

УДК 631.445.5:631.413

ВКЛЮЧЕНИЕ Ca^{2+} В СОРБЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС СОЛОНЦОВ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕЛИОРАНТАМИ

А. Х. ИБРАХИМ, А. Д. ФОКИН

(Кафедра почвоведения)

Все приемы химической мелиорации солонцов направлены прежде всего на замещение натрия в составе почвенного поглощающего комплекса (ППК) кальцием. При действии различных мелиорантов — гипса, серной кислоты, сульфата закисного железа, фосфогипса и других — источниками замещающего Ca^{2+} являются гипс или карбонаты кальция, содержащиеся в различных генетических горизонтах солонца. Кроме того, в случае применения гипса и содержащих гипс мелиорантов в состав ППК может включаться одновременно Ca^{2+} как из самого мелиоранта, так и из почвенных карбонатов. К сожалению, литературных данных о степени участия Ca этих двух источников в процессах замещения обнаружить не удалось.

Эффективность воздействия химических мелиорантов в значительной степени зависит от кинетики процессов, обуславливающих переход Ca^{2+} в ППК, полноты включения Ca^{2+} в сорбционный комплекс (полноты вытеснения Na^{1+}), а также от условий, определяющих относительную необратимость обменных процессов, которые способствуют длительному нахождению Ca^{2+} в составе ППК. Эти вопросы исследованы также недостаточно. На основании имеющихся в литературе материалов можно составить более или менее полное представление о кинетике и статике ионного обмена в системе: твердая фаза почвы — раствор [2, 4], однако эти данные не могут быть в полной мере экстраполированы на натурные условия, так как характер взаимодействия растворов и твердой фазы почвы существенно отличается от процессов, связанных с действием химических мелиорантов на почву в натуральных условиях при ограниченной влажности. В частности, при воздействии мелиорантов скорость перехода Ca^{2+} в ППК может лимитироваться не кинетикой ионного обмена, а скоростью растворения мелиорантов или почвенных карбонатов в почвенном растворе.

Некоторые физико-химические свойства
каштанового осолоделого среднесуглинистого солонца

Генетический горизонт и его глубина, см	Сумма обменных Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^{1+} , мэкв/100 г	Состав обменных катионов, % от суммы			рН _{вод}	Гумус по Тюрину, %	Содержание карбонатов, % в пересчете на CaCO_3
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{1+}			
A_1A_2 , 0—8	18,4	68,6	22,8	8,6	7,8	2,4	0,9
B_1 , 8—27	34,7	57,4	26,8	15,8	8,8	1,8	3,8
B_K , 27—60	28,3	51,2	31,1	17,7	9,3	0,8	17,9
C , 105—115	26,5	51,6	32,1	16,3	9,5	0,4	15,3

В задачу настоящих исследований входило определение скорости и полноты включения Ca^{2+} в ППК при введении в почвенные образцы, взятые из различных горизонтов солонца, трех мелиорантов: гипса, серной кислоты и сульфата закисного железа. Два последних мелиоранта все шире используются в сельскохозяйственном производстве, однако их действие и последствие в отличие от гипса изучены менее полно.

В опытах с гипсом также ставилась задача раздельной оценки участия в процессах замещения Ca^{2+} гипса и почвенных карбонатов. Кроме того, представляло интерес установление зависимости между содержанием CO_2 в почвенном воздухе и мелиоративным действием почвенных карбонатов.

В экспериментах использовался изотоп ^{45}Ca . Для опытов были взяты образцы каштанового осолоделого среднесуглинистого солонца (целинный участок — Палласовский район Волгоградской области) из горизонтов A_1A_2 , 0—8 см; B_1 , 8—27 см; B_K , 27—60 см; C , 105—115 см. Некоторые данные о физико-химических свойствах почвенных образцов представлены в табл. 1.

