

Экологическая оптимизация и химические приёмы управления кислотностью почв

В.В. Окорков, д.с.-х.н., ФГБНУ Верхневолжский ФАНЦ

В России из 50 млн га избыточно кислых почв сильно- и среднекислые занимают 25 млн га. Кислотность этих почв – генетическое свойство, связанное с климатом и условиями почвообразования на бескарбонатных почвообразующих породах. Без оптимизации реакции среды в почве нельзя создать высокопродуктивное земледелие и лугопастбищное хозяйство, решить продовольственную и экологическую проблемы, обеспечить эффективность факторов интенсификации земледелия [1–5].

Согласно современным представлениям [6] особое внимание следует уделять нейтрализации наиболее вредной формы кислотности, обусловленной наличием в почве подвижного алюминия, как в пахотном, так и подпахотном горизонтах кислых почв. Это позволит увеличить мощность корнеобитаемого слоя почв и стабилизировать их продуктивность в засушливые и острозасушливые годы, повысить окупаемость применяемых удобрений. Повышению коэффициента использования извести для улучшения физико-химических свойств подпахотных горизонтов может способствовать и её сочетание с гипсосодержащими мелиорантами [6].

С содержанием обменного алюминия связывается и экологическое состояние территорий. При оценке экологической ситуации выделяют зоны экологической нормы, экологического риска (территории с заметным снижением продуктивности, но с возможностью восстановления их экологической стабильности), экологического кризиса (восстановление стабильности связано с большими затратами) и экологического бедствия или катастрофы (зоны, требующие коренного улучшения) (табл. 1). Мелиорация зон экологического кризиса и бедствия должна проводиться при поддержке федеральных властей.

Так как в подпахотных горизонтах кислых дерново-подзолистых почв максимум содержания подвижного алюминия находится на глубине 30 см и ниже [6], то для увеличения мощности корнеобитаемого слоя таких почв необходимо предусматривать внесение мелиоранта в ряде случаев и на связывание обменного алюминия в подпахотных слоях. Поэтому дозы извести, рассчитываемые на

мелиорацию только пахотного слоя, могут оказаться недостаточно эффективными.

Для устранения почвенной кислотности было предложено применять известковые удобрения [1, 2]. Механизм их действия связывался с вытеснением ионов водорода ионами кальция растворяющегося мелиоранта. Однако коэффициенты использования доз извести, рассчитанных по половинной и полной величинам гидролитической кислотности (H_T), чаще всего варьировали от 0,4 до 0,6, снижаясь с увеличением их доз [6]. Это требовало научного объяснения.

Цель исследования – изучить механизм взаимодействия известковых материалов с почвенным поглощающим комплексом (ППК) кислых почв и пути повышения их эффективности, оптимизировать дозы применения мелиорантов для дерново-подзолистых почв различной кислотности.

Материал и методы исследования. Исследования проводили в колонках (в лаборатории), в два верхних разделяемых слоя которых (по 10 см) были внесены различные дозы доломитовой муки (ДМ), гипс и его сочетание с ДМ, в два последующих слоя мелиорант не вносился. Через колонки порциями по 50 мл через два дня пропускали по 500 мл дистиллированной воды, что соответствовало выпадению половинной нормы (300 мм) годовых осадков. Фильтрат собирали по порциям количественно. В нём определяли рН и состав анионов и катионов. По окончании опыта колонки разбирали по почвенным слоям, которые высушивали при 50°C и растирали в фарфоровой ступке, анализировали по общепринятым методам агрохимического анализа. Величину рН каждого слоя почвы определяли при соотношении почва: вода 1:0,5 [6]. Использовали образцы иллювиальных горизонтов кислых дерново-подзолистых почв, различающихся по гранулометрическому составу и степени кислотности (табл. 2).

