

УДК 631.821.1(470.314)

К ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ МЕЛИОРАЦИИ КИСЛЫХ ПОЧВ

© 2019 г. В. В. Окорков

Верхневолжский федеральный аграрный научный центр
601261 Владимирская обл., Суздальский р-н, п. Новый, ул. Центральная, 3, Россия

E-mail: okorkovvv@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

После доработки 31.10.2018 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

В модельных лабораторных опытах в динамических условиях изучено влияние доломитовой муки (ДМ), гипса и их сочетания на изменение физико-химических свойств почв разной степени кислотности и состояния агрегированности. Показано, что в основе взаимодействия ДМ с поглощающим комплексом почв лежит гидролиз карбонат-ионов мелиоранта, зависящий от кислотности и агрегированности почвы. Агенты кислотности связываются ионами гидроксила в малодиссоциированные (H_2O) и малорастворимые $(Al(OH)_3)$ соединения. Мелиоративный эффект гипса в несколько раз более низкий, чем ДМ. Добавленный к ДМ гипс повышал степень гидролиза карбонат-ионов жидкой фазы и увеличивал коэффициент использования ДМ на снижение гидролитической кислотности.

Ключевые слова: теория химической мелиорации, кислые почвы, лабораторные опыты в колонках.

DOI: 10.1134/S0002188119090096

ВВЕДЕНИЕ

В России из 50 млн га избыточно кислых почв сильно- и среднекислые занимают от 25 до 35 млн га. Кислотность этих почв – генетическое свойство, связанное с климатом и условиями почвообразования на бескарбонатных почвообразующих породах, зависящее от интенсивности сельскохозяйственного использования почвы и экологического состояния окружающей среды. 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] путем увеличения мощности корнеобитаемого слоя почвы.

Согласно современным представлениям [2–8], 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 этих 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 мо-

жет способствовать и ее сочетание с содержащими гипс мелиорантами [8].

С содержанием обменного алюминия связывают и экологическое состояние территорий. При оценке экологической ситуации [4] 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). Мелиорацию почв зон экологического кризиса и бедствия должны производить при поддержке федеральных властей.

Примером почв с благоприятными физико-химическими свойствами являются серые лесные почвы Владимирского ополья [9]. Из-за низкого содержания подвижного алюминия по всему почвенному профилю в засушливые периоды вегета-

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

Горизонты кислых почв	Экологические зоны			
	нормы	риска	кризиса	бедствия
Апах	<1	1–4	4–8	>8
Подгумусные	<1	>8	>8	>8

ции, когда верхний пахотный слой пересыхает, корневые системы полевых культур могут проникать в подпахотные горизонты и использовать из них влагу и элементы питания, что обеспечивает как стабилизацию величины урожая, так и высокую окупаемость удобрений.

Так как в подпахотных горизонтах кислых дерново-подзолистых почв максимум содержания подвижного алюминия находится на глубине 30 см и ниже [10], то для увеличения мощности корнеобитаемого слоя таких почв необходимо предусматривать внесение мелиоранта для связывания обменного алюминия в слоях глубже 20 см. Отметим, что отрицательное влияние на растения обменного алюминия, содержащегося в подпахотном слое, может приписываться плужной подошве.

Регулярное применение навоза ведет к связыванию подвижного Al и в подпахотных слоях, что увеличивает мощность корнеобитаемого слоя возделываемых культур и повышает их урожайность. Однако при низких размерах применения органических удобрений не приходится надеяться на их нейтрализующую роль.

По данным вегетационных опытов, в работе [2] была предложена группировка культур по устойчивости к подвижному алюминию. Наиболее чувствительные к нему культуры могут снижать урожайность на 21–50% при содержании обменного Al 3–5 мг/100 г почвы, а в полевых условиях и при более низких показателях. От повреждающего действия подвижного Al возделываемые культуры способны защищать себя путем продуцирования органических кислот, с которыми алюминий образует различные комплексы [7].

Другой путь повышения продуктивности сельскохозяйственных культур на кислых почвах – создание устойчивых к токсическому действию Al сортов [11]. Однако при этом возникает трудность подбора культур для севооборота.

Для устранения почвенной кислотности общепринято применение известковых удобрений [1, 2]. Механизм их действия связывают с вытеснением ионов водорода ионами кальция растворяющегося мелиоранта. Однако коэффициенты использования доз извести на снижение гидролитической кислотности (H_T), рассчитанных по половинной и полной величинам H_T , чаще всего варьировали от 0.4 до 0.6 [6, 8]. С повышением доз мелиоранта они снижались. Это объясняют связыванием агентов кислотности гидроксил-ионами (OH^-), образовавшимися при гидролизе карбонат-ионов растворяющегося мелиоранта преимущественно по 1-й ступени ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$).

В 1980-х гг. были предложены смеси извести с фосфогипсом для химической мелиорации почв, в том числе и кислых [12]. Механизм действия гипса на изменение свойств ППК не обсуждали.

Цель работы – изучение механизма взаимодействия известковых материалов и гипса, их сочетания с поглощающим комплексом почв различной кислотности и агрегированности.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Лабораторное исследование проводили в колонках, в 2 верхних разделяемых слоя которых (по 10 см) были внесены почва (175 г) и различные дозы доломитовой муки (ДМ), гипс и его сочетание с ДМ, в 2 нижних слоя (20–30 и 30–40 см) мелиорант не вносили. Содержание активного действующего вещества в ДМ составляло 99.6%. Использовали гипс марки ЧДА (ТУ 6-09-5316-87).

Через колонки порциями по 50 мл через 2-е сут пропускали дистиллированную воду. Общий объем ее составлял 500 мл, что соответствовало выпадению половинной нормы (300 мм) годовых осадков. Фильтрат собирали по порциям количественно. В нем определяли pH 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 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ каждого слоя почвы определяли при соотношении почва : вода = 1 : 0.5. В ряде моделей через колонки пропускали по 600 мм воды (1000 мл).

Использовали образцы иллювиальных горизонтов и пахотных кислых дерново-подзолистых и серых лесных почв, различавшихся по кислотности, гранулометрическому составу и степени агрегированности, ППК. Исследования проводили в нескольких сериях лабораторных опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая серия опытов. В 1-й серии колонок для очень кислых слабо агрегированных почв (табл. 2) [8, 13, 14] с содержанием обменного алюминия >35 мг/100 г почвы при применении гипса в дозе 1.05 H_T коэффициент его использования ($K_{\text{исп}}$) на снижение H_T составил 18.3% (при средней концентрации суммы кальция и магния в фильтратах 50 мг-экв/л). В то же время $K_{\text{исп}}$ ДМ, примененной в дозах 0.52 и 1.05 H_T (табл. 3), равнялся соответственно 93.2 и 80.8% при средних концентрациях кальция и магния в фильтратах 1.13 и 1.46 мг-экв/л соответственно. $K_{\text{исп}}$ ДМ рассчитывали как частное от деления величины размеров снижения H_T в слоях 0–20 и 20–40 см на величину дозы применения ДМ по сравнению с величиной H_T в контрольной колонке.

Таким образом, мелиоративный эффект был существенно более высоким при низких концентрациях суммы катионов кальция и магния в фильтрате при применении ДМ, чем при более

Таблица 2. Физико-химическая характеристика образцов иллювиальных горизонтов дерново-подзолистых почв, использованных для модельного исследования

Разрез, №	Глубина слоя, см	Гумус, %	S	H_T	$H_{обм}$	$Al_{обм}$, мг/100 г почвы	$pH_{КС1}$	Содержание частиц, %	
			мг-экв/100 г почвы					<0.001 мм	<0.01 мм
1, д. Печуга	45–57	0.34	6.90	9.10	4.16	35.4	3.66	25.4	38.4
2, д. Печуга	45–46	0.44	4.20	8.35	4.48	4.50	3.60	18.9	31.3
2, д. 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 поглощенных оснований.