Для проведения экспериментов получены препараты Ca^*CO_3 и $\text{Ca}^*\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, меченные изотопом ^{45}Ca . В образцы почв вводили меченый Ca^*CO_3 из расчета 30 мг на 100 г почвы (общая активность 10 МБк). Введение такого количества вещества практически не сказывалось на общем содержании карбонатов в почве. Образцы с меченым препаратом замачивали водой до полного влагонасыщения, тщательно растирали в ступке, затем доводили до воздушно-сухого состояния. В отдельных почвенных пробах проверяли полноту мечения карбонатов и идентичность введенных препаратов и почвенных карбонатов. Для этой цели из отдельных проб готовили последовательные вытяжки слабым раствором соляной кислоты (рН 4), в которых радиометрическим методом определяли активность ^{45}Ca и химическим концентрацию Ca^{2+} . Относительная стабильность соотношения этих двух показателей в последовательных вытяжках, т. е. относительно постоянная удельная активность Ca (максимальные расхождения не превышали 10%), свидетельствовала о возможности использования принятого способа мечения почвенных карбонатов.

Все мелиоранты добавляли к образцам почвы в количествах, эквивалентных содержанию обменного Na^{1+} . Удельная активность меченого гипса составляла 0,12 МБк/мг. Взаимодействие мелиорантов с почвой осуществлялось в условиях модельного лабораторного эксперимента. Навеску почвы (100 г) помещали в стеклянный стакан, к ней добавляли заданное количество мелиоранта с водой. Количество воды брали из расчета полного влагонасыщения образца почвы. После перемешивания суспензии почву доводили до воздушно-сухого состояния в термостате при температуре 50°. После высушивания в почве определяли количество Ca^{2+} , вошедшего в состав ППК, путем вытеснения последнего 3—4-кратной обработкой почвы раствором 1 н. KCl (до отрицательной реакции на содержание ^{45}Ca в экстракте). Циклы увлаж-

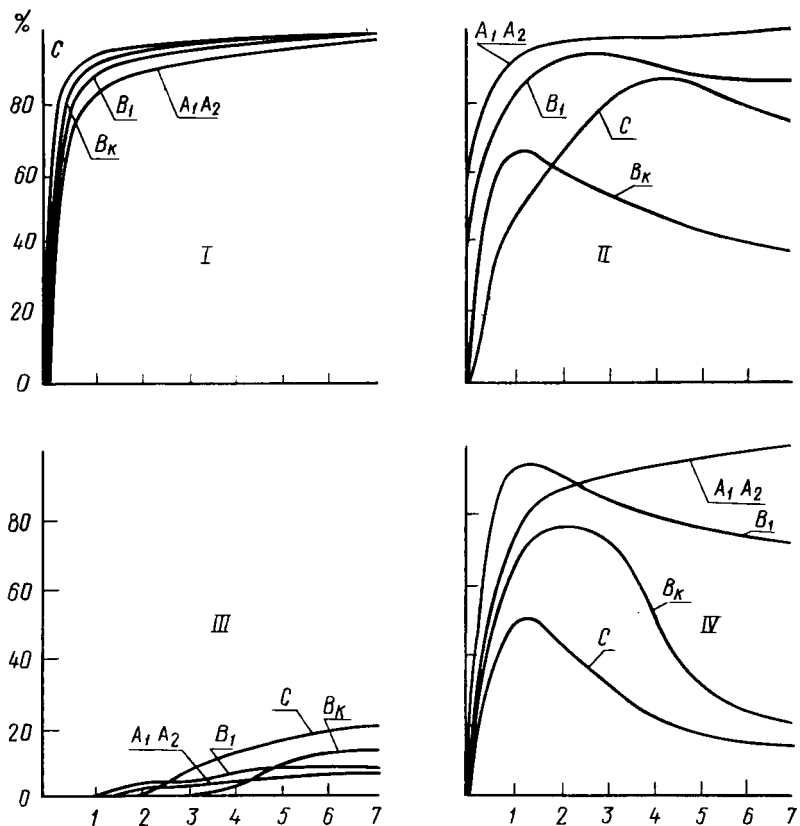


Рис. 1. Включение меченого Ca^{2+} в ППК солонца при действии различных мелиорантов (% от содержания обменного натрия в образце). I — меченый кальций из гипса; II — из почвенных карбонатов при действии серной кислоты; III — из почвенных карбонатов без мелиорантов; IV — меченый кальций из почвенных карбонатов при действии железного купороса. 1—7 — циклы увлажнения — высушивания.