Результаты исследования. На очень кислых почвах, характеризующихся высокой гидролитической кислотностью (табл. 2, 3) и слабой агрегированностью ППК, влияние изучаемых мелиорантов было следующим. Снижение гидролитической кислотности и увеличение суммы поглощённых оснований наблюдали в слое их внесения в вариантах применения ДМ и сочетания её с гипсом. При

1. Оценка экологического состояния почв по содержанию подвижного алюминия, мг/100 г почвы [4]

Горизонты кислых почв	Экологическая зона			
	нормы	риска	кризиса	бедствия
АПАХ	<1	1–4	4–8	>8
Подгумусные	<1	>8	>8	>8

2. Физико-химическая характеристика образцов иллювиальных горизонтов дерново-подзолистых почв, используемых для модельных исследований

№ разреза	Глубина слоя, см	Гумус, %	S	H _Г	H _{обм}	Al _{обм} , мг/100 г почвы	pH _{КС1}	Содержание частиц, %	
			мг-экв/100 г почвы					<0,001 мм	<0,01 мм
№ 1, Печуга	45–57	0,34	6,90	9,10	4,16	35,4	3,66	25,4	38,4
№ 2, Печуга	45–46	0,44	4,20	8,35	4,48	4,50	3,60	18,9	31,3
№ 2, Шепелево	54–66	0,27	6,90	3,14	1,10	2,50	4,04	13,3	22,7
	66–83	0,28	9,60	6,45	3,24	4,05	3,85	21,6	30,3

Примечание: S – сумма поглощённых оснований

3. Влияние мелиорантов на физико-химические свойства иллювиального горизонта дерново-подзолистой почвы

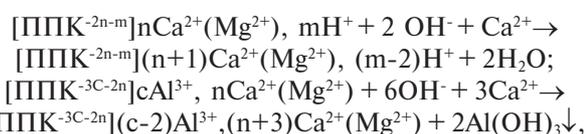
Вариант / колонка	Слой колонки, см	pH _{водн} 1:0,5	S	H _Г	H _{обм}	ЕКО	Al _{обм} , мг/100 г	K _{исп} по изменению	
			мг-экв/100 г почвы					H _Г	S
I. Контроль	0–10	5,04	4,15	8,04	4,48	12,2	4,24	–	–
	10–20	4,99	4,05	8,04	4,38	12,1	4,32	–	–
	20–30	4,89	3,95	8,05	4,34	12,0	4,50	–	–
	30–40	4,86	3,90	7,92	4,18	11,8	4,50	–	–
II. Д.М., 0,58 H _Г	0–10	5,55	8,50	3,44	0,45	12,0	0,81	0,93	0,89
	10–20	5,64	8,70	3,37	0,26	12,1	0,65	0,94	0,95
	20–30	4,89	3,90	8,18	4,23	12,1	4,14	–	–
	30–40	4,92	3,90	8,05	4,12	12,0	4,77	–	–
III. Д.М. 0,58 H _Г + гипс 0,58 H _Г	0–10	5,22	8,60	3,37	0,28	12,0	0,90	0,95	0,91
	10–20	5,10	8,60	3,25	0,18	11,8	0,80	0,98	0,93
	20–30	4,20	4,20	7,87	3,66	12,1	5,40	–	–
	30–40	4,09	3,80	8,14	4,10	11,9	5,48	–	–
IV. Д.М. 0,58 H _Г + гипс 0,29 H _Г	0–10	5,11	8,50	3,34	0,38	11,8	1,00	0,96	0,89
	10–20	5,22	8,40	3,30	0,68	11,7	1,44	0,97	0,89
	20–30	4,43	4,20	8,04	4,08	12,2	4,86	–	–
	30–40	4,28	4,00	8,37	4,28	12,4	5,22	–	–
V. Д.М. 1,17 H _Г	0–10	6,30	11,2	1,09	0,10	12,3	–	0,71	0,72
	10–20	6,20	11,1	1,06	0,10	12,2	–	0,71	0,72
	20–30	5,07	4,20	7,74	3,78	11,9	4,32	–	–
	30–40	4,92	4,00	7,84	3,80	11,8	5,22	–	–
VI. Гипс 1,17 H _Г	0–10	4,09	4,60	7,44	3,74	12,0	5,67	0,06	0,05
	10–20	4,14	4,50	7,61	3,84	12,1	4,23	0,04	0,05
	20–30	4,30	4,00	7,96	4,08	12,0	4,32	–	–
	30–40	4,19	3,90	8,05	4,10	12,0	4,32	–	–

