

УДК 631.445.2:631.82

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ
РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ГИДРОМОРФНОСТИ С ИЗВЕШЬЮ**

В. И. САВИЧ, Е. В. ТРУБИЦИНА, Н. П. ДЕМИНА, Е. Г. КУЗОВЛЕВА
(Кафедра почвоведения)

Повышение эффективности известкования подзолистых почв является важной задачей, стоящей перед сельским хозяйством. В то же время особенности взаимодействия извести с подзолистыми почвами

Т а б л и ц а 1

Характеристика почвенных образцов

Горизонт	рН КСl	рН Н ₂ О	Н _Г	S
			ммоль/100 г	
Р а з р. 1				
А _Г	3,5	4,1	16,2	—
В _Г	4,0	4,9	6,0	19,3
Р а з р. 2				
А ₂	3,9	4,8	6,0	10,4
А ₂ В	3,7	4,8	8,2	11,2
В ₂	7,4	8,3	0,5	72,7

разной степени гидроморфности не выяснены. Этому вопросу и посвящена настоящая работа. Выяснялась также возможность повышения эффективности известкования при изменении ионной силы раствора в сфере взаимодействия и влажности почвы, добавлении органических лигандов, связывающих калций.

Объектами исследования выбраны подзолистые почвы Московской области из района Белый Раст: разр. 1 — торфянисто-подзолисто-глеевая среднесуглинистая почва на тяжелосуглинистых покровных отложениях, А_Г — среднеразложившийся торф, А₂В — переходный оглеенный горизонт тяжелосуглинистого механического состава, В_Г — иллювиальный глеевый тяжелосуглинистого механического состава; разр. 2 — сильноподзолистая среднесуглинистая почва на покровных тяжелосуглинистых отложениях, А₂ — подзолистый среднесуглинистый горизонт, А₂В — переходный среднесуглинистый, В₂ — иллювиальный тяжелосуглинистый слабоглееватый. Краткая характеристика объектов представлена в табл. 1.

Определяли растворимость СаСО₃ в растворах с различной ионной силой и при добавлении комплексонов; устанавливали поглощение почвой Са²⁺ из растворов, содержащих Са²⁺ в ионной форме и в виде комплексов; оценивали возможность поглощения Са²⁺ растениями из его комплексов.

В 1-м опыте определяли растворимость извести при разной ионной силе раствора и наличии комплексона. В качестве растворителей использовали Н₂О, растворы NaCl, NaCl+Na₂ ЭДТА (двунатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты), NaCl+кальцеин, NaCl+щавелевая кислота; водорастворимое органическое вещество и поверхностные воды из объектов исследования. Время взаимодействия — 2—20 сут, соотношение мелиоранта и растворителя — 1 : 20.

Во 2-м опыте изучали поглощение Са почвой в зависимости от ионной силы раствора и наличия комплексона. Почвы предварительно компостировали 30 дней в условиях оптимальной и избыточной влажности. Сорбатами были следующие растворы: 1 — 0,1 н. Са(NO₃)₂; 2 — 0,01 н. Са(NO₃)₂; 3 — 0,1 н. Са — ЭДТА; 4 — 0,01 н. Са — ЭДТА; 5 — 1 н. NaCl+0,01 н. Са(NO₃)₂; 6 — 1 н. NaCl+0,01 н. Са — ЭДТА. Почву взбалтывали с сорбатом 5 мин и после суточного взаимодействия в декантируемой жидкости определяли Са²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ на атомном абсорбционном спектрофотометре. Соотношение почвы и раствора (П : Р) — 1 : 25. Аналогичные определения проведены при взаимодействии исходной почвы с 0,1 н. HCl. Почву после реакции с перечисленными сорбатами отмывали на фильтре 100 мл Н₂О (почва : раствор = 1 : 100), затем она взаимодействовала с 0,1 н. HCl, как и исходная почва. По полученным данным рассчитаны поглощение Са²⁺ почвами и коэффициенты избирательности при обмене Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ на Са²⁺

В 3-м опыте исследовали эффективность известкования в зависимости от условий увлажнения и добавления к СаСО₃ физиологически кислых удобрений, повышающих ионную силу в сфере взаимодействия и понижающих рН среды. Почвы разной степени гидроморфности компостировали 30 дней при оптимальной и избыточной влажности с СаСО₃, СаСО₃+KCl, СаСО₃+K₂SO₄. В конце опыта из компостов было

взято 5 г почвы и залито 25 мл H_2O . В суспензии определены рН, Ен, рСа с ионоселективным электродом. Аликвотная часть почвы промыта последовательно H_2O и 0,1 н. HCl . В фильтрате определен Са на атомном абсорбционном спектрофотометре.

