ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.41(575.1)

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ РАСЧЕТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРОВ

А. Рамазанов, А. Ахатов, В. Насонов

Ташкентский институт ирригации и мелиорации. Среднеазиатский научно-исследовательский институт ирригации, Узбекистан

В статье дается реальное представление об обменных процессах, химическом составе и концентрации почвенных растворов (без трудоемкого их выделения) и методе, позволяющем получить моделирование ионосолевого комплекса на основе фактических результатов водных вытяжек и состава поглощающего комплекса.

Существующие классификации засоленных или подверженных засолению почв основаны на определении токсичных солей в почвенном растворе [1], отдельных токсичных ионов и суммы токсичных солей в водной вытяжке [2,3].

Многочисленные исследования химического состава засоленных почв показывают, что определение солей в почве общепринятыми методами (на основе данных водной вытяжки) не полностью отражают реальную картину распределения ионов в твердой, жидкой и поглощенной фазе. Дело в том, что при этом за истину принимается та часть солей, которая растворяется в 500 мл воды при анализе 100 г почвы при соотношении вода почва - 5:1. Однако в реальных условиях, помимо множества других факторов (питательный режим, водно-физические свойства почв) влияние засоления может существенно корректироваться изменением влажности почв, т.е. концентрации почвенного раствора, которая, в свою очередь, зависит от интенсивности обменных реакций с почвенно-поглощающим комплексом.

Почвенный раствор (ПР) – это неидеальный гетерогенный водный раствор полиэлектролитов, находящийся в равновесии с твердой, поглощенной фазой и почвенным воздухом. Он играет важную роль для роста и развития растений, формирования урожайности сельскохозяйственных культур, обеспечивает питание растений. В условиях засоления важно знать его концентрацию и состав с точки зрения солеустойчивости растений. Увеличение содержания солей в почве приводит к повышению концентрации почвенного раствора, увеличивая осмотическое давление. Это хорошо иллюстрируется данными рисунка 1, из которого видно, что при одинаковых условиях (равные концентрации ПР) создается разное давление, которое имеет различные интервалы влияния на урожай. Этот факт указывает на необходимость:

а) дифференцированно, с учетом генезиса почв, изучать и учитывать влияние ПР на процессы осмоса и урожай сельскохозяйственных культур;

б) выявить в этих условиях роль химического состава ПР на величину осмотического давления.

По данным М.А. Панкова оптимальная величина осмотического давления для хлопчатника составляет 2-4,3 атм, а фактически она составляет в незасоленных почвах – 1,37-3,29 атм, на среднезасоленных – 2,3-6 атм, на солончаках – 8,54-24,39 атм. Следует учитывать, что концентрация почвенного раствора в природных условиях динамична и тесно связана с режимом влажности [4]. По сведениям Н.Г. Минашиной в полевых условиях при равном содержании солей, концентрация почвенного раствора, в зависимости от влажности, может изменяться в 2-3 раза, поэтому влияние влажности обязательно следует учитывать при сопоставлении данных водной вытяжки и почвенных растворов [1].

В.А. Ковда, сравнивая состав водной вытяжки и порового раствора, обнаружил

несоответствие между содержанием ионов натрия и магния, что объяснил дополнительным переходом их в водную вытяжку из поглощенного состояния или растворением их солей, отрицательной адсорбцией ионов натрия и магния [5].

О.А. Грабовская придавала основное значение обменным реакциям [6]:

$$\text{ППК} \left|{}^{Na}_{Na}\right. + Ca^{2+} \Rightarrow \left|\right. Ca + 2Na^{+}$$

П.И. Шаврыгин указывая на токсичность ионов почвенных растворов для различных сельскохозяйственных культур (хлопчатник, зерновые) отмечает, что водная вытяжка извлекает из почвы ионы, находящиеся в твердой фазе и это дает не вполне верное представление о пределе токсичности солей [7].

П.С. Панин отмечает, что хлористый магний, имевшийся в почвенном растворе, совершенно отсутствует в составе водной вытяжки. В то же время, в них обнаружены значительные количества сульфата натрия, которого не было в почвенном растворе. Водными вытяжками из почвы извлечено хлористого натрия, сульфата магния, гипса, гидрокарбонатов больше, чем их находилось в почвенном растворе [9].

В.С. Муратова, В.Ю. Маргулис проводя опыты в Голодной степи (совхоз 5, 6) обнаружили, что между концентрацией почвенного раствора и содержанием токсичных солей в водной вытяжке наблюдается прямопропорциональная зависимость. При этом авторы отмечают, что в гипсоносных горизонтах содержание легкорастворимых солей в водной вытяжке выше, чем в почвенном растворе (до 3-5 мг-экв). По их мнению, это связано с растворением дополнительного количества сульфатов и гидрокарбонатов кальция при приготовлении водной вытяжки [10].

