изучаемыми органическими лигандами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. — М.: Мир, 1979. — 2. Савич В. И. Теоретические основы определения фракционного состава соединений ионов в почве с применением комплексонов. — Изв. ТСХА, 1980, с. 50—58. — 3. Савич В. И., Трубицина Е. В., Демина Н. П., Кузовлева Е. Г. Взаимодействие почв разной степени гидроморфности с известью. — Изв. ТСХА, 1981, № 6, с. 76—78. — 4. Савич В. И., Самозвон Н. М., Ульянов Н. Г., Кулчаев Э. М. Окисление и восстановление гуминовых и ульминовых

кислот на угольно-пастовом электроде. — В сб.: Генезис и плодородие почв. М.: ТСХА, 1981, с. 28—30. — 5. Сидоренко О. Д., Савич В. И., Сидибе Г. Окислительно-восстановительное состояние и микробиологическая активность лугово-черноземной почвы при бесменном выращивании риса. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 4, с. 68—72. — 6. Термодинамические методы химической характеристики почв. — Итоги науки и техники ВИНТИ, сер. Почвоведение и агрохимия. Т. 6. М., 1986, с. 184.

Статья поступила 15 августа 1987 г.

SUMMARY

The complex forming ability of soil solution and soil organic matter is estimated as a factor which allows to determine the effect of organic matter on genesis and fertility. The complex forming ability of organic matter was determined by means of two methods: 1) as ratio between solubility of slightly soluble sediment in soil solution

and solubility in the same solution under the same pH, but after removal of organic matter; 2) as ratio of polyvalent cation activity in its salt solution (concentration 10^{-4} m/l) and in the same solution after adding organic matter. The amount of studied ion bound by 100 g of carbon or 1 l of solution was determined.