В 4-м опыте изучалось поглощение почвой Са из растворов $Ca(NO_3)_2$ и Са — ДТПА (диэтиленetriаминпентаацетата кальция). Почва взаимодействовала в течение 1 сут с 7,5 % раствором Са — ДТПА (содержащим Ca^{2+} 1500 мг на 1 л; приготовлен в лаборатории комплексонов ИРЕА) и с 0,01; 0,1 и 1,0 н. растворами $Ca(NO_3)_2$. В равновесном растворе определяли содержание Са, Mg, Fe и Mn, затем почву последовательно промывали H_2O и 0,1 н. $BaCl_2$. В фильтрате 0,1 н. $BaCl_2$ также определяли концентрацию Са, Mg, Fe и Mn. Учитывая содержание катионов, переходящих в раствор 0,1 н. $BaCl_2$ из исходной почвы, рассчитывали коэффициенты избирательности почв к отдельным ионам.

В 5-м и 6-м опытах изучалось изменение рН почв, компостировали их с $Ca(NO_3)_2$ и Са — ЭДТА. В 5-м опыте были следующие варианты: I — почва компостировалась в условиях избыточной влажности и внесении 100 мг $CaCO_3$ на 20 г почвы; II — 400 мг $CaCO_3$ на 20 г; III — и IV — почва компостировалась при оптимальной влажности, доза $CaCO_3$ соответственно 100 и 400 мг на 20 г; V — 100 мг смеси ЭДТА + Са 20 мг в пересчете на $CaCO_3$; VI — доза Са в Са — ЭДТА идентична дозе Са в варианте III. В 6-м опыте определялась также эффективность внесения Са — ЭДТА в почвы разного механического состава. Для сравнения со среднесуглинистыми почвами из района Белый Раст была взята аналогичная супесчаная неоглеенная почва (разр. 0) и оглеенная (разр. 3) из района Вербилок. В компостированную почву вносили 50 мг Са — ЭДТА на 100 г почвы. После компостирования определяли рН_{KCl}, активность Ca^{2+} с ионоселективным электродом при отношении почва : раствор = 1 : 25, содержание Са (в мг/л) при десорбции H_2O — 5 г + 100 мл H_2O и при последующей десорбции 0,1 н. HCl — 5 г почвы + 25 мл 0,1 н. HCl .

В 7-м опыте определяли поглощение растениями изотопа Ca^{2+} из Са — ДТПА. Подсолнечник и фасоль выращивали на питательной смеси 1/4 концентрации, выдерживали в дистиллированной воде сутки и затем помещали в раствор аналогичной питательной смеси, но с заменой источника Ca^{2+} на Са — ДТПА — концентрация 10^{-5} моль/л. Относительная ошибка результатов не превышала 10 %.

Для выяснения поставленных вопросов были изучены растворимость $CaCO_3$, константы обмена Ca^{2+} на Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , изменение состава ППК при взаимодействии почв с известью и с комплексом Са, поглощение Са из комплекса растениями.

Результаты исследований

Как видно из данных табл. 2, растворимость $CaCO_3$ повышается при увеличении ионной силы раствора до $I=0,1$, при дальнейшем повышении ионной силы растворимость не возрастает. Она увеличивается при подкислении среды; резко возрастает при добавлении органических лигандов (особенно ЭДТА). Растворимость $CaCO_3$ в водорастворимом органическом веществе подзолистой почвы и в поверхностных водах из этой почвы выше, чем растворимость этого соединения в воде. Процесс растворения довольно продолжителен (более 2 сут). Аналогично изменяется активность Ca^{2+} в растворе. Однако в вариантах с комплексонами активность Ca^{2+} в растворе возрастает не очень значительно в связи с закомплексованностью Ca^{2+} . При растворении $CaCO_3$ в воде, водорастворимом органическом веществе и в поверхностных водах активность Ca^{2+} почти одинаковая.