Таблица 3. Полнота взаимодействия мелиорантов с ППК дерново-подзолистой почвы (1-я серия опытов)

Вариант	Слой колонки, см	pH_{H_2O} , почва : вода = = 1 : 0.5	V , %	Нерастворенные карбонаты, мг-экв/100 г почвы	Коэффициент использования мелиоранта, %
Контроль	0–10	4.70	43.9	Не вносили	–
	10–20	4.68	45.4		
	20–30	4.58	42.9		
	30–40	4.46	41.9		
Гипс в слой 0–20 см по 1.05 H_T	0–10	4.72	50.5	Не вносили	18.3
	10–20	4.34	45.8		
	20–30	4.33	44.6		
	30–40	4.37	44.1		
ДМ в слой 0–20 см по 0.52 H_T	0–10	5.20	72.4	Нет	93.2
	10–20	5.38	72.2	”	
	20–30	4.78	45.0	Не вносили	
	30–40	4.62	43.0		
ДМ в слой 0–20 см по 1.05 H_T	0–10	6.11	88.1	Нет	80.8
	10–20	6.21	89.3	”	
	20–24	–	61.9	Не вносили	
	24–30	–	46.1		
	30–40	4.56	43.4		

высоких их концентрациях при использовании гипса (в 34 и 44 раза). Следовательно, определяющее влияние на снижение величины H_T при применении ДМ оказало связывание поглощенных ионов водорода и алюминия в малодиссоциированные (H_2O) и малорастворимые $[Al(OH)_3]$ соединения ионами гидроксила, появляющимися в результате гидролиза карбонат-ионов растворяющегося мелиоранта. В случае применения половинной дозы ДМ гидролиз CO_3^{2-} проходил по 1-й ступени ($CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$) на 100%, по 2-й ($HCO_3^- + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + OH^-$) – на 91% (табл. 4), для полной дозы ДМ – соответственно на 100 и 60%.

В случае внесения в слои почвы гипса (1.05 H_T) 31.3 мг алюминия перешло в твердую фазу и 4.5 мг

переместилось с фильтратом в виде растворимых комплексов с алюминием. Размеры перемещения алюминия с фильтратом были получены при определении его содержания в их порциях. Переход Al в твердую фазу рассчитан по разности между исходным его содержанием в почве и суммарным содержанием алюминия в фильтратах по окончании опыта [13].

Для определения степени гидролиза карбонат-ионов ДМ использовали величины pH_{H_2O} высушенных образцов почвы колонок после взаимодействия с мелиорантом при соотношении почва : вода = 1 : 0.5. Так как pH почвы после взаимодействия с ДМ был <8.0, то гидролиз ионов CO_3^{2-} по 1-й ступени ($pK_2 = 10.3$, pK_2 – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации угольной кислоты по 2-й ступени был полным

Таблица 4. Степень гидролиза карбонат-ионов доломитовой муки в слое внесения при ее взаимодействии в колонках с ППК горизонта В1 дерново-подзолистой почвы (1-я серия опытов)

Вариант	Слой колонки, см	Степень гидролиза CO_3^{2-} растворенного мелиоранта				$K_{\text{исп}}$
		по 1-й ступени	по 2-й ступени	среднее 2-х ступеней	среднее 2-х слоев	
ДМ в слой 0–20 см по 0.52 H_r	0–10	100	93.0	96.5	95.6	93.2
	10–20	100	89.7	94.8		
ДМ в слой 0–20 см по 1.05 H_r	0–10	100	61.8	80.9	79.6	80.8
	10–20	100	56.3	78.2		

(100%). При рН на 2 ед. ниже pK_2 доля солевой формы (CO_3^{2-}) слабой кислоты (HCO_3^-) < 1% от кислотной формы (H_2CO_3^*). Гидролиз по 2-й ступени рассчитывали, используя формулу:

$$\alpha_1 = \frac{100}{1 + 10^{pK_1 - \text{pH}}},$$

где α_1 – степень диссоциации слабой угольной кислоты по 1-й ступени, pK_1 – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации угольной кислоты по 1-й ступени.

По разности $100 - \alpha_1$ находили степень гидролиза по 2-й ступени. Общую степень гидролиза карбонат-ионов в слоях 0–10 и 10–20 см рассчитывали по формуле:

$$[100 + (100 - \alpha_1)] : 2 = 100 - \alpha_1/2.$$

Расчеты показали хорошее совпадение степени гидролиза карбонат-ионов растворенного мелиоранта и коэффициентов его использования на снижение гидролитической кислотности для каждой колонки, что подтвердило решающее влияние гидролиза карбонат-ионов на полноту взаимодействия известьсодержащих мелиорантов (известняковой и доломитовой муки) с ППК кислых почв. Следует отметить, что величина $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ почвы (1 : 0.5) в контрольном варианте была на 1 ед. выше, чем $\text{pH}_{\text{КС1}}$ исходного образца иллювиального горизонта (табл. 2, 3), что и должно быть для кислых почв.

Вторая серия опытов. Во 2-й серии колонок для очень кислых почв, характеризующихся высокой H_r (табл. 2), более низким содержанием обменного алюминия (4.5 мг/100 г почвы), слабой агрегированностью ППК [14], влияние ДМ и гипса на изменение физико-химических свойств представлено в табл. 5. Установлено, что степень пептизации фракции <0.005 мм, которая свидетельствует об агрегированности ППК, возрастала с повышением кислотности почвы.

Показано, что уменьшение H_r и увеличение суммы поглощенных оснований происходило в слое внесения ДМ и сочетания ее с гипсом. При дозе ее внесения 0.58 H_r гидролитическая кислотность снижалась с 8.04 до 3.44–3.25, в дозе ДМ

1.17 H_r – до 1.09–1.06 мг-экв/100 г почвы. При применении гипса в дозе 1.17 H_r гидролитическая кислотность уменьшалась с 8.04 до 7.44–7.61 мг-экв/100 г почвы. $K_{\text{исп}}$ ДМ, внесенной в дозах 0.58 и 1.17 H_r , составил соответственно 0.89–0.95 и 0.71–0.72. В то же время $K_{\text{исп}}$ гипса (доза 1.17 H_r) варьировал от 0.04 до 0.06. При этом средняя концентрация суммы ионов кальция и магния в фильтратах (табл. 6) в последнем случае была на порядок больше (48.4 мг-экв/л), чем при применении только ДМ (3.21–3.23 мг-экв/л). Это лишнее подтверждение тому, что уменьшение H_r в образцах почв с высокой кислотностью и дисперсностью ПК почвы происходило не путем вытеснения ионов H^+ ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , а в результате связывания агентов кислотности ионами OH^- , образующимися при гидролизе карбонат-ионов. При применении ДМ в дозе 0.58 H_r гидролиз CO_3^{2-} по 1-й ступени проходил на 100%, по 2-й – на 84–93% (табл. 7). В случае высокой дозы ДМ (1.17 H_r) гидролиз HCO_3^- по 2-й ступени составлял 54%.

При низком содержании обменного алюминия (4.5 мг/100 г почвы) размеры его осаждения и передвижения с фильтратом в форме растворимых комплексных соединений с сульфатами были невысокими. В результате в этой серии опытов (табл. 5) по сравнению с 1-й (табл. 3) $K_{\text{исп}}$ гипса снизился с 18.3 до 4–6%. В этом опыте $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ в контрольной колонке в слое 0–20 см почвы был выше на 1.4 ед. рН, в слое 20–40 см – на 1.26–1.29, чем величина $\text{pH}_{\text{КС1}}$ исходной почвы (табл. 2).

