

## ВЗАИМОВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ, ПОГЛОЩЕННЫХ ПОЧВОЙ

В. И. САВИЧ, Н. П. ПАНОВ, Н. М. МУРАДИ

(Кафедра почвоведения)

Взаимовлияние катионов, сорбированных почвенно-поглощающим комплексом (ППК), еще не исследовано. Между тем этот вопрос имеет большое практическое значение, так как именно взаимодействием указанных катионов можно частично объяснить явление магниевой солонцеватости, изменение подвижности элементов при различном составе ППК [12]. Знание этого эффекта позволяет рассчитать условия, необходимые для создания заданного состава ППК применительно к тем или иным сельскохозяйственным культурам. В работе рассматриваются теоретические подходы к данной проблеме и приводятся экспериментальные данные, подтверждающие их.

## Объекты исследования и методика опытов

В качестве объектов исследования были выбраны следующие почвы: дерново-подзолистая из урхоза «Михайловское» Московской области (П<sub>д</sub>), чернозем выщелоченный с 4-й террасы р. Кубани (Ч<sub>вт</sub>), красная ферраллитная из Республики Мали (Л<sub>кр</sub>), лугово-черноземная древней дельты р. Кубани Краснодарского края (Ч<sub>л</sub>), темноцветная западин Сарпинской низменности Калмыцкой АССР (Ч), солонец лугово-степной черноземный среднестолбчатый Ростовской области (С<sub>нч</sub>), светло-каштановая из Заволжья (К<sub>с</sub>), бурая из Республики Мали (К<sub>б</sub>), солонец светло-каштановый лугово-степной среднестолбчатый из Заволжья (С<sub>нч</sub>), чернозем выщелоченный из урхоза «Муммовское» Саратовской области (Ч<sub>в2</sub>). Все выбранные почвы сугли-

нистого механического состава. В анализ взяты горизонты А<sub>п</sub> и А<sub>1</sub>. Краткая характеристика исследуемых почв приводится в табл. 1.

В 1-м опыте почвы насыщали 0,1 н. хлористыми солями К, Na, Ca, Mg, Al, смесью Na:Mg=4:1; 1:1; 1:4; насыщение проводили по потери реакции на Ca или Fe. Механически сорбированные катионы отмывали водой до потери реакции на Cl<sup>-</sup>. Затем образцы высушивали, и в них определяли следующие показатели: pH, Eh водной суспензии, удельную поверхность по методу Кутелика, набухание на приборе Васильева, липкость, пластичность, максимальную гигроскопическую влажность, капиллярную влагоемкость, водопроницаемость, константу диссоциации функциональных групп ППК, точку нулевого заряда. Константы диссоциации функциональных групп ППК рассчитывали по зависимости  $Eh=f(pH)$  [10],  $pKa=pH$  в точке эквивалентности. Значения pKa определяли также методом потенциметрического титрования с построением дифференциальных кривых титрования [6],  $pKa=0,5$  pH в точке эквивалентности. В качестве титрантов использовали 0,1 н. NaOH и 0,1 н. HCl.

Во 2-м опыте навеску почвы насыщали 0,1 н. раствором хлористых солей Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. Избыток механически и физически сорбированных солей отмывали дистиллированной водой до потери реакции на Cl<sup>-</sup>. В высушенных образцах снимали инфракрасные спектры. К 5 г полученных образцов добавляли 25 мл 0,1 CuCl<sub>2</sub> или ZnCl<sub>2</sub> и после взаимо-

Т а б л и ц а 1

Характеристика объектов исследования

Индекс почвы	Содержание частиц < 0,01 мм, %	pH вод	Гумус, %	Емкость поглощения, мэкв/100 г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Набухание, % от объема
Л <sub>кр</sub>	36,1	5,3	0,4	8	38,4	9,3
Ч <sub>л</sub>	22,3	6,4	4,7	24	107,5	16,4
Ч	25,1	6,8	7,2	23	105,8	10,9
С <sub>нч</sub>	24,3	7,0	5,3	30	85,8	10,7
П <sub>д</sub>	41,0	5,6	1,6	15	46,4	3,4
К <sub>с</sub>	33,5	6,8	2,3	21	63,5	9,5
Ч <sub>в1</sub>	30,2	7,0	5,3	42	131,9	25,9
К <sub>б</sub>	26,2	5,4	2,7	23	81,1	7,3
С <sub>нч</sub>	30,7	7,7	1,2	25	115,8	19,6
Ч <sub>в2</sub> *	52,9	5,6	4,2	33,8	114,8	15,1

\* По данным Н. Н. Поддубного [14].