нения — высушивания почвы повторялись, и после завершения каждого из них рассчитывали количество Ca^{2+} , переходящего в 1 н. KCl вытяжку.

В образцы, взятые из каждого горизонта, были введены следующие вещества: Ca^*SO_4 ; Ca^*CO_3 ; $\text{CaSO}_4 + \text{Ca}^*\text{CO}_3$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}^*\text{CO}_3$; $\text{FeSO}_4 + \text{Ca}^*\text{CO}_3$. Звездочкой отмечено соединение с меченым Ca.

Первый этап наблюдений заканчивался при стабилизации содержания Ca^{2+} , включенного в состав ППК.

Результаты, полученные на первом этапе наблюдений, представлены на рис. 1. Отметим основные особенности включения Ca^{2+} в состав ППК при действии различных мелиорантов.

При введении в образцы почв гипса уже после 1-го цикла увлажнения — высушивания не менее чем 80 % Ca^{2+} обнаружено в составе ППК. В последующие циклы полнота включения возрастала, при этом выход Ca^{2+} из состава ППК не наблюдался. В то же время при взаимодействии образцов почвы с гипсом участие Ca^{2+} почвенных карбонатов в процессах формирования катионного состава ППК было незначительное. Включение в состав ППК Ca^{2+} из карбонатов (не более 20 % от возможного) отмечено только после 2—4 циклов увлажнения — высушивания. Было сделано предположение, основанное на литературных данных [1, 3], что ограниченное участие Ca^{2+} карбонатов в мелиоративном действии связано с недостатком углекислого газа в почвенном растворе. Для проверки данного предположения в тех же вариантах опыта (за исключением CaSO_4) проводили повторные циклы увлажнения — высушивания и соответствующие определения, но воду перед каждым увлажнением насыщали углекислым газом. Кроме