Растворимость CaCO_3 в зависимости от состава раствора

Раствор	рН	рСа	Са
		% к контролю	
H_2O	3,5	100,0	100
			212,3
0,1 н. NaCl	8,5	100,4	126,8
			303,6
1,0 н. »	8,7	106,9	111,3
			301,4
» »	7,6	120,9	1387,6
			—
» »	10,0	104,7	5,0
			34,8
1,0 н. NaCl+0,1 н. ЭДТА	6,9	114,2	2898,5
			5797,1
» » +0,01 н. кальцеин	8,2	117,5	674,6
			789,8
» » +0,1 н. щавелевая кислота	5,8	115,5	1268,8
			3920,3
Водорастворимое органическое вещество	7,4	104,9	266,7
			486,2
Поверхностные воды	7,9	103,8	102,1
			250,7

Примечание. Растворимость Са в мг на 1 л при времени взаимодействия 2 сут (числитель) и 20 сут (знаменатель); — разница недостоверна.

Сорбция Са из более разбавленных растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Са — ЭДТА наиболее высокая (табл. 3). Как следует из теоретических положений, абсолютное количество сорбированного Са при этом уменьшается, а процент сорбции увеличивается. Растворы 0,01 н. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,01 н. Са — ЭДТА в сочетании с 1,0 н. NaCl слабее поглощаются почвой в связи с конкуренцией Ca^{2+} и Na^+ за сорбционные места. Ca^{2+} , содержащийся в растворах в виде комплексов, в основном поглощается почвой сильнее, чем из растворов, где он содержится в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Однако в отдельных случаях эта закономерность нарушается. Почвы избыточного увлажнения (разр. 1) характеризуются большей сорбцией Са — ЭДТА, чем автоморфные почвы (разр. 2).

Количество поглощенного Са при взаимодействии почв с Са — ЭДТА значительно выше, чем при взаимодействии их с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (табл. 4). У образцов, компостировавшихся в условиях избыточного увлажнения, количество обменного кальция, поглощенного из раствора 0,01 н. ЭДТА, больше, чем у образцов, компостировавшихся при оптимальной влажности.

При взаимодействии почв с другими сорбатами определенной закономерности в изменении поглощения Са в отличие от почв разной степени увлажнения не наблюдается. Полугидроморфная почва (разр. 1) характеризуется большей сорбцией кальция в ППК из $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и из Са — ЭДТА, чем автоморфная (разр. 2).

Коэффициенты избирательности при обмене Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} на Ca^{2+} в почвах разной степени гидроморфности представлены в табл. 5. Они вычислялись по уравнению $K_{AB} = \bar{C}_B C_A : \bar{C}_A C_B$ [2], где С, \bar{C} — концентрация катионов соответственно в растворе и в сорбенте

Сорбция Са почвами разной степени гидроморфности (%)

Раствор	Разр. 1			Разр. 2		
	A _T	A ₂ B	B _T	A ₂	A ₂ B	B ₂
0,1 н Са (NO ₃) ₂	7,4	4,9	1,6	3,2	3,2	3,2
	4,9	3,3	4,9	1,6	4,9	5,9
0,01 н. Са(NO ₃) ₂	8,0	8,0	20,0	20,0	18,0	27,1
	39,6	40,4	50,9	—	—	—
0,1 н. Са—ЭДТА	11,2	11,2	6,5	5,6	8,8	11,2
	9,3	2,3	6,0	12,3	—	2,3
0,01 н. Са—ЭДТА	62,8	75,7	60,7	18,0	64,3	0,0
	62,2	67,2	60,9	14,1	30,1	2,4
1 н. NaCl+0,01 н. Са— ЭДТА	16,8	19,3	0,0	18,1	20,6	0,0
	14,5	21,9	0,0	11,6	13,5	0,0

Примечание. Здесь и в табл. 4 и 5 в числителе — почвы, компостировавшиеся при оптимальной влажности, в знаменателе — при избыточной влажности.

(почве). При $K_{AB} > 1$ ППК избирателен к В, при $K_{AB} < 1$ — избирателен к А. При взаимодействии почв с Са(NO₃)₂ средство катионов к почве соответствует следующему ряду: $Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$.