действия в течение часа проводили фильтрацию. Затем образцы последовательно обрабатывали 25 мл  $H_2O$ ; 25 мл 0,1 н. ЭДТА в 1 н. NaCl при различных значениях pH среды по вариантам. В фильтраатах на атомно-абсорбционном спектрофотометре определяли содержание Zn и Cu. Считалось, что при насыщении почв  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  отрицательный заряд ППК уменьшается как за счет нейтрализации, так и за счет оттягивания электронов от  $ППК-O_2^-$  сорбированными катионами  $M^{n+}$ . Вследствии сорбированных  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  связывались с ППК, причем прочность связи различалась в зависимости от значения положительного заряда ППК, т. е. от индуктивного эффекта  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Если абсолютное количество сорбированных  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  зависит от реакций ионного обмена с катионом, предварительно сорбированным ППК, то прочность их связи в значительной степени связана с индуктивным эффектом этого катиона. В первом приближении прочность связи оценивалась по соотношению количества иона, перешедшего в вытяжку  $H_2O$  и в вытяжку ЭДТА + NaCl. Чем выше это отношение, тем менее прочно связаны  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  с ППК.

#### Оценка взаимовлияния катионов, поглощенных почвой

Сорбируемые ионы оказывают друг на друга определенное влияние, связанное: с наличием индуктивного эффекта, т. е. с различной степенью оттягивания электронов от соседних сорбционных мест; с различной степенью нейтрализации заряда ППК; с неодинаковым участием ионов в комплексообразовании; с перестройкой сорбционных мест ППК.

В данной работе разбирается только индуктивный эффект катионов [3—5, 13, 17].

По силе индуктивного влияния катионы располагаются в ряд, соответствующий плотности их заряда:  $Si^{4+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$  [15].

Катион как заместитель, увеличивающий электроотрицательность связанного с ним кислорода (находящийся в левой части приведенного ряда), одновременно будет уменьшать прочность связи сорбируемого ППК другого иона, находящегося в ряду правее. По К. А. Блэк [1], освобождение катиона из обменной формы усиливается по мере возрастания прочности связи сопряженных обменных катионов.

Практически значение коэффициента индуктивности может быть оценено по константам диссоциации  $pK_a$  функциональных групп ППК при насыщении ППК ионом  $H^+$  и другими катионами.  $\sigma p = pK_0 - pK_1$  [17] для каждой функциональной группы ППК. Косвенно индуктивный эффект можно оценить по прочности связи ионов, сорбированных почвой после предварительного насыщения ППК каким-либо определенным ионом.

В то же время, если сорбции не препятствуют стерические трудности, то на сорб-

ционном месте, где был, например, Ca, могут появиться два иона Na. Значение индуктивного эффекта, обусловленного ими, будет больше, чем значение эффекта, обусловленного одним ионом кальция. Такое явление в ряде случаев осложняет экспериментальное определение индуктивного эффекта. При эквивалентности обмена катионы по значению их индуктивного эффекта могут быть расположены в следующий ряд:  $3Na > 3K > 1,5Mg > 1,5Ca > Al$ . Таким образом, индуктивное влияние катионов соответствует следующим рядам, обусловленным составом ППК и стерическими особенностями сорбционных мест:  $3Na > 3K > 1,5Mg > 1,5Ca > Al$  или  $Al > Mg > Ca > Na > K$ .

Значение индуктивного эффекта зависит также и от плотности заряда ППК. К сожалению, взаимовлияние катионов, поглощенных почвой, как специальный вопрос не рассматривалось в литературе, что и определило необходимость написания данной работы.