Третья серия опытов. На примере сильнокислого образца почвы из иллювиального горизонта (табл. 2, разр. 2, д. Шепелево, глубина 54–66 см), имевшего невысокую абсолютную величину гидролитической кислотности (3.14 мг-экв/100 г почвы, степень насыщенности основаниями – 69%) и характеризовавшегося более высокой агрегированностью ППК, выявлено влияние невысоких доз гипса, повышавших эффективность известки. Кислые почвы с величиной $H_r = 3–5$ мг-экв/100 г почвы широко распространены и являются более легким объектом мелиорации [3–5], чем очень кислые с величиной $H_r > 6.5$ мг-экв/100 г почвы.

Таблица 5. Влияние мелиорантов на физико-химические свойства иллювиального горизонта дерново-подзолистой почвы (2-я серия опытов)

Колонка, №; вариант	Слой колонки, см	рН _{H₂O} , 1 : 0.5	S	H _Г	H _{обм}	ЕКО	Al _{обм} , мг/100 г	K _{исп} по изменению	
								H _Г	S
1. 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	–	–
2. ДМ, 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	–	–
3. ДМ 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	–	–
4. ДМ 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	–	–
5. ДМ 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	–	–
6. 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	–	–

Показано (табл. 8), что ДМ в дозе 0.66 H_Г улучшала кислотные свойства почвы лишь в слое внесения. Величина ее K_{исп} на снижение H_Г в этом слое составила 0.56, а степень гидролиза карбонат-ионов – 55.7% (табл. 9), что свидетельствовало о гидролизе CO₃²⁻ мелиоранта в процессе взаимодействия с ППК в основном лишь по 1-й ступени. При совместном применении той же дозы ДМ с гипсом в дозах 0.66 (вариант 4) и ДМ в дозе 0.66 H_Г и гипса в дозе 0.33 H_Г (вариант 6) 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%.

В 2 раза более высокая доза ДМ (1.31 H_Г) также обеспечила улучшение кислотных свойств почвы 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_Г не вело к снижению гидролитической кислотности.

При сочетании ДМ с гипсом (вариант 4) по сравнению с одной доломитовой мукой заметно снижалась величина рН_{H₂O} (1 : 0.5), но повышался K_{исп} ДМ. Это связано с тем, что в присутствии гипса создавалась высокая концентрация ионов

Таблица 6. Концентрация суммы кальция и магния в порциях фильтрата, мг-экв/л (2-я серия опытов)

Колонка, №; вариант	Порции фильтрата					Среднее для колонки
	1-я	2-я	3-я	4-я	5-я	
1. Контроль	3.21	3.55	3.00	2.92	2.04	2.90
2. ДМ. 0.58 H _Г	6.89	4.96	1.83	3.18	2.64	3.23
3. ДМ. 0.58 H _Г + + гипс 0.58 H _Г	17.5	43.4	44.8	43.0	41.4	34.9
4. ДМ. 0.58 H _Г + + гипс 0.29 H _Г	20.3	40.7	39.5	46.1	35.3	33.0
5. ДМ. 1.17 H _Г	3.42	2.92	3.16	2.39	4.12	3.21
6. Гипс 1.17 H _Г	27.8	52.5	56.6	67.4	52.4	48.4

Таблица 7. Влияние доз доломитовой муки и ее сочетания с гипсом на коэффициенты использования доломитовой муки и степень гидролиза карбонат-ионов (2-я серия опытов)

Параметр	Мелиоранты			
	ДМ 0.58 H_r	ДМ 0.58 H_r + + гипс 0.58 H_r	ДМ 0.58 H_r + + гипс 0.29 H_r	ДМ 1.17 H_r
Коэффициент использования доломитовой муки	0.93	0.94	0.93	0.72
Степень гидролиза карбонат-ионов, %	92.1	96.8	96.7	77.0

Таблица 8. Влияние доз доломитовой муки и гипса на физико-химические свойства различных слоев колонок В1-горизонта дерново-подзолистой почвы (3-я серия опытов)

Глубина слоя, см	H_r	S	$H_r + S$	$H_{обм}$	$T, \%$	$Al_{обм}$	pH_{H_2O} 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 H_r , 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 H_r , 14.4 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	8.7	10.6	0.06	81.9	0.50	5.52
10–20	1.75	8.4	10.1	0.03	82.7	0.45	5.77
20–30	2.30	7.1	9.40	0.37	75.5	1.53	5.45
30–40	2.70	6.6	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 H_r , 14.4 мг-экв/колонку)							
0–10	3.06	7.0	10.1	0.28	69.3	3.06	5.15
10–20	2.71	6.8	9.51	0.32	71.5	3.42	4.97
20–30	3.59	6.3	9.89	0.38	63.7	3.69	4.91
30–40	3.73	6.5	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	8.7	10.6	0.17	82.1	0.27	6.08
10–20	1.84	7.6	9.44	0.12	80.5	0.20	6.12
20–30	2.71	6.8	9.51	0.55	71.5	2.52	5.34
30–40	2.94	6.8	9.69	0.67	69.7	2.98	5.24

кальция и магния. По-видимому, она вызывала переагрегацию ППК. При этом происходило взаимодействие ионов Ca^{2+} с внутриагрегатными кислотными и солевыми группами ППК, что вело к вытеснению ионов водорода и повышению

агрегированности ППК (коагуляции почвенных коллоидов). Вытесненные ионы водорода, в том числе и из слоя глубже внесения мелиоранта, нейтрализовались передвигающимися вниз бикарбонатами (ионами OH^- , появляющимися при

Таблица 9. Эффективность использования доломитовой муки и ее смесей с гипсом (3-я серия опытов)

Вариант	Слой колонки, см	H_T , мг-экв/100 г почвы	Коэффициент использования ДМ в слое 0–20 см почвы/степень гидролиза	Общий коэффициент использования доломитовой муки/степень гидролиза
1. Контроль	0–10	2.82	–	–
	10–20	3.50		
	20–30	2.97		
	30–40	2.80		
2. 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		
3. По 4.12 мг-экв ДМ на 100 г почвы в 2 слоя (14.4 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		
4. 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		
5. По 4.12 мг-экв гипса на 100 г почвы в 2 слоя (14.4 мг-экв/колонку)	0–10	3.06	0.07*	Увеличение H_T на 8.3%
	10–20	2.71		
	20–30	3.59		
	30–40	3.73		
6. По 2.06 мг-экв ДМ 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		

*Коэффициент использования гипса.

гидролизе HCO_3^- , 2-я ступень). Это обеспечивало снижение H_T и в подпахотных слоях почвы.

В работе [15] на серой лесной сильнооподзоленной почве установлено, что по сравнению с контрольной колонкой при применении различных доз ДМ увеличивалась инфильтрационная способность почвы с 237 до 240–248 мл, а при сочетании с гипсом – до 262–268 мл. Это объяснено снижением степени набухания почвенных коллоидов из-за агрегации ПК и вытеснения внутриагрегатных ионов H^+ .

Показано также (табл. 8), что величина $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ почвы в колонке контроля была на 1.5–1.4 ед. pH выше, чем в исходной почве (табл. 2). Совместное применение ДМ и гипса (по 0.66 H_T) в слое 0–20 см даже повышало $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ в слое 20–40 см колонки по сравнению с применением только ДМ. Применение только гипса в дозе 1.31 H_T по сравнению с

контрольной колонкой снижало $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ почвы не более чем на 0.5 ед.

При применении только ДМ низкая концентрация бикарбонатов кальция и магния, передвигающихся в подпахотные слои, была не в состоянии реагировать более прочные агрегаты. Она быстро приходила в равновесие с поверхностно поглощенными катионами, не затрагивая внутриагрегатные ионы водорода. В варианте 2 гидролитическая кислотность в слое 20–40 см колонки по сравнению с контролем не снизилась, хотя растворенный мелиорант в слое 0–20 см использовался на снижение H_T всего на 56%.