Полугидроморфная почва (разр. 1) отличается в основном большими значениями $K_{Mg, Ca}$; $K_{Fe, Ca}$; $K_{Mn, Ca}$, т. е. она более избирательна к Са²⁺, чем автоморфная почва (разр. 2). При взаимодействии почв, компостированных в условиях избытка влаги, с Са(NO₃)₂ избирательность их к Са²⁺ повышается, при взаимодействии с Са—ЭДТА такой тенденции не наблюдается, при взаимодействии с этим реагентом избирательность к кальцию уменьшается для $K_{Mg, Ca}$ и резко возрастает для $K_{Fe, Ca}$. Изменение $K_{Mn, Ca}$ в зависимости от добавления комплекса неоднозначно. Полученные данные соответствуют теоретическим представлениям. ЭДТА уменьшает средство почв к Са²⁺ по сравнению с их средством к Mg²⁺, так как рK^T комплекса Са—ЭДТА=10,96, а комплекса Mg—ЭДТА=8,69, ЭДТА увеличивает средство почв к Са²⁺ по сравнению с их средством к Fe²⁺ и Fe³⁺, так

Таблица 4

Изменение содержания обменного Са* в почвах разной степени гидроморфности при их взаимодействии с Са (NO₃)₂ и Са—ЭДТА

Раствор	Разр. 1			Разр. 2	
	A _T	A ₂ B	B _T	A ₂	A ₂ B
0,1 н. Са(NO ₃) ₂	85,6	65,9	41,0	48,9	44,6
	84,7	52,0	48,2	40,2	42,2
0,01 н. Са (NO ₃) ₂	26,9	18,8	9,2	26,6	25,8
	32,8	30,5	24,7	14,5	20,7
0,1 н. Са—ЭДТА	249,2	260,0	121,0	80,0	101,0
	183,2	203,2	122,5	73,2	85,5
0,01 н. Са—ЭДТА	55,9	72,1	33,5	26,0	41,4
	148,2	159,5	120,5	34,7	72,0

* Са, растворимый в 0,1 н. HCl, после отмывания Са, растворимого в H₂O.

Коэффициенты избирательности $K_{Mg, Ca}$, $K_{Fe, Ca}$, $K_{Mn, Ca}$ в почвах разной степени гидроморфности

Сорбат	Разр. 1			Разр. 2		
	A_T	A_2B	B_T	A_2	A_2B	B_2
0,01 н. $Ca(NO_3)_2$						
$K_{Mg, Ca}$	$\frac{0,38}{30}$	$\frac{1,93}{30}$	$\frac{2,36}{6,10}$	$\frac{0,04}{0,37}$	$\frac{0,26}{0,21}$	$\frac{27,9}{35,3}$
$K_{Fe, Ca}$	$\frac{0,004}{0,4}$	$\frac{0,002}{0,04}$	$\frac{0,003}{0,01}$	$\frac{0,004}{0,01}$	$\frac{0,03}{-}$	$\frac{0,20}{0,02}$
$K_{Mn, Ca}$	$\frac{4,0}{6,1}$	$\frac{2,0}{7,0}$	$\frac{0,78}{2,3}$	$\frac{0,1}{0,49}$	$\frac{0,38}{0,44}$	$\frac{0,02}{0,20}$
0,01 н. Ca —ЭДТА						
$K_{Mg, Ca}$	$\frac{0,28}{0,33}$	$\frac{0,48}{0,38}$	$\frac{0,54}{0,52}$	$\frac{0,01}{0,01}$	$\frac{0,22}{0,04}$	$\frac{2,36}{3,66}$
$K_{Fe, Ca}$	$\frac{30}{30}$	$\frac{1,94}{3,6}$	$\frac{0,91}{0,56}$	$\frac{0,13}{0,03}$	$\frac{30}{0,05}$	$\frac{0,01}{0,92}$
$K_{Mn, Ca}$	$\frac{30}{1,9}$	$\frac{50}{0,9}$	$\frac{30}{0,6}$	$\frac{0,1}{0,1}$	$\frac{1,26}{0,2}$	$\frac{0,004}{0,7}$