дозе её внесения 0,58 H_Г гидролитическая кислотность снижалась с 8,04 до 3,44–3,25 мг-экв / 100 г почвы, а в дозе ДМ 1,17 H_Г – до 1,09–1,06 мг-экв / 100 г почвы. При применении гипса в дозе 1,17 H_Г гидролитическая кислотность уменьшалась лишь с 8,04 до 7,44–7,61 мг-экв / 100 г почвы. Коэффициент использования ДМ, вносимой в дозах 0,58 и 1,17 H_Г, составлял соответственно 0,89–0,95 и 0,71–0,72. В то же время K_{исп} гипса (1,17 H_Г) варьировал от 0,04 до 0,06. При этом средняя концентрация суммы ионов кальция и магния в фильтратах (табл. 4) в последнем случае была на порядок выше (48,4 мг-экв/л), чем при применении только ДМ (3,21–3,23 мг/л). Это свидетельствует о том, что снижение H_Г в образцах с высокой кислотностью и дисперсностью почвы происходит не путём вытеснения ионов H⁺ ионами Ca²⁺ и Mg²⁺, а по другому механизму.

Очевидно, при взаимодействии извести, в том числе и ДМ, с ППК кислой почвы протекали следующие реакции.

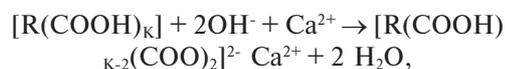
1. Растворение CaCO₃: CaCO₃ > Ca²⁺ + CO₃²⁻.
2. Гидролиз CO₃²⁻: CO₃²⁻ + H₂O > HCO₃⁻ + OH⁻ (1-я ступень); HCO₃⁻ + H₂O > H₂CO₃ + OH⁻ (2-я ступень).

3. Нейтрализация обменной кислотности:



где -2n-m и 3c-2n – отрицательный заряд поглощающего комплекса почвы;
n, n+1 и n+3, m и m-2, c и c-2 – соответственно число противоионов Ca²⁺, H⁺ и Al³⁺ в поглощающем комплексе кислых почв (исходные и после взаимодействия извести с ППК).

4. Связывание H⁺ гидролитической кислотности:



где R – ядро гуминовой кислоты.

Величина pH жидкой фазы почвы повышалась, так как, в согласии с уравнением буферных растворов, в системе возрастала солевая форма слабых кислот. Это увеличение pH можно описать следующим приближенным уравнением:

$$\Delta pH = \lg \frac{S + \Delta S}{Hr - \Delta S} - \lg \frac{S}{Hr},$$

где ΔpH – повышение pH при известковании;

S – исходная сумма поглощённых оснований, мг-экв/100 г почвы;

ΔS – увеличение суммы поглощённых оснований от известкования, мг-экв/100 г почвы.

При указанном механизме взаимодействие ДМ с ППК протекало при низкой средней концентрации двухвалентных катионов кальция и магния в фильтратах (3,21–3,23 мг-экв/л) (табл. 4). Гидролиз карбонат-ионов наблюдался по обоим ступеням (табл. 5), $K_{исп}$ половинной дозы ДМ составлял 0,93–0,94, а полной дозы – 0,72. $K_{исп}$ совпадал со степенью гидролиза карбонат-ионов. Для полной дозы ДМ степень гидролиза по 1-й ступени составила 100%, по 2-й – 54% [(100+54) : 2 = 77]. В присутствии гипса средняя концентрация суммы кальция и магния в фильтрате по сравнению с ДМ возрастала в 10–15 раз, но на слабо агрегированных почвах она слабо влияла на размеры снижения H_T (табл. 3).

Для слабо агрегированных почв установлено также [6], что при взаимодействии ДМ в дозе 1,05 H_T с иллювиальным горизонтом (разрез 1, табл. 2) гидролиз CO_3^{2-} протекал по 1-й ступени на 100%, по 2-й – на 59,6%, а при взаимодействии близкой дозы ДМ с B_2 -горизонтом (разрез 2, глубина 66–83 см, табл. 2) – соответственно на 100 и 83,2%. Средняя концентрация суммы катионов кальция и магния в фильтратах также варьировала от 1,46 до 2,61 мг-экв/л.

В то же время на примере сильнокислого образца почвы из иллювиального горизонта (табл. 2,

разрез 2, Шепелево, глубина 54–66 см), имеющего невысокую абсолютную величину гидролитической кислотности (3,14 мг-экв/100 г почвы, степень насыщенности основаниями 69%) и более высокую агрегированность ППК, выявляется повышающая эффективность извести роль невысоких доз гипса. Кислые почвы с величиной H_T 3–5 мг-экв/100 г почвы широко распространены и являются более лёгким объектом мелиорации [3–5], чем очень кислые с величиной H_T более 6,5 мг-экв/100 г почвы.