Н.Г. Минашина исследуя гипсоносные почвы подразделила содержание солей на два типа: актуальное – измеряемое в почвенном растворе и общее – извлекаемое водной вытяжкой [11]. В своей работе,

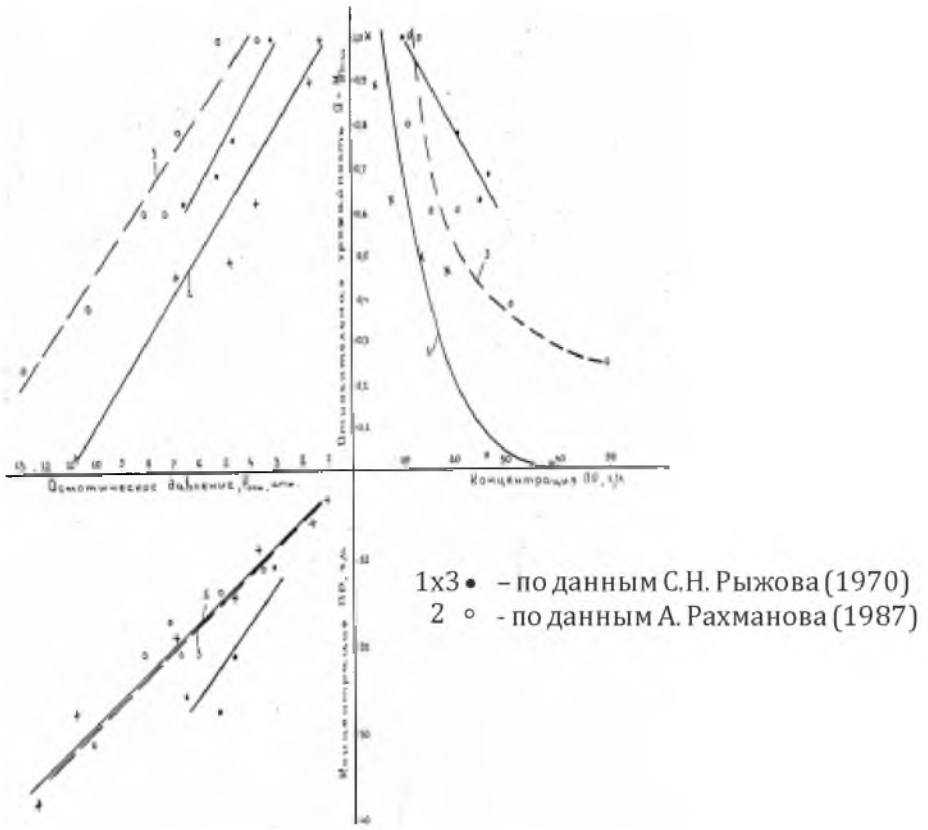


Рисунок 1 - Зависимость осмотического давления от концентрации почвенного раствора и влияние их на урожай хлопчатника

на основе обобщения ряда исследований она отмечает, что различия в содержании солей на единицу массы в водной вытяжке и поровом растворе, более всего относятся к кальциевым солям и очень в малой мере к хлор-иону, что объясняется влиянием поглощенных оснований, точностью анализа, пестротой содержания солей в образцах, растворением минералов солей из твердой фазы, содержание которых в почвенном растворе ограничено из-за малой растворимости (глауберит $CaSO_4$ x Na_2SO_4) или механической изолированности кристаллов солей, заключенных в известковые, гипсовые или глинистые капсулы. При этом автор указывает, что эти причины не получили пока ни качественной, ни количественной характеристики.

Н.Б. Хитров исследуя различные методы по выявлению состава ионо-солевого комплекса, пришел к выводу, что все существующие методы нарушают естественное соотношение ионо-солевого комплекса, и в свою очередь, предложил метод, достоинством которого является выделение воднорастворимых солей; обменных катионов; карбонатов кальция, магния и гипса из одной навески [12]. Выделение проводится в следующем порядке:

1) водорастворимые соли переводят в раствор путем увлажнения навески дистиллированной водой до 20-40 % (весовых), в зависимости от механического состава, и удаляют (отмывают) 70 % этанолом; отмывочная жидкость собирается и анализируется на содержание ионов Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+;

2) после удаления солей вытесняют обменные катионы реактивом Пфеффера;

3) оставшиеся в навеске (после удаления солей и вытеснения обменных катионов) карбонаты и гипс растворяют в соляной кислоте.