как $pK^T Fe^{2+} - ЭДТА = 14,3$, $pK^T Fe^{3+} - ЭДТА = 25,1$, $pK^T Al^{3+} - ЭДТА = 16,1$, $pK^T Mn^{2+} - ЭДТА = 14,0$, где pK^T — отрицательный логарифм термодинамической константы нестойкости комплекса. В то же время при близкой к нейтральной реакции среды эффективная константа устойчивости Ca^{2+} , Mg^{2+} почти не отличается от термодинамической, а для Fe^{3+} , Mn^{2+} она ниже на 5—6 единиц. В этом случае комплекс $Mn^{2+} - ЭДТА$ и, возможно, $Fe^{2+} - ЭДТА$ слабее, чем $Ca^{2+} - ЭДТА$ [4]. Поэтому значение $K_{Fe, Ca}$, $K_{Mn, Ca}$ при взаимодействии почв с $Ca - ЭДТА$ ниже, если они компостировались в условиях избыточного увлажнения. Можно полагать, что благоприятное изменение константы обмена $K_{Fe, Ca}$, $K_{Al, Ca}$, $K_{Mn, Ca}$ будет наблюдаться при добавлении комплексообразователей только в кислых условиях среды (когда гидроокиси Fe, Mn и Al не образуются) и применении в качестве комплексона лиганда, более селективного к Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , чем к Ca^{2+} . В качестве таких лигандов могут использоваться комплексоны и смесь лигандов, выделяемых из органических удобрений.

Для того, чтобы выяснить влияние разных комплексонов на поглощение почвой Ca, исследовали взаимодействие почв с Ca — ДТПА.

Как видно из данных табл. 6, при использовании комплекса Ca — ДТПА селективность почв к Ca^{2+} достаточно высокая.

Селективность почвы к Ca^{2+} выше, чем селективность почвы к Mg^{2+} , но ниже по сравнению с селективностью к Mn^{2+} и Fe^{2+} . Поглощение Ca^{2+} почвой из комплекса с Ca — ДТПА больше, чем из комплекса с Ca — ЭДТА.

В сухих образцах почв по сравнению с компостированными при избыточной влажности менее существенно изменились значение pH и более резко содержание обменных Mg^{2+} и Mn^{2+} . При внесении в почву комплексов Ca уровень обменного Ca^{2+} увеличился более значительно, чем при внесении $Ca(NO_3)_2$ и, естественно, $CaCO_3$ (табл. 8). В условиях производства столь сильно изменить содержание Ca в ППК за счет внесения $CaCO_3$ (табл. 8) невозможно в связи с малой ее растворимостью ($1,5 \cdot 10^{-3}$ г на 100 г воды). Этого можно достичь

Таблица 6

Коэффициенты избирательности $K_{Mg, Ca}$, $K_{Fe, Ca}$, $K_{Mn, Ca}$ в подзолистой почве при использовании комплекса Са—ДТПА

К	Для сухих образцов		Для образцов при 100% ПВ	
	A _T	A _{2B}	A _T	A _{2B}
$K_{Mg, Ca}$	3,5	2,6	7,3	3,2
$K_{Fe, Ca}$	1,0	2,6	4,8	3,4
$K_{Mn, Ca}$	7,0	2,8	5,4	1,9

Таблица 7

Изменение содержания подвижных (вытесняемых 0,1 н. BaCl₂) Mg, Fe, Mn и H после взаимодействия почв с Са—ДТПА (мг/100 г)

Показатель	Для сухих образцов		Для образцов при 100% ПВ	
	A _T	A _{2B}	A _T	A _{2B}
pH	+3,8	+3,5	+4,7	+3,5
Mg ²⁺	-13,3	-7,2	-8,4	-6,2
Fe ^{p+}	—	—	-18,0	-15,5
Mn ^{p+}	-2,2	-2,6	-1,3	-0,2
Ca ²⁺	+881,3	+397,7	+712,6	+408,6

только многократным внесением СаСО₃ при постепенном заполнении ППК ионом Са²⁺. О благоприятном воздействии комплексов Са²⁺ на эффективность известкования свидетельствуют и данные модельных опытов (табл. 9).

Большая доза СаСО₃ привела к резкому повышению pH (табл. 9) как при оптимальной (вариант IV), так и при избыточной влажности (вариант II). В последнем случае известкование оказалось более эффективным. Коэффициент корреляции для альтернативных признаков равен 0,7. При внесении Са—ЭДТА по сравнению с использованием СаСО₃ значение pH особенно значительно возросло в гумусовых горизонтах и в меньшей степени в горизонтах A₂, A_{2B} и B (доза Са при внесении Са—ЭДТА в сравниваемом варианте V примерно втрое ниже, чем в варианте III). При равных по Са дозах СаСО₃ и Са—ЭДТА (варианты III и VI) внесение Са—ЭДТА во всех случаях приводило к увеличению pH суспензии почв.