Четвертая серия опытов по взаимодействию конверсионного мела (КМ) с дерново-подзолистыми почвами. Показано, что в дерново-подзолистых почвах Северо-Западного региона России с гидролитической кислотностью 5.4 и 5.6 мг-экв/100 г почвы в вегетационном опыте при известковании конверсионным мелом гидролиз CO_3^{2-} проходил в

Таблица 10. Физико-химическая характеристика дерново-подзолистых почв (4-я серия опытов) [16]

Гумус, %	рН _{КС1}	H_r	$H_{обм}$	ЕКО	Степень насыщенности основаниями, %	Содержание фракций, %	
		ммоль(экв)/100 г почвы				<0.001 мм	<0.01 мм
Почва 1							
3.02	4.1	5.4	2.5	22	75.4	6.86	18.6
Почва 2							
1.76	4.2	5.6	0.75	14	60.0	8.98	21.6

Таблица 11. Влияние конверсионного мела на среднюю величину гидролитической кислотности и рН_{КС1} дерново-подзолистых почв, ммоль(экв)/100 г почвы (вегетационные опыты, 4-я серия опытов) [16]

Вариант	Год действия КМ		1-й год последствия КМ		$K_{исп}$ КМ, среднее в год действия и в 1-й год последствия*
	H_r	рН _{КС1}	H_r	рН _{КС1}	
Почва 1					
1. НРК (фон)	5.20	4.2	5.35	4.3	—
2. Фон + КМ по 1 H_r	2.37	5.8	2.45	5.0	0.53–0.54
3. Фон + КМ по 0.5 H_r	3.83	5.2	3.99	4.8	0.50–0.52
4. Фон + КМ по 0.2 H_r	4.56	4.5	4.85	4.4	0.52–0.55
5. Фон + КМ по 0.5 H_r + ДМ по 0.5 H_r	3.09	5.6	3.29	5.1	0.40–0.42
Почва 2					
1. НРК (фон)	5.70	4.2	5.70	4.1	—
2. Фон + КМ по 1 H_r	2.61	5.5	2.75	5.0	0.53–0.55
3. Фон + КМ по 0.5 H_r	3.95	4.7	4.09	4.6	0.58–0.60
4. Фон + КМ по 0.2 H_r	4.40	4.3	4.66	4.3	1.02–1.04
5. Фон + КМ по 0.5 H_r + ДМ по 0.5 H_r	2.93	5.4	3.11	4.9	0.48

*Расчеты выполнены Окорковым В.В.

основном по 1-й ступени [16]. Физико-химическая характеристика дерново-подзолистых почв дана в табл. 10. Почвы легкого гранулометрического состава преобладают в почвенном покрове этого региона, занимая примерно 57% от площади пашни [3].

Для более гумусированной и агрегированной почвы при всех дозах КМ коэффициент использования мелиоранта изменялся от 0.50 до 0.55, а для смеси КМ с доломитовой мукой – от 0.40 до 0.42. Последнее было обусловлено меньшей скоростью растворения ДМ (табл. 11).

Для менее агрегированной и гумусированной почвы (почва 2, табл. 10) при применении полной и половинной доз КМ его $K_{исп}$ был более высоким, а величины рН_{КС1} – более низкими, чем для почвы 1. При применении КМ в дозе 0.2 H_r при низкой концентрации двухвалентных катионов кальция в более дисперсной почве 2 гидролиз CO_3^{2-} проходил по обеим ступеням, мелиорант полностью использовался для снижения H_r . В этой

почве по сравнению с почвой 1, очевидно, большая абсолютная величина гидролитической кислотности принадлежала поверхности дезагрегированных частиц (коллоидов). Для менее агрегированной почвы 2 при соответствующих дозах КМ и смеси мелиорантов отмечены более низкие величины рН_{КС1}, более высокая степень гидролиза карбонат-ионов и коэффициенты использования доз мелиорантов.

Пятая серия опытов. В колонках было изучено и влияние ДМ и гипса на мелиоративный процесс в существенно более агрегированных слабокислых (рН_{КС1} 5.1–5.2) серых лесных почвах Владимирского ополья (табл. 12). В этой серии опытов были проведены исследования по улучшению свойств нижних, более кислых слоев иллювиального горизонта дерново-подзолистой почвы бикарбонатами кальция и магния, перемещающимися с жидкой фазой из верхних мелиорируемых слоев. В этом случае мелиоранты также вносились лишь в слои 0–10 и 10–20 см серой лесной почвы.

Таблица 12. Физико-химическая характеристика почв, использованных в модельных исследованиях (5-я серия опытов)

Почва	Гумус, %	H_r	S	E	$N_{обм}$	pH_{H_2O} , 1 : 0.5	$Al_{обм}$, мг/100 г почвы	Количество частиц <0.01 мм, %
	мг-экв/100 г почвы							
Серая лесная, Апах, 0–20 см	4.11	5.0	26.4	31.4	0.03	5.80	Нет	34.0
Дерново-подзолистая, B2-горизонт, 66–88 см	0.29	9.5	4.2	13.7	5.60	4.50	36.5	22.0

Таблица 13. Влияние доломитовой муки и гипса на изменение физико-химических свойств различных слоев колонок, состоящих из Апах горизонта серой лесной и горизонта B2 дерново-подзолистой почв (5-я серия опытов)

Глубина слоя, см	H_r	S	$H_r + S$	$N_{обм}$	$Al_{подв}$	V_r , %	pH_{H_2O} , 1 : 0.5
	мг-экв/100 г почвы				мг/100 г		
1-я колонка, контроль (300 мм воды)							
0–10	5.25	26.4	31.6	0.03	Нет	83.5	5.80
10–20	5.07	26.3	31.4	0.03	Нет	83.7	5.83
20–30	9.27	4.30	13.6	5.42	36.5	31.6	4.50
30–40	9.45	4.00	13.4	5.73	38.7	29.8	4.53
2-я колонка, 1 доза доломитовой муки (по 438 мг в 2 слоя) (300 мм воды)							
0–10	2.62	28.8	31.4	0.03	Нет	91.7	6.62
10–20	2.62	28.8	31.6	0.03	нет	91.7	6.61
20–30	9.10	5.00	14.1	5.67	43.2	35.4	4.54
30–40	9.27	4.30	13.6	5.64	40.3	31.6	4.31
3-я колонка, 1/2 дозы гипса (по 376 мг в 2 слоя) (300 мм воды)							
0–10	5.07	26.6	31.7	0.03	Нет	83.9	5.28
10–20	5.25	26.1	31.4	0.03	Нет	83.1	5.43
20–30	9.10	4.60	13.7	5.00	36.5	33.5	3.95
30–40	9.62	4.50	14.1	5.48	37.8	31.9	3.84
4-я колонка, 1 доза доломитовой муки + 1/2 дозы гипса в 2 слоя (300 мм воды)							
0–10	2.62	28.8	31.4	0.03	Нет	91.7	6.14
10–20	2.62	28.8	31.4	0.03		91.7	6.17
20–30	9.10	4.60	13.7	6.20	42.7	32.0	4.16
30–40	9.60	4.50	14.1	6.20	43.4	29.4	4.05
5-я колонка, 2 дозы доломитовой муки (по 876 мг в 2 слоя) (600 мм воды)							
0–10	2.18	29.3	31.5	0.04	Нет	93.0	6.89
10–20	2.54	28.9	31.4	0.03		92.0	6.73
20–30	9.62	5.50	15.1	5.17	38.0	36.4	4.11
30–40	9.45	4.64	14.1	4.80	33.3	32.9	4.40
6-я колонка, 2 дозы доломитовой муки + 1/2 дозы гипса в 2 слоя (600 мм воды)							
0–10	2.18	29.3	31.5	0.04	Нет	93.0	6.82
10–20	1.96	29.4	31.4	0.03		93.6	6.80
20–30	8.92	6.20	15.1	4.38	36.0	41.1	4.27
30–40	7.70	6.40	14.1	3.80	33.6	45.4	4.83

В колонке с полной дозой доломитовой муки по сравнению с контрольной колонкой (табл. 13) в слоях внесения (0–10 и 10–20 см) величина гидролитической кислотности уменьшилась с 5.0 до 2.62 мг-экв/100 г почвы, сумма поглощенных оснований возросла с 26.3–26.4 до 28.8 мг-экв/100 г,

степень насыщенности основаниями – с 83.5–83.7 до 91.7%, величина pH_{H_2O} почвы – с 5.80–5.83 до 6.61–6.62.