По таблице 6 видно, что ДМ в дозе 0,66 H_T улучшала кислотные свойства почвы лишь в слое внесения. $K_{исп}$ её на снижение H_T в этом слое составил 0,56, а степень гидролиза карбонат-ионов – 55,7%, что свидетельствует о гидролизе CO_3^{2-} мелиоранта в процессе взаимодействия с ППК в основном лишь по 1-й ступени ($CO_3^{2-} + H_2O > HCO_3^- + OH^-$). При совместном применении той же дозы ДМ с гипсом в дозах 0,33 и 0,66 H_T уменьшение гидролитической кислотности наблюдали и в слое 20–40 см почвы. Коэффициент использования ДМ повышался до 0,65–0,83, степень гидролиза карбонат-ионов – до 74,2–82,8% (табл. 7).

В два раза более высокая доза ДМ (1,31 H_T) также обеспечила улучшение кислотных свойств глубже слоя внесения мелиоранта. Коэффициент использования этой дозы находился на уровне 0,49–0,50, а степень гидролиза карбонат-ионов – на уровне 54%. Применение одного гипса в дозе 1,31 H_T не вело к снижению гидролитической кислотности.

При сочетании ДМ с гипсом (вар. 4) по сравнению с одной доломитовой мукой заметно снижается величина $pH_{водн}$ (1:0,5), но повышается $K_{исп}$ ДМ. Это связано с тем, что в присутствии гипса создавалась высокая концентрация ионов кальция и магния, которая вызывала переагрегацию ППК. В процессе её происходило взаимодействие ионов Ca^{2+} с внутриагрегатными кислотными и солевыми группами ППК, что вело к вытеснению ионов водорода и повышению агрегированности

4. Концентрация суммы кальция и магния в порциях фильтрата, мг-экв/л

Вариант/колонка	Порция фильтрата					Средняя по колонке
	1	2	3	4	5	
I. Контроль	3,21	3,55	3,00	2,92	2,04	2,90
II. Д.М., 0,58 H_T	6,89	4,96	1,83	3,18	2,64	3,23
III. Д.М., 0,58 H_T + гипс 0,58 H_T	17,5	43,4	44,8	43,0	41,4	34,9
IV. Д.М., 0,58 H_T + гипс 0,29 H_T	20,3	40,7	39,5	46,1	35,3	33,0
V. Д.М., 1,17 H_T	3,42	2,92	3,16	2,39	4,12	3,21
VI. Гипс 1,17 H_T	27,8	52,5	56,6	67,4	52,4	48,4

5. Влияние доз доломитовой муки и её сочетания с гипсом на коэффициенты использования доломитовой муки и степень гидролиза карбонат-ионов

Показатель	Мелиорант			
	ДМ 0,58 H_T	ДМ 0,58 H_T + гипс 0,58 H_T	ДМ 0,58 H_T + гипс 0,29 H_T	ДМ 1,17 H_T
Коэффициент использования доломитовой муки	0,93	0,94	0,93	0,72
Степень гидролиза карбонат-ионов, %	92,1	96,8	96,7	77,0

6. Влияние доз доломитовой муки и гипса на физико-химические свойства различных слоёв колонок В1-горизонта дерново-подзолистой почвы