Активность Са, измеренная с помощью ионоселективного электрода, при внесении большей дозы СаСО₃ увеличилась, в вариантах с Са—ЭДТА изменилась незначительно. Внесение СаСО₃ (100 мг) совместно с KCl, K₂SO₄ (100 мг) на 20 г почвы вызвало уменьшение pH. Однако количество поглощенного Са увеличивалось при большей дозе СаСО₃.

В табл. 10 представлены данные опыта, в котором изучалось влияние внесения Са—ЭДТА на pH, активность кальция a_{Ca} и концентрацию кальция (C_{Ca}) в подзолистых почвах различного механического состава.

Таблица 8

Изменение содержания обменного кальция (мг/100 г) при взаимодействии почвы с Са—ЭДТА и Са(NO₃)₂

Сорбат	Для сухих образцов		Для образцов при 100% ПВ	
	A _T	A _{2B}	A _T	A _{2B}
0,1 н. Са(NO ₃) ₂	224,7	173,0	222,3	136,5
0,1 н. Са—ЭДТА	185,9	194,0	136,7	151,6
Са—ДТПА	789,0	356,0	637,9	365,8

Таблица 9
Изменение pH почв при взаимодействии с СаСО₃ и Са—ЭДТА (pH_{KCl})

Горизонт	Вариант				
	I	II	III	IV	V
Р а з р. 1					
A _T	5,0	5,3	4,7	5,9	5,4
A _{2B}	4,6	5,7	5,8	4,6	5,1
B _T	6,3	6,2	5,4	5,8	5,2
Р а з р. 2					
A ₁	6,4	6,3	5,2	5,9	5,6
A ₂	5,2	6,0	6,0	5,2	5,5
B ₁	7,6	7,4	6,6	7,1	6,7

Изменение свойств подзолистых почв при взаимодействии их с Са—ЭДТА

Горизонт	рН КСl в ис- ходных об- разцах	Для почв при 60% ПВ				Для почв при 100% ПВ			
		рН КСl	a_{Ca}	Са, мг/л		рН КСl	a_{Ca}	Са, мг/л	
				Н ₂ О	0,1 н. КСl			Н ₂ О	0,1 н. КСl
Белый Раст									
Разр. 1									
А _Г	3,5	5,0	3,9	4,0	56,9	6,5	32	—	43,8
В _Г	4,0	6,4	20	0,0	50,4	7,5	22	0,8	36,8
Разр. 2									
А ₂	3,9	6,0	33	3,6	14,4	6,9	28	3,5	17,9
А ₂ В	3,7	6,1	19	0,0	18,0	6,4	21	0,0	22,9
В ₂	7,4	7,2	37	41,1	269,4	7,4	51	25,3	216,0
Вербилки									
Разр. 0									
А ₁	4,1	5,9	19	2,8	60,4	6,8	40	7,7	61,0
А ₂	3,7	6,4	23	1,1	14,2	6,9	17	4,6	18,1
В ₁	4,8	6,5	25	1,8	1,9	6,8	32	20,4	4,3
В ₂	4,8	6,6	34	—	3,9	6,9	25	14,7	5,7
Разр. 3									
А ₁	4,1	6,4	32	0,9	72,3	7,2	24	—	63,5
А ₁ А ₂	4,8	6,8	15	0,7	37,1	7,3	21	2,0	35,6
А ₂ Г	4,3	6,3	30	2,7	50,9	7,0	23	3,2	38,3
В ₁ Г	5,3	6,7	23	2,5	13,6	7,0	26	10,9	14,8

Примечание. — недостоверность разницы.