В слоях 20–30 и 30–40 см с B2-горизонтом дерново-подзолистой почвы наблюдали небольшое

снижение H_r (с 9.27–9.45 до 9.10–9.27 мг-экв/100 г почвы), соответственно небольшой рост суммы поглощенных оснований (с 4.0–4.3 до 4.3–5.0 мг-экв/100 г) и степени насыщенности основаниями. Обменная кислотность слабо изменялась (5.64–5.67 против 5.42–5.73 мг-экв/100 г). В связи со снижением pH_{H_2O} с 4.50–4.53 до 4.31–4.54 несколько возросло содержание обменного алюминия.

В 3-й колонке при применении 0.5 H_r дозы гипса по сравнению с контрольной колонкой существенного изменения кислотно-основных свойств изученных почв не наблюдали. Заметно снизилась лишь величина pH_{H_2O} почвы во всех слоях колонки, несколько возросла сумма поглощенных оснований в слоях 20–30 и 30–40 см, но понизилась величина обменной кислотности (с 5.42–5.73 до 5.00–5.48 мг-экв/100 г почвы).

Добавление гипса к полной дозе доломитовой муки по сравнению с внесением одной доломитовой муки в слой 0–20 см почвы практически не изменило физико-химических свойств серой лесной почвы за исключением понижения pH_{H_2O} (с 6.61–6.62 до 6.14–6.17). В слоях 20–30 и 30–40 см наблюдали небольшой рост гидролитической и обменной кислотностей, некоторое снижение суммы поглощенных оснований (с 4.30–5.00 до 4.50–4.60 мг-экв/100 г почвы) и величины pH_{H_2O} почвы (с 4.31–4.54 до 4.05–4.16).

В 5-й колонке при внесении двойной дозы ДМ и прохождении через нее годовой нормы воды (600 мм) по сравнению со 2-й колонкой (полная доза ДМ + 300 мм воды) в слоях с серой лесной почвой наблюдали лишь дальнейшее небольшое снижение H_r (с 2.62 до 2.18–2.54 мг-экв/100 г почвы), весьма слабое повышение pH_{H_2O} . В слоях 20–30 и 30–40 см несколько возросли H_r (с 9.10–9.27 до 9.45–9.62 мг-экв/100 г) и сумма поглощенных оснований (с 4.30–5.00 до 4.64–5.50 мг-экв/100 г), снизилась обменная кислотность. Возрастание H_r в слое 20–30 см обусловлено понижением pH_{H_2O} (с 4.54 до 4.11). Следовательно, в слоях глубже внесения ДМ при прохождении 600 мм воды по сравнению с внесением одной ее дозы и прохождением через колонку 300 мм воды наблюдали дальнейшее небольшое вхождение в обменное состояние двухвалентных катионов кальция и магния, как в слое внесения мелиоранта, так и глубже его (по возрастанию суммы поглощенных оснований).

В колонке сочетания двойной дозы ДМ с половинной дозой гипса при прохождении 600 мм воды по сравнению с колонкой применения одной ДМ (двойной дозы) в слое почвы 10–20 см установлено дальнейшее снижение H_r (с 2.54 до 1.96 мг-экв/100 г почвы). Остальные параметры

слоя изменились незначительно. В то же время в слоях колонки 20–30 и 30–40 см наблюдали существенное снижение гидролитической (с 9.45–9.62 до 7.70–8.92 мг-экв/100 г) и обменной (с 4.80–5.17 до 3.80–4.38 мг-экв/100 г) кислотностей, достоверное повышение суммы поглощенных оснований (с 4.64–5.50 до 6.20–6.40 мг-экв/100 г) и степени насыщенности основаниями (с 32.9–36.4 до 41.1–45.4%), небольшое повышение pH_{H_2O} . Последнее коррелирует со степенью насыщенности основаниями. Следовательно, дополнительное внесение гипса с доломитовой мукой способствовало заметному снижению всех форм кислотности в слоях глубже слоя внесения мелиорантов. Оно обеспечивало полный гидролиз бикарбонат-ионов, перемещающихся из слоя внесения ДМ и гипса в слои без мелиоранта (pH_{H_2O} варьировал от 4.27 до 4.83).

В колонке с одинарной дозой ДМ (при пропускании 300 мм влаги) степень гидролиза карбонат-ионов, рассчитанная по величине pH_{H_2O} (1 : 0.5), составила 66.8%, в т.ч. по 1-й ступени – 100%, по 2-й – 33.6% (табл. 14). Это свидетельствовало о том, что равновесие в верхнем мелиорируемом слое 0–20 см достигалось при содержании в жидкой фазе 66.4% бикарбонатов кальция (магния) и 33.6% H_2CO_3 . Перемещаясь в нижний слой дерново-подзолистой почвы, бикарбонат кальция снижал в нем величину H_r на 1.0 мг-экв/100 г почвы (по росту суммы поглощенных оснований), что составило 17.3% общего эффекта растворенного мелиоранта и 31.6% эффекта передвигающихся с жидкой фазой бикарбонатов ($1.0 \times 100 : 4.76 : 0.664$). Анализ показал, что в колонке осталось $\approx 12\%$ нерастворенной ДМ. Этот параметр оценивали по разности между суммой H_r и $S_{каж}$ (сумма поглощенных оснований и нерастворенной ДМ, по Каппену–Гильковицу) мелиорируемой колонки и емкостью поглощения в этом слое в контрольной колонке. $K_{исп}$ внесенной ДМ на снижение H_r составил 57.6%, растворенной – увеличивался до 65.4% (57.6 : 0.88).

В случае колонки с сочетанием одинарной дозы ДМ и 0.5 дозы гипса по H_r карбонатсодержащий мелиорант растворился на 69.8%. Перемещение жидкой фазы из серой лесной почвы в В2-горизонт дерново-подзолистой почвы (слои 20–30 и 30–40 см) способствовало росту обменной кислотности (с 5.64–5.67 до 6.20 мг-экв/100 г почвы). Возможно, что это было связано с адсорбцией бикарбонат-ионов на поверхности Al- и Fe-минералов дерново-подзолистой почвы [8]. Эту адсорбцию наблюдали и в случае колонки с полной дозой доломитовой муки (2-я колонка). Она вызывала пептизацию почвенных коллоидов и резко снижала инфильтрацию влаги через 2-ю колонку – 70.5 против 136 мл через 4-ю [8].

Несмотря на это, использование передвигающихся по 4-й колонке бикарбонатов на снижение H_r в слое 20–40 см составило 41.4% ($0.80 \times 100 : 4.76 : 0.406 = 41.4$).

В 4-й колонке высокая концентрация двухвалентных катионов кальция и магния вызывала коагуляцию отрицательно заряженных коллоидов с вытеснением ионов водорода в жидкую фазу и способствовала росту инфильтрации раствора [8] (табл. 13). Коэффициент использования доломитовой муки на снижение гидролитической кислотности в варианте сочетания мелиорантов составил 55.6, растворенной ДМ – 79.6%.