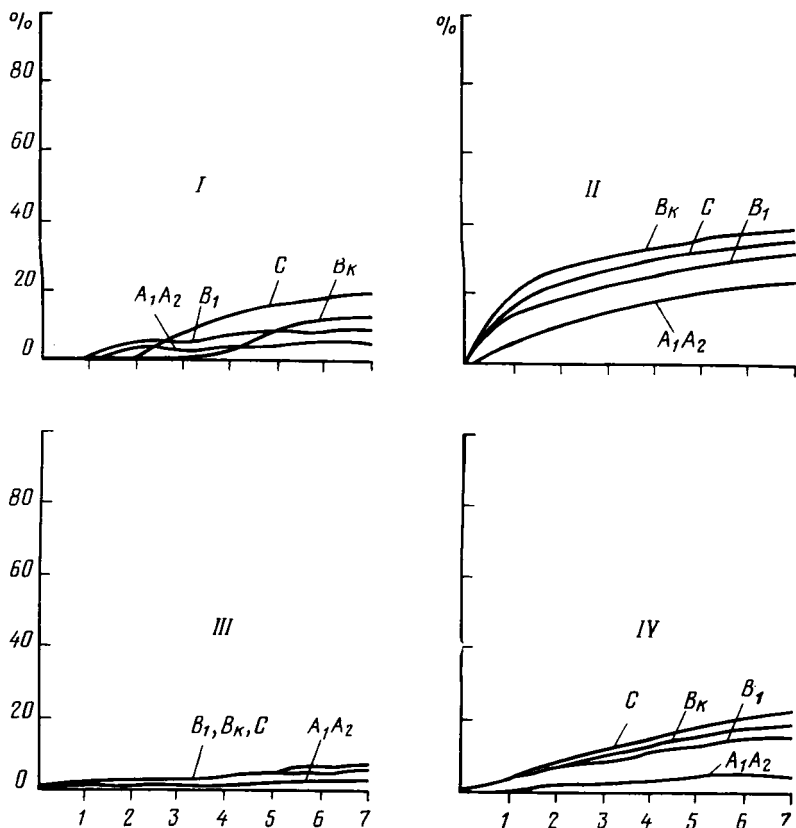


Рис. 2. Влияние углекислого газа, растворенного в почвенной влаге, на включение Ca^{2+} из почвенных карбонатов в ППК солонцов.

I — без CO_2 и мелиоранта; *II* — влага, насыщенная CO_2 , без мелиоранта; *III* — без CO_2 в присутствии гипса; *IV* — влага, насыщенная CO_2 , при введении гипса. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

того, увлажненную почву в течение суток выдерживали в атмосфере CO_2 . Такая обработка практически не повлияла на переход Ca^{2+} из состава меченых карбонатов в ППК, поэтому полученные результаты не приводятся.

Повторно изучалось также включение меченого кальция из карбонатов в состав ППК в вариантах Ca^*CO_3 и $\text{Ca}^*\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4$, но при насыщении воды CO_2 на начальных этапах обработки почвы. Наличие CO_2 в составе почвенной влаги в течение всего эксперимента оказало заметное влияние на переход Ca^{2+} из карбонатов в ППК, особенно при отсутствии в почве гипса (рис. 2).

Полученные результаты дают основание считать, что периоды интенсивного продуцирования CO_2 в почве наиболее благоприятны для перехода Ca^{2+} из карбонатов в ППК. В то же время последующее увлажнение и высушивание почвы при относительно высокой температуре способствуют, по-видимому, стабилизации карбонатов, что затрудняет их последующее растворение даже при наличии CO_2 в составе почвенной влаги.

На начальных стадиях воздействия серной кислоты на почвенные образцы (рис. 1) Ca^{2+} интенсивно включался в ППК из карбонатов почвы, хотя полнота включения была несколько ниже, чем в случае применения гипса. Однако во время последующих циклов увлажнения — высушивания происходил активный процесс выхода Ca^{2+} из состава ППК. Приблизительно такая же картина наблюдалась при обработке почвы FeSO_4 . Важно отметить, что выход Ca^{2+} из ППК сопровождался его интенсивным переходом в нерастворимую форму, т. е. он

Состав обменных катионов в исследуемых образцах солонца при обработке почвы химическими мелиорантами (мэкв на 100 г)

Генетический горизонт и его глубина, см	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ¹⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ¹⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺
	Контрольный образец					H ₂ SO ₄				
A ₁ A ₂ , 0—8	16,5	4,1	1,62	Сл.	Сл.	21,1	4,4	0,44	0,50	0,18
B ₁ , 8—27	21,7	9,2	5,75	0,07	0,09	26,3	10,1	1,36	3,44	0,13
B _K , 27—60	17,2	8,7	5,40	0,08	0,07	20,8	9,2	1,52	3,13	0,19
C, 105—115	16,4	8,4	4,50	0,10	0,08	20,6	8,8	1,00	3,00	0,20
	CaSO ₄ ·2H ₂ O					FeSO ₄				
A ₁ A ₂ , 0—8	16,6	4,0	0,51	Сл.	Сл.	21,2	4,3	0,62	0,82	0,13
B ₁ , 8—27	27,5	8,6	1,21	0,09	0,09	26,5	9,1	1,40	4,71	0,10
B _K , 27—60	21,0	8,5	1,60	0,11	0,08	20,2	9,0	1,64	4,56	0,09
C, 105—115	19,8	8,1	1,13	0,12	0,09	18,8	8,5	1,22	3,74	0,11

Пр и м е ч а н и е. Наименьшая точность определений была для Ca²⁺ и Mg²⁺ — 8—10 %.