Первые два пункта соответствуют методу Пфеффера в модификации В.А. Молодцова и В.П. Игнатовой [13]. Автор добавляет только последнюю операцию – растворение карбонатов и гипса в соляной кислоте.

Еще одним фактором, определяющим количество извлекаемых солей при приготовлении водной вытяжки, является размер исследуемых частиц, время взбалтывания суспензии и температура проведения исследований. По мнению Н.Г. Минашиной и В.П. Игнатовой эти два фактора существенно влияют на результаты анализа [14]. В общепринятой методике исследований (СоюзНИХИ, 1963) этот вопрос решается регламентацией времени взбалтывания – 5 мин, размеры исследуемых частиц – 1 мм, температура при проведении опыта – 18-25°С.

Все вышеперечисленное указывает на то, что водная вытяжка не вполне реально отражает состав водорастворимых солей в исследуемых почвах. Для сильнозасоленных гипсоносных почв это проявляется в несоответствии соотношения сульфатов и хлоридов. Кроме того, при приготовлении водной вытяжки изменяется соотношение катионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ - что способствует вытеснению из поглощенного комплекса Na^+, Mg^{2+} в раствор, и, в свою очередь, приводит к несоответствию состава водной вытяжки реальному содержанию солей в почвенном растворе. Это проявляется в повышении щелочности, появлении соды.

При приготовлении образца к анализу меняется воздушный режим. Э.А. Соколенко, Е.Н. Зеличенко и др. [15], отмечают изменение порциального давления CO_2, находящегося в равновесии с растворенным углекислым газом:

$$CO_{2атм} \rightleftarrows CO_{2раст} + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-,$$

откуда $CO_3^{2+} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaCO_{3\,тв\,фаза}$

вся система находится в равновесии до тех пор, пока не изменится содержание растворенного CO_2, величина которого зависит от $P_{CO2атм}$. При высушивании образца происходит следующее:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2+} \Rightarrow CaCO_{3\,тв\,фаза}$$

$$Mg^{2+} + CO_3^{2+} \Rightarrow MgCO_{3\,тв\,фаза}$$

что приводит к выходу из раствора CO_3^{2-}, а это в свою очередь к распаду гидрокарбонатных ионов:

$$HCO_3^- \Rightarrow H^+ + CO_3^{2-}, \text{откуда}$$

$$H^+ + HCO_3 \rightleftarrows H_2CO_3 = H_2 + CO_2\uparrow$$

Количество потерянной углекислоты при высушивании образца (в молях), равно половине выпавшей твердой фазе. При проведении анализа происходит поглощение CO_2 из атмосферного воздуха, но его величина меньше выделившейся.

Другая причина – это закрытая система, что приводит к росту CO_3^{2-} в растворе, тогда CO_3^{2-} переходит в HCO_3^-, соединяясь с H^+. Поэтому, кроме карбонатных групп будут находиться и ощутимые количества гидроксильных групп. Все это может привести к тому, что, несмотря на малую растворимость кальцита, при низком порциальном давлении CO_2 (PCO_2), содержание CO_3^{2-} и OH^- в водной вытяжке может достичь больших величин и превысить порог токсичности, даже при отсутствии соды в исходной почве. Следовательно: в водной вытяжке (соотношение вода : почва = 5 : 1) происходит трансформация качественного и количественного состава водорастворимых солей, что указывает на относительность достоверности ее результатов и требует уточнения.

В США, Западной Европе широко применяется анализ вытяжки из водонасыщенных паст. Результаты этого вида анализа ближе к почвенным растворам, чем анализ водной вытяжки, т.к. соотношение вода : почва равно 1, однако и он не лишен того же недостатка – дополнительное количество воды, кроме того, этот вид анализа довольно трудоемок.

Исходя из вышеизложенного, в ученом мире длительное время идет спор между сторонниками направлений по вопросу, в каком количестве воды должна растворяться почва с целью определения реального содержания солей во всех трех фазах: растворенной, твердой и поглощенной.

В мелиоративном почвоведении длительное время применяется пересчет водной вытяжки на гипотетические соли. Методика пересчета представляет собой схему, по которой в первую очередь, связывают ионы CO_3 с натрием, избыток CO_3^{2-} с магнием. Ионы HCO_3^- связывают с кальцием, а их остаток с магнием и натрием. Ионы SO_4^{2-} связывают в соли, начиная с менее растворимых $CaSO_4$, затем $MgSO_4$ и Na_2SO_4, ионы хлора – последовательно – с натрием, магнием, кальцием.