Глубина слоя, см	H _Г	S	H _Г + S	H _{ОБМ}	Т, %	A _{1обм}	pH _{водн} 1:0,5
	мг-экв/100 г почвы					мг/100 г	
1. Контроль							
0–10	2,82	6,4	9,22	0,66	69,4	2,25	5,60
10–20	3,50	5,8	9,30	0,82	62,4	3,00	5,09
20–30	2,97	6,6	9,57	0,62	69,0	2,50	5,46
30–40	2,80	6,4	9,20	0,60	69,6	2,52	5,47
2. По 2,06 мг-экв ДМ на 100 г почвы в 2 слоя (0,66 НГ, 7,21 мг-экв/колонку)							
0–10	2,10	8,8	10,9	0,08	80,7	0,45	6,10
10–20	1,92	8,2	10,1	0,05	81,0	0,25	5,95
20–30	3,32	6,2	9,52	0,75	65,1	1,89	5,26
30–40	3,50	6,0	9,50	0,77	63,2	2,79	4,99
3. По 4,12 мг-экв ДМ на 100 г почвы в 2 слоя (1,31 НГ, 14,42 мг-экв/колонку)							
0–10	1,75	9,0	10,75	0,04	83,7	0,18	6,36
10–20	1,57	8,8	10,37	0,02	84,9	Нет	6,55
20–30	1,92	7,5	9,42	0,20	79,6	0,63	6,07
30–40	2,80	6,4	9,20	0,57	69,6	2,16	5,51
4. По 2,06 мг-экв/100 г почвы ДМ и гипса в 2 слоя (по 7,21 мг-экв/колонку)							
0–10	1,92	8,68	10,6	0,06	81,9	0,50	5,52
10–20	1,75	8,38	10,1	0,03	82,7	0,45	5,77
20–30	2,30	7,10	9,40	0,37	75,5	1,53	5,45
30–40	2,70	6,55	9,25	0,51	70,8	2,43	5,16
5. По 4,12 мг-экв гипса на 100 г почвы в 2 слоя (1,31 НГ, 14,42 мг-экв/колонку)							
0–10	3,06	7,00	10,1	0,28	69,3	3,06	5,15
10–20	2,71	6,80	9,51	0,32	71,5	3,42	4,97
20–30	3,59	6,30	9,89	0,38	63,7	3,69	4,91
30–40	3,73	6,50	10,2	0,59	63,7	2,97	5,00
6. По 2,06 мг-экв ДМ и 1,03 мг-экв гипса на 100 г почвы в 2 слоя (7,21 + 3,60 мг-экв)							
0–10	1,92	8,70	10,6	0,17	82,1	0,27	6,08
10–20	1,84	7,60	9,44	0,12	80,5	0,20	6,12
20–30	2,71	6,80	9,51	0,55	71,5	2,52	5,34
30–40	2,94	6,75	9,69	0,67	69,7	2,98	5,24

ППК (коагуляции почвенных коллоидов). Вытесненные ионы водорода, в том числе и из слоя глубже внесения мелиоранта, нейтрализуются передвигающимися вниз бикарбонатами (ионами OH⁻, появляющимися при гидролизе HCO₃⁻ по 2-й ступени). Это обеспечивает снижение H_Г в подпахотных слоях почвы.

При применении только ДМ низкая концентрация бикарбонатов кальция и магния, передвигающихся в подпахотные слои, не в состоянии переагрегировать более прочные агрегаты. Она быстро приходит в равновесие с поверхностными поглощёнными катионами, не затрагивая внутриагрегатные ионы водорода. Исходя из необходимости увеличения мощности корнеобитаемого слоя кислых пахотных почв предлагается рассчитывать дозу извести на мелиорацию слоя почвы 0–30 см. Далее на почвах сильной и средней степени кислотности (H_Г = 3–5 мг-экв/100 г почвы) K_{ИСП} известкового мелиоранта, вносимого в дозе, эквивалентной H_Г, можно принять равным 0,5. Кроме того, уровень безвредной для растений кислотности, по данным ряда авторов [5–7], должен составлять 0,10; 0,15 и 0,20 степени насыщенности почв ионами водорода от ёмкости катионного обмена соответственно для тяжелосуглинистых, средне- и легкосуглинистых,

песчаных и супесчаных почв. Поэтому оптимальную дозу извести для дерново-подзолистых почв можно рассчитать по общей формуле:

$$D = 2,25 \cdot (H_G - 0,10 \dots 0,20 \text{ ЕКО}) / K_{\text{ИСП}}, \quad (1)$$

где D – доза извести, т/га;

H_Г – гидролитическая кислотность слоя почвы 0–30 см, мг-экв/100 г почвы;

2,25 – переводной коэффициент, соответствующий дозе извести для величины H_Г 1 мг-экв/100 г почвы, т/га;

0,10–0,20 ЕКО – безвредная величина H_Г (мг-экв/100 г почвы) для тяжёлых, средних и лёгких почв. Она соответствует 10–20% степени насыщенности ППК ионами водорода от ёмкости катионного обмена (ЕКО).

Для быстрого улучшения физико-химических свойств подпахотных горизонтов кислых почв, как показало наше исследование, наиболее эффективна комплексная их мелиорация. Она основана на совместном применении известковых и гипсосодержащих мелиорантов. Комплексные приёмы мелиорации в первую очередь предназначены для средне- и тяжелосуглинистых дерново-подзолистых и серых лесных почв с гидролитической кислотностью 4–6 мг-экв/100 г почвы.