не переходил в вытяжку 1 н. KCl. В связи с этим представляет интерес, во-первых, изучение состава катионов в ППК при действии на почвы H₂SO₄ и FeSO₄ и форм осаждения Ca²⁺, вытесненного из ППК.

Для определения качественного состава поглощенных катионов все образцы почв, обработанных H₂SO₄, FeSO₄ и CaSO₄·2H₂O после 5 циклов увлажнения — высушивания, а также специально подготовленные контрольные образцы с введенным в состав их ППК Ca²⁺ из раствора CaCl₂ были обработаны последовательно дистиллированной водой (в соотношении 1 : 10) до отрицательной реакции в центрифугах на меченый Ca (радиометрическая проба). С помощью такой обработки из почвы удаляли основную часть свободных электролитов. Поскольку в ППК почвенных образцов, обработанных H₂SO₄ и FeSO₄, могут содержаться Fe²⁺ и Al³⁺, то для их вытеснения вместе с другими поглощенными ионами и предотвращения осаждения гидроксидов железа и алюминия использовался раствор 1 н. KCl, подкисленный до pH 4,5 (ниже осаждения гидроокисей алюминия и закисного железа). Вытеснение проводили при соотношении почва — раствор 1 : 10, часовом взаимодействии при перемешивании и центрифугировании до отрицательной реакции в центрифугатах на ⁴⁵Ca. Все центрифугаты были объединены, в них определяли Ca²⁺ и Mg²⁺ трилонометрически, сумму Fe²⁺ и Al³⁺ — весовым методом, Fe²⁺ — сульфосалициловым методом, Na¹⁺ — методом фотометрии пламени.

Обработка почвы всеми мелиорантами (табл. 2) приводит к существенному снижению содержания в почве обменного Na¹⁺ и абсолютному повышению содержания Ca²⁺ в составе ППК, несмотря на выход некоторого количества меченого кальция из сорбированного состояния в вариантах с H₂SO₄ и FeSO₄. Это можно объяснить, во-первых, отсутствием идентичности между кальцием, составляющим основной фонд поглощенного кальция почвы, и кальцием, вошедшим в ППК в результате влияния H₂SO₄ и FeSO₄. Вероятно, прочность связи меченого кальция, вошедшего в состав ППК благодаря действию мелиорантов, меньше прочности связи кальция, находящегося длительное время в ППК. В литературе имеются указания на «неоднородность» поглощенного кальция [2]. Кроме того, десорбция меченого кальция из ППК при одновременном увеличении общего количества поглощенного кальция может быть также вызвана отсутствием полной идентичности в свойствах карбонатов почвы и меченых карбонатов, внесенных в почву. Все это свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования изотопно-индикаторного метода и интерпретации полученных результа-

тов применительно к процессам, происходящим при химической мелиорации солонцов.

Следует отметить тенденцию к увеличению емкости катионного обмена, точнее суммы 5 поглощенных катионов под влиянием H_2SO_4 и $FeSO_4$. Природа этого явления требует дальнейшего изучения.

Помимо указанных особенностей, обработка образцов солонца H_2SO_4 и $FeSO_4$ обусловила появление в ППК ионов Fe^{2+} и Al^{3+} , количество которых в некоторых случаях достигало $\sim 10\%$ емкости поглощения. Вопрос о возможности длительного нахождения этих ионов в ППК солонцов, как и их влияние на свойства исследуемых почв, также требует дополнительного исследования.

В связи с наблюдаемыми изменениями в сорбционном комплексе солонцов под влиянием $FeSO_4$ и H_2SO_4 правомочна постановка вопроса о действии последних на состояние и режим элементов минерального питания и другие параметры, определяющие плодородие солонцовых почв.