При внесении Са — ЭДТА значение рН почв значительно повысилось, особенно в образцах, компостированных в условиях избыточной влажности. Содержание водорастворимого кальция было выше в оглеенных разновидностях (коэффициент корреляции для альтернативных признаков равен 0,6); активность кальция в зависимости от степени оглеения почвы достоверно не изменялась. Не наблюдалось достоверных различий и в содержании обменного кальция, вытесняемого 0,1 н. КСl, в зависимости от условий компостирования образца. Оглеенные разновидности характеризовались большим содержанием обменного кальция ($\gamma=0,7$), т. е. поглощение Ca^{2+} из Са — ЭДТА в них было более предпочтительно. Значение H^+/Ca^{2+} , где H^+ — разница в активности H^+ в почве до и после внесения Са — ЭДТА, также была несколько выше в оглеенных разновидностях и в почвах более легкого механического состава. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии комплексонных и избыточной влажности на растворимость $CaCO_3$, сорбцию почвой иона кальция и рН почв. Представляет интерес изучение поступления Са из Са — ДТПА в растения. По полученным нами совместно с А. И. Карпухиным данным, в корневую систему фасоли поступило 22,6 % исходного количества Са* из Са — ДТПА, а в корневую систему подсолнечника — 28,9 %. Следовательно, Са может поступать в корневую систему растений из Са — ДТПА и близких по свойствам комплексов.

Обсуждение результатов

С теоретической точки зрения взаимодействие извести с почвами разной степени гидроморфности имеет свою специфику. Особенности

известкования оглеенных почв определяются тремя факторами: 1) составом поглощенных катионов, 2) изменением констант ионного обмена катионов H^+ , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} на Ca^{2+} , 3) изменением растворимости $CaCO_3$. При прочих равных условиях с увеличением гидроморфности почв возрастает и доля в ППК Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и может несколько снижаться доля H^+ [5, 6]. В связи с этим в оглеенных почвах по сравнению с неоглеенными ионный обмен Ca из раствора на Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ из ППК более значителен. Изменяется плотность заряда ацидоидов ППК, что связано со следующими процессами. Повышение доли в ППК двух и трехвалентных катионов по сравнению с одновалентными, доли Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} по сравнению с Ca^{2+} вызывает в связи с индуктивным эффектом уменьшение плотности заряда ацидоидов ППК. В то же время относительно повышенная доля Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} в ППК по сравнению с H^+ в связи с индуктивным эффектом обуславливает увеличение плотности заряда ацидоидов почвы [3]. К аналогичному эффекту приводит и понижение Eh среды. Повышенное количество водорастворимого органического вещества блокирует положительно заряженные реакционные центры. В результате увеличения доли более низкомолекулярных фракций специфического органического вещества повышается плотность заряда ацидоидов, карбоксильные группы органического вещества чаще обладают более сильным полем ацидоида, чем функциональные группы вторичных минералов. Если из указанных изменений при оглеении преобладает усиление плотности заряда ацидоидов ППК, то обмен H^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} на Ca^{2+} осуществляется труднее. Наряду с повышением плотности заряда ацидоидов уменьшаются отдиссоциация H^+ и кислотность почвы, что характерно для оглеенных почв при непромывном режиме. В оглеенных почвах увеличивается содержание CO_2 в почвенном растворе и в почвенном воздухе, возрастает содержание водорастворимого органического вещества и более низкомолекулярных фракций органических соединений. Благодаря наличию подобных процессов повышается растворимость $CaCO_3$. При образовании комплексных соединений Ca^{2+} с водорастворимым органическим веществом обмен Ca^{2+} из этих соединений на Fe^{n+} , Al^{3+} , Mn^{n+} осуществляется легче, чем на Ca^{2+} в ионной форме, так как устойчивость органо-минеральных комплексов с Fe^{n+} , Al^{3+} , Mn^{n+} выше, чем устойчивость комплексов водорастворимых органических лигандов с Ca .

Все вышесказанное определяет и возможность увеличения эффективности известкования почв. Для этого необходимо повысить растворимость известки и изменить в благоприятную сторону константы обмена Ca известки на H^+ , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} из ППК.

Растворимость известки можно повысить путем повышения ионной силы раствора (внесение известки совместно с другими минеральными удобрениями), увеличения кислотности в зоне взаимодействия (внесения физиологических кислых удобрений — KCl , K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$), увеличения количества CO_2 в почвенном растворе (внесение органических, бактериальных и минеральных удобрений и проведение всех мероприятий, направленных на повышение биологической активности почв), за счет применения комплексонов, образующих комплексные водорастворимые соединения с Ca^{2+} , увеличения влажности почв.