При внесении в серую лесную почву двойной дозы ДМ и прохождении через 5-ю колонку 600 мм воды степень гидролиза карбонат-ионов в жидкой фазе в слое 0–20 см равнялась 62.3%, т.е. из-за гидролиза ионов HCO_3^- доля H_2CO_3 в ней достигала 24–25%. Жидкая фаза, передвигавшаяся вниз, с долей бикарбонатов-ионов 75% от суммы HCO_3^- и H_2CO_3 понизила величину H_r в слоях 20–30 и 30–40 см на 1.84 мг-экв/100 г почвы (по увеличению суммы поглощенных оснований), что составило около 26% общего мелиоративного эффекта и 46.5% эффекта находящихся в жидкой фазе бикарбонат-ионов ($1.84 \times 100 : 5.28 : 0.75 = 46.5$). Коэффициент использования внесенной ДМ на снижение H_r в слое 0–40 см составил 35.6%. Однако при взаимодействии с поглощающим комплексом серой лесной почвы растворилось всего 47% ДМ. Коэффициент использования растворенной ДМ возрос до 75.7% (табл. 14).

При сочетании двойной дозы доломитовой муки с 0.5 дозы гипса по H_r степень гидролиза карбонат-ионов в слое 0–20 см была такой же (62.2%), как и для колонки применения только двойной дозы ДМ (62.3%). Степень гидролиза по 2-й ступени в слое 0–20 см равнялась 24–25%. Передвигающийся вниз фильтрат содержал 75% бикарбонат-ионов от суммы HCO_3^- и H_2CO_3 . Снижение H_r в 2-х нижних слоях колонки составило 4.30 мг-экв/100 г почвы (по увеличению суммы поглощенных оснований). Все содержащиеся в жидкой фазе ионы HCO_3^- ($5.86 \times 0.75 = 4.40$ мг-экв) были практически полностью израсходованы (на 98%) на снижение H_r в расположенной ниже дерново-подзолистой почве. Следовательно, сочетание двойной дозы ДМ и 0.5 дозы гипса по H_r обеспечило 100%-ное использование растворенной ДМ и 8%-ное использование гипса на снижение гидролитической кислотности в слое почвы 0–40 см.

На рис. 1 для колонки с двойной дозой ДМ при пропуске 600 мм воды (1000 мл) представлены данные взаимосвязи концентрации двухвалентных катионов кальция и магния и рН фильтратов,

вытекавших из колонок, от их объема. Показано, что при применении этого мелиоранта наиболее высокая концентрация двухвалентных катионов отмечена в 1-й порции фильтрата (≈ 7 мг-экв/л) из-за вымывания нитратов Са и Mg, присутствовавших в серой лесной почве. Во 2-й порции она уменьшилась более чем в 2 раза, в 5-й – в 3.5 раза (до 2 мг-экв/л). Далее происходило постепенное ее снижение до 1 мг-экв/л.

В 1-й порции величина рН фильтрата составила ≈ 6.3 , во 2–5-й порциях она снижалась до 5.2–5.4, далее до 8-й пробы наблюдали ее увеличение до 6.1, а затем – стабилизацию ≈ 6.2 . Очевидно, в 1-й порции фильтрата повышение рН было связано с вытеснением почвенными сульфат-ионами ионов OH^- с поверхности гидроксидов железа и алюминия, а также присутствием в жидкой фазе нитратов Са и Mg. В последующих порциях (до стабилизации рН) наблюдали уменьшение рН из-за вытеснения из ППК еще достаточно высокой концентрацией двухвалентных катионов Са и Mg части внутриагрегатных и расположенных на поверхности агрегатов ионов водорода. Это вызывало снижение рН жидкой фазы и гидролиз ионов HCO_3^- с образованием H_2CO_3 и OH^- (2-я ступень). Дальнейшие порции фильтрата передвигались без взаимодействия с бикарбонатами кальция и магния, т.к. концентрация двухвалентных катионов была весьма низкой и не могла активно воздействовать на внутриагрегатные ионы водорода.

При взаимодействии двойной дозы ДМ и 0.5 дозы гипса по H_r концентрация двухвалентных катионов Са и Mg возрастала с 4.5 в 1-й порции до 12.9 мг-экв/л в 11-й порции фильтрата, далее снова снижалась до 8 мг-экв/л (рис. 2), но она была в 5–6 раз более высокой, чем при применении только ДМ (рис. 1).

Уже в процессе получения 1-й порции фильтрата в колонке с ДМ (доза по 2 H_r) и гипсом (по 0.5 H_r) наблюдали вытеснение внутриагрегатных ионов водорода, о чем свидетельствовала более низкая величина рН фильтрата в 6-й колонке, чем в 5-й колонке (рис. 1, 2). Дополнительное обменное поглощение двухвалентных катионов ППК вело к снижению их концентрации в жидкой фазе (по сравнению с 1-й порцией 5-й колонки). Более низкие величины рН фильтратов и рост в них концентрации катионов Са и Mg отражали активные процессы переагрегации поглощающего комплекса и вытеснения внутриагрегатных ионов H^+ преимущественно в слое 20–40 см (В2-горизонт дерново-подзолистой почвы) (табл. 14).

Отметим также, что даже при увеличении в 2 раза количества влаги, проходящей через колонки, не наблюдали существенного повышения

Таблица 14. Баланс внесенной доломитовой муки в колонках с серой лесной и дерново-подзолистой почвами (5-я серия опытов)

Вариант	Глубина слоя, см	рН _{H₂O} , 1 : 0.5	Степень гидролиза CO ₃ ²⁻ , %	Снижение H _г , мг-экв/100 г	K _{исп} ДМ, %		Нерастворенный мелиорант, (мг-экв/100 г почвы)/%
					растворенной	внесенной	
2. ДМ 1 H _г	0–10	6.62	66.7	2.38	65.4	57.6	0.45
	10–20	6.61	67.0	2.38			0.75
	20–30	4.54	–	0.70			–
	30–40	4.31	–	0.30			–
	Сумма		66.8	5.76			1.20/12.0
4. ДМ 1 H _г + + гипс 0.5 H _г	0–10	6.14	80.1	2.38	79.6	55.6	1.51
	10–20	6.17	79.3	2.38			1.51
	20–30	4.16	–	0.30			–
	30–40	4.05	–	0.50			–
	Сумма	–	79.7	5.56			3.02/30.2
5. ДМ 2 H _г (600 мм)	0–10	6.89	60.6	2.82	75.7	35.6	5.30
	10–20	6.73	64.0	2.46			5.30
	20–30	4.11	–	1.20			–
	30–40	4.40	–	0.64			–
	Сумма	–	62.3	7.12			10.6/53.0
6. ДМ 2 H _г + + гипс 1/2 H _г (600 мм)	0–10	6.82	62.0	2.82	108	50.8	5.20
	10–20	6.80	62.4	3.04			5.40
	20–30	4.27	–	1.90			–
	30–40	4.83	–	2.40			–
	Сумма	–	62.2	10.2			10.6/53.0

размеров растворения доломитовой муки. По данным табл. 14, в вариантах 2, 4, 5 и 6 растворилось соответственно 15.4, 12.2, 16.5 и 16.5 мг-экв ДМ. Размеры ее растворения были близки к дозе, которая соответствовала полной гидролитической кислотности (для колонки – 17.5 мг-экв ДМ). При этом K_{исп} растворенной ДМ при прохождении через колонку 600 мм влаги в варианте применения только доломитовой муки возрос по сравнению с прохождением через колонку 300 мм влаги на 16% (75.7 : 65.4 = 1.16), а при применении ДМ с гипсом – на 65.0% (108 : 65.4 = 1.65). В присутствии гипса наблюдали гидролиз карбонат-ионов растворенного мелиоранта практически полностью по обоим ступеням.