Полученные результаты по понятным причинам нельзя полностью экстраполировать на натурные условия, тем не менее они свидетельствуют, что такие мелиоранты, как $FeSO_4$ и H_2SO_4 , могут оказывать на солонцы более значительные, разносторонние и глубокие воздействия, чем традиционное мелиорирующее средство — гипс. Возрастающие масштабы применения новых мелиорантов определяют необходимость более детального исследования изменений, происходящих в почвах.

Выводы

1. В лабораторном опыте при использовании ^{45}Ca в результате обработки образцов солонца из различных генетических горизонтов H_2SO_4 и $FeSO_4$, как и гипсом, происходит замещение ионов Na^{1+} в составе ППК на Ca^{2+} , причем действие каждого из перечисленных мелиорантов различное.

2. При действии гипса Ca^{2+} из мелиоранта быстро переходит в ППК и в условиях опыта остается в сорбированном состоянии. Участие Ca^{2+} почвенных карбонатов в мелиорирующем действии может быть ничтожно малым, если в почвенной влаге отсутствует растворенный CO_2 , и значительным (до 30% по сравнению с включением Ca^{2+} из гипса) при высоких концентрациях CO_2 в почвенном растворе. В том случае, когда гипс отсутствует, включение Ca^{2+} карбонатов в ППК может несколько возрастать.

3. В вариантах с H_2SO_4 и $FeSO_4$ кальций почвенных карбонатов интенсивно включается в ППК, но в меньшем количестве, чем при использовании гипса. Кроме того, меченый кальций, поступивший в ППК из карбонатов, довольно быстро вновь выходит из состава ППК. Это прежде всего связано с включением Fe^{2+} и Al^{3+} в ППК из самого мелиоранта (Fe^{2+} в случае применения $FeSO_4$) и из почвенных соединений, трансформирующихся при подкисляющем действии мелиорантов. Кроме того, увеличение содержания поглощенного Ca^{2+} в ППК при обработке почвенных образцов $FeSO_4$ и H_2SO_4 следует рассматривать не как результат направленного поглощения Ca^{2+} почвой, а скорее как результат обратимых, одновременно протекающих процессов сорбции — десорбции, в которых участвуют различные по устойчивости компоненты почвы, содержащие Са.

4. Глубокое и разнобразное воздействие $FeSO_4$ и H_2SO_4 на солонцы (мобилизация полуторных окислов, изменения в составе и емкости ППК и др.) служит основанием для проведения более разносторонних исследований, направленных на изучение действия указанных мелиорантов на свойства солонцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев А. И. Влияние орошения минерализованными водами на основные свойства почв юга Украины и пути повышения их плодородия. — Автореф. докт. дис., 1980. — 2. Духнина Т. П., Минкин М. Б., Остриков М. С. К вопросу

о константах обмена кальция и магния в почвах. — Почвоведение, 1967, № 9, с. 120—125. — 3. Мелиорация солонцов в СССР / Под ред. И. В. Тюрина, И. Н. Антипова-Каратаева, М. Г. Чижевского. М.: Изд-во АН СССР, 1953. — 4. Пинский Д. Л.

Определение энергетических характеристик обменной сорбции ионов Ca^{++} и NH_4^+ в содово-засоленных почвах. — Почвоведение, 1973, № 8, с. 33—39.

Статья поступила 18 октября 1984 г.

SUMMARY

Separate introduction of Ca^{2+} from gypsum and soil carbonates into soil absorbing complex was studied under treating carbonate horizons of the solonets soil with the three soil meliorants: gypsum, sulfuric acid and ferrous oxide sulphate.

Without treating with meliorants Ca^{2+} from soil carbonates practically was not involved into soil absorbing complex. While treating with gypsum the transition of Ca^{2+} into sorbed condition was limited up to 20 % of sorption capacity. It underwent little change under increased concentration of CO_2 in equilibrium solutions. H_2SO_4 and FeO_4 contributed to almost complete saturation of soil absorbing complex with Ca^{2+} from soil carbonates. However, in the absence of wash works and removal of soluble products of interaction from the soil, partial exit of absorbed Ca from soil absorbing complex and its transition in non-exchangable condition.