#### Экспериментальная часть

Для оценки индуктивного влияния поглощенных катионов изучались ИК спектры и рентгенограммы насыщенных катионами почв, в них определялись константы диссоциации функциональных групп ППК, подвижность сорбированных впоследствии на насыщенных почвах Cu и Zn, водные и физико-механические свойства насыщенных катионами почв. Индуктивный эффект катионов, поглощенных почвой, может быть оценен по прочности водородной связи, установленной методом инфракрасной спектроскопии. Значение энергии H-связи является показателем электронодонорной способности функциональных групп и соединений в целом. Водородную связь H-O-H...N можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие между водой (кислота) и донором электронов (основание). Поэтому сила взаимодействия воды с основаниями (энергия водородной связи) зависит от основности последних. Чем больше значение  $pK_a$ , тем больше энергия водородной связи между основанием и  $H^+$  воды. Образование водородной связи сопровождается растяжением и ослаблением водородной связи протона с остальной частью молекулы X. При этом частота колебания связи X—H, H—O—N уменьшается и соответствующая полоса поглощения смещается в область меньших волновых чисел. Вода при адсорбции на силикатных поверхностях и, очевидно, на почве вначале реагирует как протонодонорное вещество, образуя связь ППК...H—O—N, и лишь при больших заполнениях ведет себя как протоноакцепторное вещество. При снятии ИК-спектров большие значения, на наш взгляд, имеет первый механизм. При большем индуктивном эффекте катиона  $M^+$  ниже плотность электронного облака ацидоида ППК, отсюда меньше прочность водородной связи [9, 16]. Это соответствует сдвигу полосы  $3450\text{ см}^{-1}$  и  $3600\text{ см}^{-1}$  в область больших волновых чисел. Отме-

Т а б л и ц а 2

Индуктивный эффект катионов, поглощенных почвой (в числителе — в кислом интервале, в знаменателе — в щелочном)

Индекс почвы	$\sigma p = pK_1 - pK_0$ для почв, насыщенных катионами			
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Л <sub>кр</sub>	0,8	0,3	0,0	-0,2
	0,5	-0,4	-0,2	-0,7
Ч <sub>л</sub>	0,2	0,3	0,1	-1,1
	0,4	0,4	0,2	-1,0
Ч	0,1	0,3	0,0	-1,2
	0,0	0,1	-0,2	-1,4
С <sub>нч</sub>	0,0	0,3	0,3	-1,3
	-0,1	0,2	0,3	-1,3
П <sub>д</sub>	0,9	-0,1	0,2	-0,5
	0,5	0,5	0,3	-0,3
К <sub>с</sub>	0,3	0,2	0,0	-1,2
	0,1	0,1	-0,1	-1,3
Ч <sub>в1</sub>	0,1	0,2	0,0	-1,1
	-0,1	-0,1	-0,3	-1,3
К <sub>б</sub>	0,1	0,2	-0,3	-0,4
	0,2	0,5	-0,5	-1,0
С <sub>нк</sub>	0,0	0,2	-0,1	-1,4
	0,3	0,2	0,0	-1,0

чены следующие максимумы характеристических полос поглощения: для П<sub>д</sub> — Fe — 3650 и 3460 см<sup>-1</sup>, для Ч<sub>в</sub> — Fe — 3650 и 3470, для П<sub>д</sub> — Na — 3640 и 3450, для Ч<sub>в</sub> — Na — 3640 и 3440 см<sup>-1</sup>.

Поглощение в области больших волновых чисел наблюдалось и при насыщении почв Mg и Ba.

Наиболее рельефно-индуктивный эффект проявляется на константах диссоциации функциональных групп ППК (табл. 2).

За  $pK_0$  принимается одна из усредненных констант диссоциации функциональных групп ППК R—COOH, R—OH при насыщении почвы Ca. Это обусловлено тем, что почвы в моноионной форме, насыщенные Ca, отличаются наиболее благоприятными агрономическими свойствами.

Как видно из табл. 2, значение  $pK_1$  для отдиссоциации R—COOH, R—OH наибольшее при насыщении почв Na и наи-

меньшее при насыщении их Al. Это соответствует большему оттягиванию электронов от сорбционного места ацидоида ионом Al<sup>3+</sup> и увеличению