Очевидно, высокая растворимость известкового материала происходила при контакте его с кислой влажной почвой. Нейтрализация кислотности почвы из-за низкой растворимости CaCO₃ не обеспечивала дальнейшее быстрое растворение этого мелиоранта.

Исходя из важности увеличения мощности корнеобитаемого слоя кислых пахотных почв [2–4, 6, 8], предложено рассчитывать дозу извести на мелиорацию слоя почвы 0–30 см. Для почв сильной и средней степени кислотности (H_г = 3–5 мг-экв/100 г

почвы) K_{исп} известкового мелиоранта можно принять равным 0.5. Кроме того, уровень безвредной для растений кислотности, влияющей на состояние пептизируемости почвенных коллоидов [14], по данным работ [5, 8], должен составлять 0.10, 0.15 и 0.20 степени насыщенности почвы ионами водорода от емкости 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:

$$D = 2.25(H_g - 0.10 \dots 0.20 \text{ЕКО}) / K_{\text{исп}}, \quad (1)$$

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, 0.15 и 0.20 ЕКО – безвредная величина H_г (мг-экв/100 г почвы) для тяжелых, средних и легких почв. Она соответствует 10-, 15- и 20%-ной степени насыщенности ППК ионами водорода от емкости катионного обмена.

Для быстрого улучшения физико-химических свойств подпахотных горизонтов кислых почв наиболее эффективна комплексная мелиорация (совместное применение известковых и гипсосо-

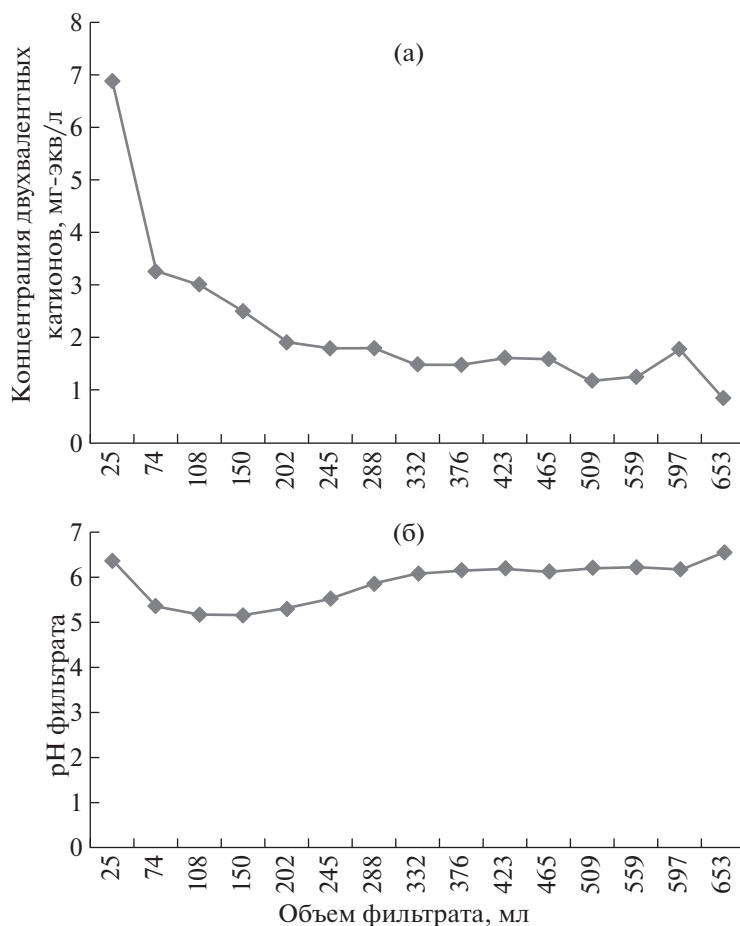


Рис. 1. Зависимость концентрации двухвалентных катионов (а) и величины рН (б) фильтратов, вытекавших из колонок, от их объема в колонке при внесении двойной дозы доломитовой муки (5-я колонка).

держущих мелиорантов). Она, в первую очередь, предназначена для средне- и тяжелосуглинистых дерново-подзолистых и серых лесных почв с гидролитической кислотностью 4–6 мг-экв/100 г почвы.

Дозу известкового материала для дерново-подзолистых среднесуглинистых почв рассчитывают для слоя 0–30 см почвы по уравнению 1 (для 0.15 ЕКО). Величина $K_{исп}$ извести в присутствии гипса варьирует от 0.7 до 0.8.

Значимое влияние на повышение $K_{исп}$ извести оказывали дозы гипса, находящиеся в интервале $1/3–1/2 H_r$ (в среднем $0.40 H_r$), а эквивалентная масса гипса в 1.72 раза больше, чем извести. Поэтому оптимальную дозу гипса (фосфогипса) можно рассчитать по формуле:

$$D_{гипса} = 0.70 \times 2.25(H_r - 0.15\text{ЕКО}) = 1.60(H_r - 0.15\text{ЕКО}). \quad (2)$$

В физическом весе, как показали расчеты, соотношение извести и гипса при 100%-ном содержании действующих веществ должно составлять 1 : 0.5.

Несомненно, что в практике мелиорации кислых почв вместо гипса будут использовать фосфогипс [17, 18]. При этом будет улучшена обеспеченность почв фосфором и серой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в модельных лабораторных опытах в колонках в динамических условиях изучено взаимодействие доломитовой муки (ДМ), гипса, их сочетания с поглощающим комплексом почв различной кислотности и агрегированности. Показано, что при взаимодействии ДМ в дозах по 0.5–0.58 и 1.0–1.17 гидролитической кислотности (H_r) с почвой сильноокислого слабо агрегированного иллювиального горизонта коэффициент использования ($K_{исп}$) ее составил соответственно 93 и 72–81%. При этом средняя концентрация в фильтратах суммы ионов кальция и магния при пропускании через колонки 300 мм воды (0.5 нормы годовых осадков) варьировала от 1.5 до 3.2 мг-экв/л. В процессе взаимодействия происходил щелочной гидролиз карбонат-ионов растворяю-

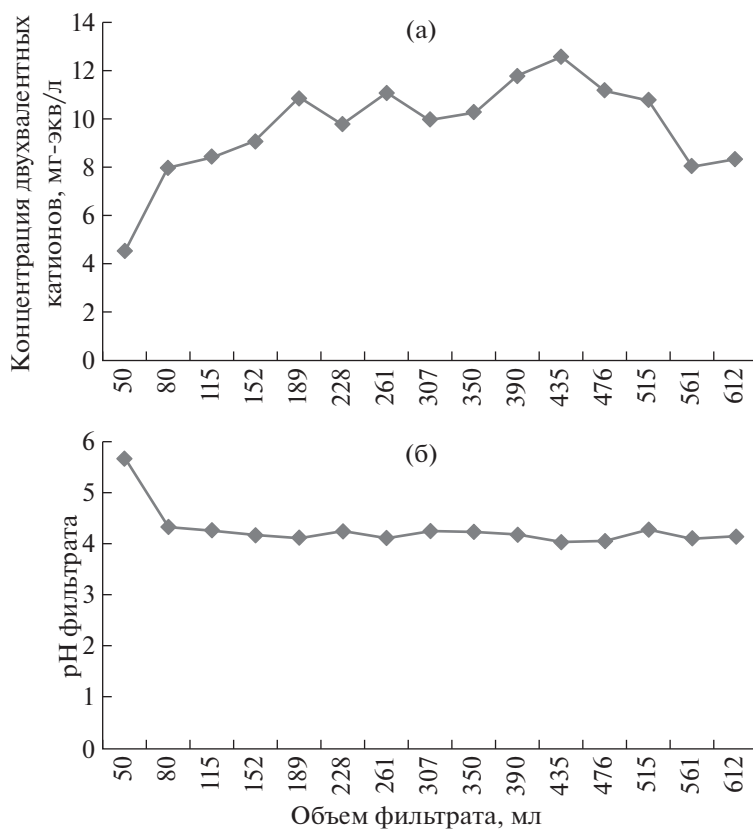


Рис. 2. Зависимость концентрации двухвалентных катионов (а) и величины рН (б) фильтратов, вытекавших из колонок, от их объема в колонке с сочетанием двойной дозы доломитовой муки и 1/2 дозы гипса (6-я колонка).