Так как расчет гипотетических солей производится на основе результатов анализов водной вытяжки, ему присущи те же недостатки: недоучет обменных реакций происходящих при приготовлении водной вытяжки и вынос дополнительного количества солей из твердой фазы. Существующая методика определения состава водорастворимых солей в почве, а также методика пересчета данных водной вытяжки искажает или не вполне реально отражает формы и состав солей в почве. Это наиболее проявляется при анализе сильнозасоленных гипсоносных почв, где процесс ионой адсорбции четко выражен, в связи с большим запасом кальция в твердой фазе.

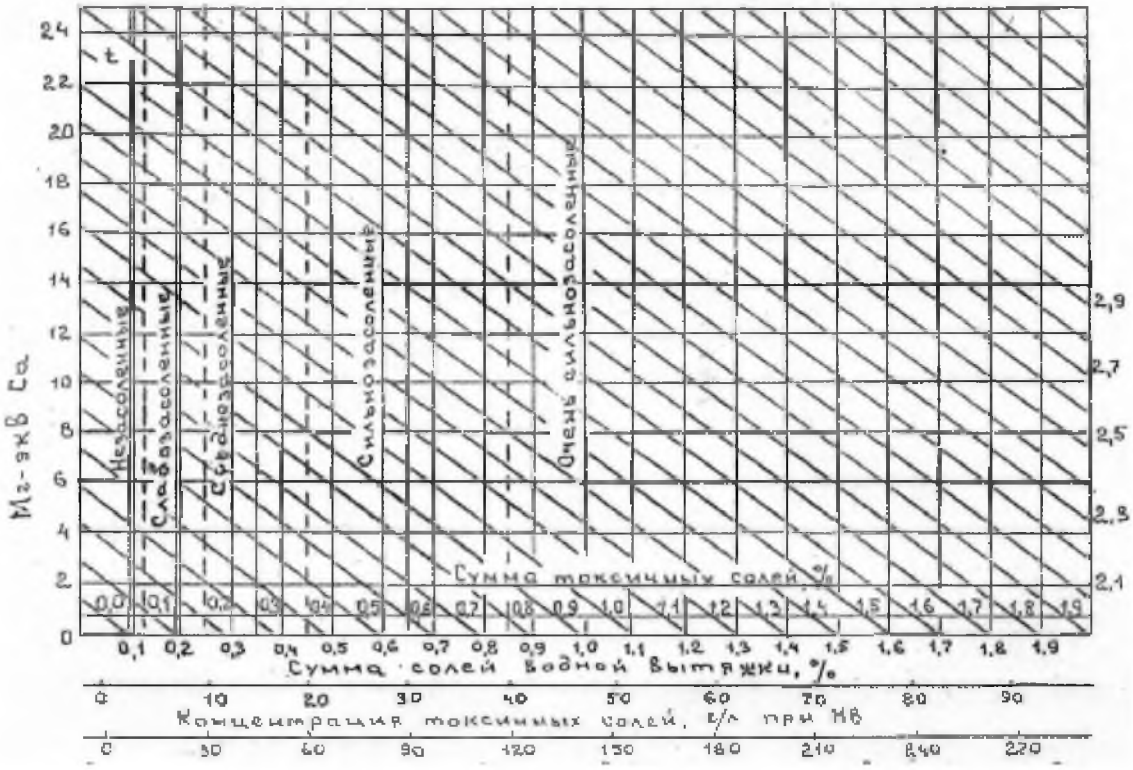
Н.Г. Минашиной [1] предложена относительно простая методика определения содержания токсичных солей в почве и концентрации почвенного раствора (г/л) по данным водных вытяжек, основанная на законах взаимодействия ионов и образования солей (рисунок 2).

Ею же разработана классификация орошаемых почв по степени засоления, учитывающая концентрацию солей в почвенном растворе и угнетающее действие их на растения при наименьшей влагоемкости (НВ) (таблицы 1, 2).

Методика Н.Г. Минашиной оценивает «актуальное» (прогноз непосредственной реакции на растения) засоление почв в корнеобитаемом слое 0-60 см и пригодна для контроля засоления почв. Относительно учета качественных изменений в почвенном растворе, автор подчеркивает, что пока не найдены быстрые методы его выделения и анализа, следует искать пути расчета концентраций почвенных растворов по данным водных вытяжек. Помимо того она указывает на необходимость (желательность) учета (при разработке классификаций) активности ионов.