$$K_a = \frac{[R-COO^-][H^+]}{[R-COOH]}$$

$$K_a = \frac{[R-O^-][H^+]}{[R-OH]}$$

Индуктивный эффект для разных типов почв неодинаков. Исходные почвы по значению  $pKa$  функциональных групп можно расположить в следующий ряд: Ч>С<sub>нч</sub>>>Ч<sub>л</sub>>С<sub>нк</sub>>Ч<sub>в2</sub>>К<sub>б</sub>>П<sub>д</sub>>К<sub>с</sub>>Л<sub>кр</sub>. Повидимому, чем больше плотность заряда сорбционного места ацидоида (больше значение  $pKa$  функциональной группы R—COOH, R—OH), тем меньше влияние индуктивного эффекта поглощенных катионов. Максимальное значение  $pKa$  в исходной почве (Ч, С<sub>нч</sub>) соответствует большему индуктивному эффекту за счет Al<sup>3+</sup> и меньшему за счет Na<sup>+</sup>, минимальное в исходной почве (Л<sub>кр</sub>, П<sub>д</sub>) — меньшему индуктивному эффекту за счет Al<sup>3+</sup> и большему за счет Na<sup>+</sup> (по сравнению с другими почвами). Таким образом, индуктивный эффект катионов, поглощенных почвой, зависит и от усредненного значения  $pKa$  функциональных групп ППК.

Коэффициент индуктивности определяется плотностью заряда на катионе заместителя, его размером, чувствительностью сорбционных мест ППК к стерическому и энергетическому эффектам заместителей. Естественно, что значение этого показателя не может быть одинаковым для разных почв и для различных функциональных групп одной почвы:  $pK_1 - pK_0$  для чернозема меньше, чем для дерново-подзолистой почвы (табл. 3).

Зависимость индуктивного эффекта от свойств заместителя и ППК определяется выражением

$$pK_1 - pK_0 = ax + v,$$

где  $a$  — значение электроотрицательности атома;  $x$  — чувствительность функциональной группы к энергетическому влиянию заместителя,  $v = cy$  ( $c$  — стерическое влияние заместителя;  $y$  — чувствительность функциональной группы к стерическому влиянию заместителя). Построив график в координатах  $pK_1 - pK_0 \rightarrow f(a)$ , можно найти  $x$  и  $v$ . В дальнейшем, зная  $ax = K$  и задавшись значением  $c$  из формулы  $pK_1 - pK_0 = K + cy$ , находим

Т а б л и ц а 3

Коэффициент индуктивности для различных функциональных групп ППК

Почва	$pK_i - pK_0$ при насыщении почв	
	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
П <sub>д</sub>	-0,1; -1,0; +0,7; +0,2	-0,2; -1,4; -0,9; -0,7
Ч <sub>в1</sub>	-0,1; -0,2; -0,3; -0,3	-0,1; -0,2; -1,5; -0,4

Изменение свойств почв под влиянием поглощенных катионов

Определяемый параметр	Отношение параметров при насыщении почв Na и при насыщении их Al			
	Л <sub>кр</sub>	П <sub>д</sub>	Ч <sub>в1</sub>	Ч <sub>д</sub>
Максимальная гигроскопическая влажность	1,04	1,1	1,1	1,1
Теплота смачивания	0,7	0,9	1,1	1,0
pH <sub>вод</sub>	1,4	1,4	1,6	1,7
Удельная поверхность	0,9	0,9	0,5	0,9
Набухание	2,0	1,7	2,2	2,6
Липкость при влажности, %:				
25	0,6	0,5	3,6	1,7
35	0,7	1,1	2,7	2,1
Пластичность:				
a	1,0	1,8	1,2	1,0
b	1,6	1,5	3,9	2,0
Капиллярная влагоемкость	0,9	0,9	0,6	0,8
Скорость поднятия воды	1,7	1,5	29,0	25,0
Впитывание	0,19	0,01	0,007	0,004
Фильтрация	1,0	12,0	101,5	101

$$y = \frac{(pK - pK_0) - K}{c}$$

По полученным данным, для дерново-подзолистой почвы  $x=0,63$ , а  $\sigma=-0,55$ . Однако описание экспериментальных данных было недостаточно хорошим. Приняв в качестве  $c$  энтропию ионов, размер ионов в гидратированном и негидратированном состоянии, мы не смогли удовлетворительно описать экспериментальные зависимости во всем изучаемом интервале  $pKa$ .

Индуктивный эффект, безусловно, влияет на константы обмена, коэффициенты селективности. Наши исследования показали, что для серой лесной почвы, насыщенной Na,  $K_{Na-K} = 2,9$ , а при насыщении этой почвы  $Na+K$   $K_{Na-K} = 0,2$ . Это связано с индуктивным влиянием K, меньшим оттягиванием электронов от кислорода и большей связью  $Na-O-ППК$  (одновременно здесь проявляется тенденция большей селективности к поглощению иона при меньшей его доле в ППК). В то же время значение  $K_{K-Na}$  и в почве, насыщенной K, и в почве, насыщенной Na, равно 0,2. При этом Na как заместитель обусловил уменьшение прочности связи K в ППК, но в связи с увеличением доли Na в сорбенте он стал поглощаться слабее.