щегося мелиоранта с образованием ионов OH^- , которые связывали поглощенные ионы водорода и алюминия в малодиссоциированные (H_2O) и малорастворимые ($\text{Al}(\text{OH})_3$) соединения. При применении ДМ в дозе $0.5\text{--}0.58 H_r$ гидролиз CO_3^{2-} по 1-й ступени проходил полностью (на 100%), по 2-й – на 84–90%, в дозе по $1.0\text{--}1.17 H_r$ – соответственно на 100 и 54–60%. В этих почвах при взаимодействии с гипсом средняя концентрация кальция и магния в фильтратах составляла 48–50 мг-экв/л. Однако мелиоративный эффект был ниже в 4 раза и более, чем при применении ДМ. Он возрастал с увеличением содержания в ПК обменного алюминия.

На сильно- и среднекислых более агрегированных дерново-подзолистых почвах при взаимодействии ДМ в дозах 0.66 и $1.31 H_r$ гидролиз карбонат-ионов проходил по 1-й ступени на 100%, по 2-й – на 10–12%. Действие 1-й дозы ДМ наблюдали лишь в слое внесения, а более высокой ее дозы – и глубже слоя внесения. Сочетание ДМ и гипса в дозах $0.66 H_r$ снижало гидролитическую кислотность глубже слоя внесения мелиорантов. Дополнительно внесенный гипс повышал степень гидролиза ДМ с 56 до 83%. Высказано предположение, что высокая концентрация

катионов кальция, создающаяся при растворении гипса, вызывала переагрегацию поглощающего комплекса. В этом процессе катионы Са связывались с внутриагрегатными кислотными группами и вытесняли в жидкую фазу ионы водорода, понижая рН. Это вызывало дополнительный гидролиз ионов HCO_3^- по 2-й ступени. Образовавшиеся ионы OH^- связывали выделяющиеся внутриагрегатные ионы водорода как в слое внесения мелиорантов, так и глубже его, повышая $K_{\text{исп}}$ ДМ.

Уменьшение H_r глубже слоя внесения мелиорантов наблюдали и в колонках с серой лесной и дерново-подзолистой почвами при применении сочетания ДМ ($2 H_r$) с гипсом ($0.5 H_r$) и инфильтрации годовой нормы осадков.

Для пахотных кислых почв на основании проведенных исследований предложено рассчитывать дозу содержащего известь мелиоранта на мелиорацию слоя 0–30 см почвы с учетом его $K_{\text{исп}}$ (0.5) и безвредной доли гидролитической кислотности, зависящей от гранулометрического состава почвы. Повысить эффективность применения известкового удобрения можно путем комплексной мелиорации, включающей дополнительное внесение гипса (фосфогипса). Предложен расчет доз последнего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гедройц К.К.* Учение о поглотительной способности почв. М.: Сельхозгиз, 1932. 216 с.
2. Известкование кислых почв / Под ред. Авдони-на Н.С., Петербургского А.В., Шедерова С.Г. М.: Колос, 1976. 304 с.
3. *Небольсин А.Н., Небольсина З.П.* Теоретические основы известкования почв. СПб., 2005. 252 с.
4. *Юлушев И.Г.* Почвенно-агрохимические основы адаптивно-ландшафтной организации систем земледелия ВКЗП. Уч. пособ. М.: Академический проект; Киров: Константа, 2005. 368 с.
5. *Шильников И.А., Сычёв В.Г., Зеленов Н.А., Аканова Н.И., Федотова Л.С.* Известкование как фактор урожайности и почвенного плодородия. М.: ВНИИ-А, 2008. 340 с.
6. *Окорков В.В.* Поглощающий комплекс и механизм известкования кислых почв. Владимир: ВОО ВОИ, 2004. 181 с.
7. *Пухальская Н.В.* Проблемные вопросы алюминиевой токсичности // Агрохимия. 2005. № 8. С. 70–82.
8. *Окорков В.В.* Теоретические основы химической мелиорации кислых почв. Иваново, 2016. 332 с.
9. *Окорков В.В., Фенова О.А., Окоркова Л.А.* Приемы комплексного использования средств химизации в севообороте на серых лесных почвах Верхневолжья в агротехнологиях различной интенсивности. Суздаль, 2017. 176 с.
10. *Окорков В.В.* Антропогенная трансформация серых лесных почв Владимирского ополья при длительном применении удобрений. Владимир: ВОО ВОИ, 2012. 104 с.
11. *Лисицын Е.М.* Напряженность стрессового воздействия и генетический потенциал алюмоустойчивости ячменя // Инновационные технологии возделывания сельскохозяйственных культур в Нечерноземье. Сб. докл. Всерос. научн.-практ. конф., посвящ. 75-летию образования Владимирского НИИСХ РАСХН. Т. 2. 2013. С. 41–45.
12. *Яковлева М.Е.* Смеси с фосфогипсом для химической мелиорации почв // Химия в сел. хоз-ве. 1986. № 5. С. 19–22.
13. *Окорков В.В., Окоркова Л.А.* Механизмы взаимодействия извести и гипса с поглощающим комплексом кислых почв // Докл. РАСХН. 2013. № 5. С. 39–43.
14. *Окорков В.В.* Физико-химическая природа устойчивости почвенной структуры серых лесных почв Владимирского ополья // Почвоведение. 2003. № 11. С. 1346–1353.
15. *Окорков В.В., Окоркова Л.А.* Некоторые пути повышения эффективности известкования серых лесных почв Верхневолжья // Успехи современного естествознания. 2018. № 12. С. 302–309.
16. *Лаврищев А.В.* Изучение поведения стабильного стронция в агроэкосистемах Северо-Запада России: Дис. ... д-ра с.-х. наук. СПб.—Пушкин, 2016. 272 с.
17. *Окорков В.В.* Перспективы и пути использования фосфогипса для повышения плодородия кислых почв. Владимир, 2007. 76 с.
18. *Окорков В.В.* Комплексные приемы повышения плодородия кислых почв // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства. Сб. научн. тр. по материалам IV Международ. научн. экол. конф. Кубанский ГАУ, 2015. С. 336–345.

To the Theory of Chemical Melioration of Acid Soils

V. V. Okorkov

*The Upper Volga Federal Agricultural Research Center
ul. Tsentralnaya 3, Vladimir region, Suzdal district, Novy pos. 601261, Russia
E-mail: okorkovv@yandex.ru*

In model laboratory experiments (in dynamic conditions) it was studied the influence of the dolomite powder (*DP*), gypsum and their combination on change physical and chemical properties of soils of different degree of acidity and state of an aggregation. The interaction of *DP* with the absorbing complex of acidic soils was based on the hydrolysis of carbonate ions of ameliorant, which depends on the acidity and aggregation of the soil. Agents of acidity communicate hydroxyl ions in low-dissociated (H_2O) and slightly soluble ($Al(OH)_3$) connections. The reclamation effect of gypsum is several times lower than *DP*. Gypsum added to *DM* increased the degree of hydrolysis of carbonate ions of the liquid phase and the coefficient of *DM* use to reduce hydrolytic acidity.

Key words: theory of chemical melioration, acid soils, laboratory experiments in columns.