Резюмируя вышеизложенное можно констатировать, что реальное представ-

ление об обменных процессах, химическом составе и концентрации почвенных растворов (без трудоемкого их выделения), позволяет получить моделирование ионосолевого комплекса на основе фактических результатов водных вытяжек и состава поглощающего комплекса.



Запасы токсичных солей: ц/га в 10-сантиметровом слое почвы; т/га в метровом слое; объемный вес почвы 1,5

——— хлоридное засоление --------- хлоридно-сульфатное засоление

Рисунок 2 - Номограмма для определения содержания токсичных солей, концентрации почвенного раствора и степени засоления почв по данным анализа водной вытяжки (5:1).

Таблица 1 - Зависимость состояния посевов хлопчатника от концентрации легкорастворимых солей в почвенном растворе при НВ

Состояние хлопчатника и урожай сырца, ц/га	Количество образцов	Концентрация в ПР при НВ, г/л	
		Cl	∑ т.с. (среднее ± ошибка)
Хорошее, 30-40	28	0,58	3,0 ± 0,35
Удовлетворительное, 20 -30	41	1,4	6,9 ± 0,50
Угнетенное, 10 -16	44	4,1	15,8 ± 0,74
Гибель растений	30	7,8	26

Таблица 2 - Классификация орошаемых почв по степени засоления (карбонатная гипсоносная почва хлоридно – сульфатного засоления с объемной массой 1,4-1,6 гсм^3)

Степень засоления почв	Соли по водной вытяжке, % на сухую почву		Концентрация солей в почвенном растворе г/л$^{x)}$
	суглинистую	супесчаную и тонкопесчаную	
Слабозасоленные	1,1-1,24	1,1-1,19	3,0-12,0
Среднезасоленные	1,25-1,45	1,20-1,35	12,0-22,5
Сильнозасоленные	1,46-1,85	1,36-1,65	22,5-43,0
Очень сильнозасоленные	>1,85	>1,65	>43,

x) Рассчитана на влажность почвы при НВ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минашина Н.Г. Токсичные соли в почвенном растворе, их расчёт и классификация почв по степени засоления // Почвоведение №8. 1970. С. 92-105.
2. Минашина Н.Г., Егоров В.В. Мелиоративные особенности и классификация гипсоносных почв // Почвоведение №10. 1975. С. 74-85.
3. Базилевич Н.И., Панкова Е.И. Опыт классификации почв по содержанию токсичных солей и ионов // Биол.Почв. ин-та им. В.В.Докучаева. 1972. Выпуск 5.
4. Панков М.А. Мелиоративное почвоведение. Засоление и заболачивание почвы Средней Азии и их мелиорация. Ташкент. Укитувчи. 1974.
5. Ковда В.А. Происхождение и режим засоленных почв. Москва. 1946. часть 1.
6. Грабовская О.А. Процессы рассоления почв долин южного Таджикистана при мелиорации // Изд. АН ТадССР. Душанбе. 1961.
7. Шаврыгин П.И. О токсичности концентраций почвенных растворов в Барабинской низменности // Почвоведение №1. 1963. С. 85-91.
8. Рахманов А.Т. Исследование и прогноз влияния минерализованных вод на почвенные процессы. Автореферат канд.дисс.с.-х.н. Ташкент. 1987.
9. Панин П.С. Процессы солеотдачи в промываемых толщах почв. Новосибирск. Наука. 1968. 301 с.
10. Муратова В.С., Маргулис В.Ю. Содержание токсичных солей в водных вытяжках и почвенных растворах почв Голодной степи // Почвоведение №12. 1977.
11. Минашина Н.Г. Гипсоносные почвы, особенности их освоения и анализа // Почвоведение №8. 1975. С. 3-14.
12. Хитров Н.Б. Метод определения основных компонентов ионо-солевого комплекса почвы в одной навеске // Почвоведение №5. 1984. С. 119-127.
13. Молодцов В.А., Игнатова В.П. Об определении состава поглощённых оснований в засоленных почвах // Почвоведение №6. 1975. С. 123-128.
14. Минашина Н.Г., Игнатова В.П. Формы гипса и расчёт прдела рассоления гипсоносных почв промывкой // Почвоведение № 6. 1971. С. 97-103.
15. Соколенко Э.А., Зеличенко Е.Н., Кавокин А.А.и др. Теоретические основы процессов засоления-рассоления почв. Алма-Ата. 1981.

Resume

The article gives a real view on the exchange process, chemical composition and concentration of soil solutions (without their toilful extraction) and method, that helps to simulate an ion salt complex based on the actual results of water extractions and composition of absorbing complex.