В соответствии с такой же тенденцией для серой почвы, насыщенной Na,  $K_{Na-Ca} = 5,1$ ;  $K_{Na-Mg} = 5,5$ , а для этой же почвы, насыщенной Na-K,  $K_{Na-Ca} = 1,5$   $K_{Na-Mg} = 1,1$ .

Индуктивный эффект сказывается и на физико-механических свойствах почв. Однако в данном случае большее значение имеет плотность заряда не отдельного сорбционного места, а ППК. При оценке индуктивного эффекта следует учитывать замену двух ионов Na ионем Ca и Mg или трех ионов Na ионем Al.

Как видно из полученных данных (табл. 4), под влиянием поглощенных Na и Al

свойства почв изменяются неодинаково. В черноземе по сравнению с дерново-подзолистой почвой больше теплота смачивания, содержание гумуса и минералов типа 2:1, т. е. составных частей ППК с высокой плотностью заряда, больше значения  $pKa$  функциональных групп ППК. Это свидетельствует о большей плотности заряда и большем количестве ацидоидов селективных к сорбции  $H^+$  и диполей молекул воды.

Полученные данные позволяют заключить, что на почвах с высокой плотностью заряда (выщелоченный чернозем и черноземно-луговая) различия в уровне индуктивного эффекта Na и Al в большей степени проявлялись на таких параметрах, как уровень pH, максимальная гигроскопическая влажность, теплота смачивания, набухание, липкость, пластичность, скорость поднятия воды, фильтрация, и меньше на параметрах Eh, удельной поверхности, капиллярной влагоемкости, впитывания. Полученные данные могут быть частично объяснены следующим образом. Три иона Na обусловили более значительное уменьшение суммарной плотности заряда ацидоида ППК, чем один ион  $Al^{3+}$ . Это привело к усилению ионной связи с ППК всех катионов, к увеличению дисперсности и  $\zeta$ -потенциала. В то же время при замене в ППК иона  $Al^{3+}$  тремя ионами  $Na^+$  увеличиваются гидратная оболочка и в целом степень гидрофильности ППК. Теоретически на почвах с низкой плотностью заряда ацидоида индуктивный эффект поглощенных катионов проявляется сильнее. Действительно, индуктивный эффект двух ионов Na в почвах Л<sub>кр</sub> и П<sub>д</sub> вызвал большее уменьшение теплоты смачивания, гигроскопии, максимальной гигроскопии, чем в Ч<sub>в1</sub> и Ч<sub>д</sub>. Абсолютное значение изменения параметров почвы под влиянием индуктивного эффекта поглощенных катионов выше в

Оценка индуктивного эффекта по степени подвижности ионов  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$   
(для дерново-подзолистой почвы)

Катион, которым насыщена почва	Соотношение ионов, перешедших в вытяжки $\text{H}_2\text{O}$ и ЭДТА, $\cdot 10^3$					
	pH 4,0		pH 7,0		pH 10,0	
	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu
$\text{Na}^+$	5	7	8	13	13	14
$\text{Ca}^{2+}$	189	40	185	38	221	40
$\text{Ba}^{2+}$	454	161	466	179	420	188
$\text{Mg}^{2+}$	207	83	220	89	152	72
$\text{Fe}^{3+}$	564	542	838	1130	590	694
$\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}} = 5$	192	54	143	66	255	78
$\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}} = \frac{1}{5}$	147	53	207	75	189	67
$\frac{\text{Mg}}{\text{Na}} = 5$	144	43	182	54	187	51

том случае, если в ней имеется значительное количество компонентов, на которые этот эффект может подействовать. Судя по абсолютным значениям параметров, черноземы оказались наименее устойчивыми к изменению гигроскопической и максимальной гигроскопической влажности, набухания, теплоты смачивания, липкости, капиллярной влагоемкости, фильтрации. Красная ферралитная и дерново-подзолистая почвы были более устойчивы к изменению этих параметров вследствие изменения состава поглощенных катионов.