7. Эффективность использования доломитовой муки и её смесей с гипсом

Вариант / колонка	Слой колонки, см	НГ, мг-экв/100 г почвы	Коэффициент использования Д.М. в слое почвы 0–20 см / степень гидролиза	Общий коэффициент использования доломитовой муки / степень гидролиза
I. Контроль	0–10	2,82	–	–
	10–20	3,50		
	20–30	2,97		
	30–40	2,80		
II. По 2,06 мг-экв доломитовой муки на 100 г почвы в 2 слоя (7,21 мг-экв/колонку)	0–10	2,10	0,56/55,7	0,30/55,7
	10–20	1,92		
	20–30	3,32		
	30–40	3,50		
III. По 4,12 мг-экв доломитовой муки на 100 г почвы в 2 слоя (14,42 мг-экв/колонку)	0–10	1,75	0,36/54,0	0,49/54,0
	10–20	1,57		
	20–30	1,92		
	30–40	2,80		
IV. По 2,06 мг-экв/100 г почвы доломитовой муки и гипса в 2 слоя (по 7,21 мг-экв)	0–10	1,92	0,64/82,8	0,83/82,8
	10–20	1,75		
	20–30	2,30		
	30–40	2,70		
V. По 4,12 мг-экв гипса на 100 г почвы в 2 слоя (14,42 мг-экв/колонку)	0–10	3,06	0,07*	увеличение НГ на 8,3%
	10–20	2,71		
	20–30	3,59		
	30–40	3,73		
VI. По 2,06 мг-экв дол. муки и 1,06 мг-экв гипса на 100 г почвы в слоя (7,21+3,71 мг-экв)	0–10	1,92	0,62/74,2	0,65/74,2
	10–20	1,84		
	20–30	2,71		
	30–40	2,94		

Примечание: * – коэффициент использования гипса

Доза известкового материала на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах рассчитывается для слоя почвы 0–30 см по уравнению 1 (для 0,15 ЕКО). $K_{исп}$ известкового материала в присутствии гипса варьирует от 0,7 до 0,8.

По результатам ранее проведённого исследования [3], значимое влияние на повышение коэффициента использования извести оказывают дозы гипса, находящиеся в интервале $1/3$ – $1/2$ N_T (в среднем 0,40 N_T). Так как эквивалентная масса гипса в 1,72 раза выше, чем у извести, то оптимальную дозу гипса можно рассчитывать по формуле:

$$D_{гипса} = 0,70 \cdot 2,25 (N_T - 0,15 \text{ ЕКО}) = 1,60 \cdot (N_T - 0,15 \text{ ЕКО}).$$

В физическом весе, как показали расчёты, соотношение извести и гипса должно составлять 1:0,5.

Выводы. При комплексной мелиорации достаточно рассчитать дозу известкового материала.

Известь и гипс вносятся одновременно различными агрегатами и запахиваются в пахотный слой. При внесении мелиорантов следует учитывать содержание в них действующего вещества.

Литература

- Гедройц К.К. Учение о поглотительной способности почв. М.: Сельхозгиз, 1932. 216 с.
- Известкование кислых почв / Под ред. Н.С. Авдониной, А.В. Петербургского, С.Г. Шедерова. М.: Колос, 1976. 304 с.
- Небольсин А.Н., Небольсина З.П. Теоретические основы известкования почв. СПб., 2005. 252 с.
- Юлушев И.Г. Почвенно-агрохимические основы адаптивно-ландшафтной организации систем земледелия ВКЗП: учеб. пособ. М.: Академический Проект; Киров, Константа, 2005. 368 с.
- Шильников И.А. Известкование как фактор урожайности и почвенного плодородия / И.А. Шильников, В.Г. Сычёв, Н.А. Зеленов [и др.]. М.: ВНИИА, 2008. 340 с.
- Окорков В.В. Теоретические основы химической мелиорации кислых почв / Федеральное агентство науч. организаций, ФГБНУ «Владимирский НИИСХ». Иваново: ПресСто, 2016. 332 с.
- Окорков В.В. Физико-химическая природа устойчивости почвенной структуры серых лесных почв Владимирского ополья // Почвоведение. 2003. № 11. С. 1346–1353.