Изменение в благоприятную сторону константы обмена Ca известки на Mn^{2+} , Fe^{2+} , H^+ , Al^{3+} из ППК может быть достигнуто следующими способами: 1) при обмене H^+ — ППК на Ca^{2+} при повышении температуры, обмене $2H^+$ — ППК на Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} — ППК на Ca^{2+} и понижении температуры; 2) при обмене H^+ — ППК на Ca^{2+} и $2H^+$ — ППК на Ca и повышении влажности, при обмене Al^{3+} — ППК на Ca^{2+} и понижении влажности; 3) при обмене H^+ — ППК на Ca^{2+} , $2H^+$ — ППК на Ca^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} — ППК на Ca^{2+} и повышении Eh среды; 4) при

обмене H^+ — ППК на Ca^{2+} , $2H^+$ — ППК на Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} — ППК на Ca и наличии в растворе лигандов, образующих с H^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} более устойчивые комплексы, чем с Ca^{2+} . Так как подкисление среды вызывает уменьшение плотности заряда ацидоида и более селективное поглощение катионов с меньшей плотностью заряда, то обмен H^+ — ППК, $2H^+$ — ППК, Al^{3+} — ППК на Ca^{2+} при подкислении среды (в определенных пределах) более вероятен. Для увеличения эффективности известкования наиболее целесообразно вносить $CaCO_3$ в период временного избыточного увлажнения, Ca^{2+} с поливной водой, Ca^{2+} в виде органо-минеральных комплексов, $CaCO_3$ с минеральными удобрениями, повышающими ионную силу раствора в зоне реакции.

Полученные результаты подтверждают высказанные теоретические положения. В опытах повысилась растворимость известки при увеличении ионной силы раствора, наличии комплексонов и подкислении среды. Ион кальция более энергично входит в ППК при увеличении влажности почвы, наличии комплексонов на Ca.

Выводы

1. Растворимость $CaCO_3$ возрастает при повышении ионной силы раствора, подкислении среды, наличии в растворе комплексонов на Ca.

2. Почвы избыточного увлажнения по сравнению с автоморфными поглощали больше Ca — ЭДТА. Количество поглощенного кальция в почве значительно возрастает при взаимодействии почв с Ca — ЭДТА.

3. Полугидроморфная почва более избирательна к Ca^{2+} , чем автоморфная. При взаимодействии почв с Ca — ЭДТА по сравнению с взаимодействием их с $Ca(NO_3)_2$ избирательность к Ca^{2+} уменьшается для $K_{Mg, Ca}$, неоднозначна для $K_{Mn, Ca}$ и возрастает для $K_{Fe, Ca}$.

4. При компостировании в условиях избыточной влажности известкование было более эффективным, чем при нормальном увлажнении.

5. Оглеенные почвы при взаимодействии с Ca — ЭДТА оказались более селективными к Ca^{2+} , чем автоморфные.

6. Ca^{2+} из комплекса с ДТПА в значительной степени поглощался корневой системой растений.

7. Для повышения эффективности известкования рекомендуется локальное внесение Ca в виде комплексов, у которых эффективная константа устойчивости с Ca^{2+} ниже, чем с H^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и целесообразно также растворение $CaCO_3$ в поливной воде с добавлением указанных комплексонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Индеци Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. — 2. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. — 3. Савич В. И. Некоторые закономерности ионного обмена в почвах. — В сб.: Современные почвенные процессы, М.: ТСХА, 1974, с. 163—181. — 4. Савич В. И. Теоретические основы определения фракционного состава

соединений ионов в почве с применением комплексонов. — Изв. ТСХА, вып. 6, 1980, с. 83—94. 5. Gotoh S., Patrick W. H. — Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1972, vol. 36, № 5, p. 738—742. — 6. Кавагути Кэйдзабуро, Кавати Такэси. — Soil sci. a. plant nutr.. 1970, vol. 16, № 1, p. 46.

Статья поступила 5 мая 1981 г.

SUMMARY

The interaction of podzolic soils hydromorphic to different degree with $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$, Ca-EDTA, Ca-DTPA has been studied. It is found that solubility of $CaCO_3$ increases with higher ion force of the solution in the presence of complexons with Ca. Absorption of Ca by the soil is higher when it is applied in complexes with EDTA and DTPA. To make the efficiency of liming higher it is desirable to apply Ca in complexes in which the efficient stability constant with Ca is lower that with H^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , and to solve $CaCO_3$ in irrigation water supplied with such complexons.