Индуктивный эффект, изменяя плотность заряда ацидоида ППК, безусловно, влияет и на прочность связи с ППК других поглощенных катионов. Нами совместно с Ю. Н. Поддубным изучалась подвижность  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$ , сорбированных дерново-подзолистой почвой, насыщенной различными катионами (табл. 5).

Соотношение ионов, вытесняемых  $\text{H}_2\text{O}$ , к ионам, вытесняемым более сильным десорбентом (0,1 н. ЭДТА в 1 н.  $\text{NaCl}$ ), характеризует степень их подвижности. Степень подвижности  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$ , сорбированных почвой, больше при предварительном насыщении почв  $\text{Fe} > \text{Ba} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na}$ .

Интересно, что совместное влияние катионов  $\text{Ca} + \text{Mg}$ ;  $\text{Mg} + \text{Na}$  не всегда равноценно сумме их влияния. Наличие индуктивного эффекта позволяет глубже интерпретировать отдельные вопросы генезиса и плодородия почв. Индуктивный эффект катионов, поглощенных почвой, является одной из причин увеличения дисперсности солонцов, оглеенных и кислых почв, т. е. почв, содержащих в ППК  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Mn}$ . При наличии в ППК  $2\text{Na}^+$ ,  $2\text{K}^+$ ,  $2\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  снижается плотность электронного облака на сорбционных местах ацидоидов ППК. Это приводит к уменьшению силы притяжения разноименно заряженных частиц, увеличению  $\zeta$ -потенциала в мицеллах, сопряженных с оказывающим индуктивное влияние катионом, к увеличению подвижности других

ионов, сорбированных ППК. В малонатриевых солонцах ион  $\text{Mg}$  оказывает более сильное индуктивное влияние, чем ион  $\text{Ca}$ . Замена иона  $\text{Ca}^{2+}$  двумя ионами  $\text{Na}^+$  вызывает еще большее уменьшение плотности заряда ацидоидов ППК, в результате возрастает  $\zeta$ -потенциал, уменьшается сила притяжения разноименно заряженных частиц, увеличивается их гидратация и, как следствие, дисперсность почв.

Индуктивное влияние сказывается не только на плотности заряда сорбционных мест, но и на степени гидратации и дисперсности частиц [8]. Гидратация двух поглощенных ионов  $\text{Na}$ , а также иона  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  выше, чем иона  $\text{Ca}$ . Это способствует увеличению количества адсорбированной воды при их поглощении. Таким образом, катионы, обладающие большим индуктивным эффектом, сильнее уменьшают плотность заряда ацидоида ППК, что способствует увеличению дисперсности. В то же время в связи с большей плотностью положительного заряда они более гидратированы, что также способствует увеличению дисперсности почвы в целом.

Поглощенные катионы влияют и на прочность связи диполей молекул воды с ППК. Она теоретически выше при большей плотности заряда на сорбированном катионе, но в то же время может быть увеличена при повышении дисперсности системы вследствие освобождения для реакции новых сорбционных мест. Отсюда понятна большая удельная поверхность у почв, насыщенных  $\text{Na}$ , чем у почв, насыщенных  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ , при ее расчете не по уравнениям БЭТ, а по уравнению Овчаренко [11] на основании дифференциальной гравиметрии. В последнем случае учитывается общее количество молекул адсорбированной воды, а не только молекул определенной прочности связи, как по методу БЭТ. При оценке по методу БЭТ и методу Кутелика определяются только площади сорбционных центров, характеризующихся высокой проч-

ностью связи воды с ППК, удельная поверхность выше у почв, насыщенных  $Fe^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$ , а не у насыщенных  $Na^+$ . Этот факт отмечается рядом авторов [2 и др.].

Таким образом, поглощенные катионы оказывают индуктивное влияние на плотность заряда ацидоидов ППК, степень гидрофильности и дисперсности системы. Значение индуктивного эффекта обусловлено как плотностью заряда поглощенного катиона, так и его размером, оно зависит от плотности заряда ППК и сопутствующих ионов. Индуктивное влияние поглощенных катионов на плотность заряда ацидоидов ППК, на степень гидрофильности и дисперсности не всегда одинаковое. Влияние поглощенных катионов на водно-физические и физико-механические свойства почв определяется их суммарным действием на указанные выше параметры.

### Выводы

1. Установлено наличие взаимовлияния катионов, поглощенных ППК. По уровню этого влияния на константы диссоциации  $H^+$  от функциональных групп ППК катио-

ны располагаются в следующий ряд:  $Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$ , а по уровню влияния индуктивного эффекта на водно-физические и физико-механические свойства почв —  $3Na > 3K > 1,5 Mg > 1,5 Ca > Al$ .

2. Изучаемый эффект зависит от плотности заряда ППК, емкости компонентов ППК, способных изменять свои параметры под его влиянием, от чувствительности этих компонентов к индуктивному эффекту. Черноземы оказались менее устойчивы к изменению под влиянием индуктивного эффекта большинства водно-физических и физико-механических свойств, чем дерново-подзолистая и красная ферралитная почвы.

3. Индуктивный эффект, изменяя плотность заряда ацидоидов ППК, влияет на прочность связи с ППК других поглощенных ионов. Степень подвижности  $Cu$  и  $Zn$ , сорбированных почвами, была больше при предварительном насыщении последних  $Fe > Ba > Mg > Ca > Na$ .

4. Наличие взаимовлияния катионов служит дополнительным объяснением отрицательных свойств малонатриевых солонцов, увеличения дисперсности кислых и оглеенных почв.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Блэк К. А. Растение и почва. М.: Колос, 1973.— 2. Витязев В. Г., Раббей А., Ключников А. Н. Влияние обменных катионов на общую и внешнюю активную поверхность некоторых глинистых минералов почв.— В сб.: Особенности почвенных процессов дерново-подзолистых почв. М.: ТСХА, 1977, с. 129—139.— 3. Гаммет Л. Основы физической органической химии. Скорости равновесия и механизмы реакций. М.: Мир, 1972.— 4. Гордон А., Форд Р. Спутник химии. М.: Мир, 1976.— 5. Гордон Ф., Смит Х. Физическая геохимия. М.: Недра, 1968.— 6. Зырин Н. Г., Орлов Д. В. Физико-химические методы исследования почв. М.: Изд-во МГУ, 1964.— 7. Исаакс Н. Практикум по физической органической химии. М.: Мир, 1972.— 8. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970.— 9. Корякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). М.: Наука, 1973.— 10. Никольский Б. П., Пальчев-

ский В. В. Окредметрия. Л.: Химия, 1975.— 11. Овчаренко М. М. Коллоидно-химическая природа минеральной части почвенного поглощающего комплекса солонцов.— Автореф. канд. дис. М., 1974.— 12. Панов Н. П. Генезис малонатриевых солонцов.— В сб.: Современные почвенные процессы. М.: ТСХА, 1974.— 13. Поваренных А. С. О количественной оценке состояния химической связи в минералах.— Докл. АН СССР, 1956, т. 109, № 5, с. 993—995.— 14. Поддубный Н. Н. Развитие современного почвообразовательного процесса в автоморфных почвах и изменение их вещественного состава под влиянием с.-х. использования.— Автореф. докт. дис. М., 1973.— 15. Савич В. И. Некоторые закономерности ионного обмена в почвах.— В сб.: Современные почвенные процессы. М.: ТСХА, 1974, с. 164—181.— 16. Степанов И. С. Применение метода инфракрасной спектроскопии в почвоведении. М.: Почв. ин-т им. В. В. Докучаева, 1976.— 17. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. М.: Химия, 1968.

Статья поступила 19 июня 1981 г.

### SUMMARY

Theoretical explanation of the inductive effect of cations absorbed by the soil is given in the paper. According to the level of the influence of the inductive effect on constants of dissociation of  $H^+$  from functional groups of Soil Absorbing Complex, cations are arranged in such succession:  $Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$ , and according to the level of the influence of the inductive effect on aqua-physical and physicomechanical soil properties the succession is:  $3Na > 3K > 1,5Mg > 1,5 Ca > Al$ . Chernozems proved to be more resistant to changes under the influence of the inductive effect of most aqua-hysical and siconmechanical soil properties than soddy-podzolic and ferralitic soils. The degree of mobility of  $Cu$  and  $Zn$  sorbed by the soils was higher when the latter were saturated with  $Fe > Ba > Mg > Ca > Na$  cations. Undesirable properties of low-sodium solonetz soils and rather high dispersion of acid and gleyed soils are explained on the base of the inductive effect.