

## МИГРАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И Са В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ СУПЕСЧАНОЙ ПОЧВЕ, ПРОИЗВЕДКОВАННОЙ РАЗЛИЧНЫМИ ДОЗАМИ МЕЛА

© 2020 г. А. В. Литвинович<sup>1,\*</sup>, О. Ю. Павлова<sup>1</sup>, А. В. Лаврищев<sup>2</sup>, В. М. Буре<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Агрофизический научно-исследовательский институт  
195220 С.-Петербург—Пушкин, Гражданский просп., 14, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный аграрный университет  
196601 С.-Петербург—Пушкин, Петербургское шоссе, 2, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет  
199034 С.-Петербург, Университетская наб., 7–9, Россия

\*E-mail: avlavr@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.11.2019 г.

После доработки 29.12.2019 г.

Принята к публикации 11.05.2020 г.

В модельном опыте на колонках проведено сопряженное изучение миграционной подвижности водорастворимых органических веществ (*ВОВ*) и кальция в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве, мелиорированной научно обоснованной ( $0.9 H_r$ ) и завышенной ( $2.5 H_r$ ) дозами мела. За 16 промываний почвы, произвесткованной дозой мела  $0.9 H_r$ , было удалено 133 мг Са и 469 мг  $C_{орг}$ , из почвы, мелиорированной дозой мела  $2.5 H_r$  – 637 и 510 мг соответственно. Увеличение дозы мела в 2.7 раза привело к усилению миграции кальция в 4.8,  $C_{орг}$  – в 1.2 раза. Усиление миграции кальция влияло на элювиирование *ВОВ* в варианте с применением дозы мела, равной  $2.5 H_r$ , по сравнению с вариантом с научно обоснованной дозой мела и проявилось сильнее. Коэффициенты детерминации были равны  $R^2 = 0.81$  и  $R^2 = 0.41$  соответственно. Во всем промежутке времени изучения в почве варианта опыта с использованием мела в дозе  $0.9 H_r$  изменения показателя оптической плотности раствора *ВОВ* составили от 1.43 до 0.6, в варианте с дозой применения  $2.5 H_r$  – от 2.0 до 0.4 ед. Оптическая плотность мигрирующих растворов была достоверно статистически связана на высоком уровне значимости с мигрирующими *ВОВ* и Са. В варианте, мелиорированном дозой мела  $0.9 H_r$ , увеличение содержания кальция в дренирующих водах и снижение в них количества  $C_{орг}$  вызывало рост показателя оптической плотности растворов. В варианте с дозой мела, равной  $2.5 H_r$ , увеличение содержания кальция и снижение количества *ВОВ* в растворах сопровождалось снижением их оптической плотности.

**Ключевые слова:** известкование, кальций, водорастворимые органические вещества, миграция, математические модели.

**DOI:** 10.31857/S0002188120080049

### ВВЕДЕНИЕ

Дерново-подзолистые почвы характеризуются промывным типом водного режима. Среднеголетнее количество осадков, выпадающих на почвенную поверхность в таежно-лесной зоне, изменяется от 600 до 650 мм [1]. На транспирацию растениями и испарение с почвенной поверхности расходуется примерно 400 мм [2]. Оставшееся количество стекает с поверхности почвы и просачивается сквозь почвенно-грунтовую толщу, приводя к вымыванию растворенных элементов.

Из всех катионов, способных мигрировать в почвах, кальций отличается наибольшей подвиж-

ностью [3–5]. Высокую миграционную подвижность этого элемента в условиях промывного и периодически промывного водного режимов связывают с его большим ионным радиусом ( $1.06 \text{ \AA}$ ), что не позволяет Са прочно (необменно) закрепляться в почвах и участвовать в построении кристаллической решетки минералов [6], а также особым качеством гумуса, присутствующим в их составе. Гуминовые кислоты дерново-подзолистых почв обладают слабой способностью удерживать кальций в своем составе. Это создает предпосылки для его быстрого удаления за пределы почвенного профиля [7].

Водорастворимые органические вещества (**ВОВ**) являются неотъемлемой частью почвы. **ВОВ** диагностируются в корневых выделениях растений, активно формируются при разложении корневых и пожнивных остатков, являются одной из форм превращения гумусовых веществ. В составе гумуса доля **ВОВ** меняется от 0.05 до 1.0% [8]. Экспериментально установлено, что **ВОВ** дерново-подзолистых почв представлены фульвокислотами (**ФК**) с различной молекулярной массой, веществами фенольной и полифенольной природы, низкомолекулярными органическими кислотами, кислыми полисахаридами, аминокислотами [9]. Велика роль **ВОВ** в транспорте типоморфных элементов (Al, Mn, Fe) и элементов питания растений (Ca и Mg).

Для пахотных дерново-подзолистых почв характерны 2 группы элювиальных процессов. К первой группе относятся процессы, сопровождающиеся разрушением минеральной части почвы. Предпосылками для них являются: периодическое промывание профиля атмосферными осадками и наличие в растворе активно действующих органических веществ (**ОВ**). Среди **ВОВ** имеются соединения, в состав которых входят функциональные группы, определяющие способность таких соединений к образованию компонентов с поливалентными металлами [10]. Таким образом, **ОВ** почвенных растворов таежно-лесной зоны выступают как энергичные природные комплексообразующие вещества, удерживающие в почвенном растворе высвобождающиеся из кристаллической решетки ионы в форме устойчивых комплексных соединений.

Миграция Ca в составе органо-минеральных комплексов (**ОМК**) – стадийный физико-химический процесс, осуществляемый в почвах при вертикальном движении водного потока. На основе изучения взаимодействия **ФК**, выделенных из горизонта A1A2 дерново-подзолистой почвы, произвесткованной доломитизированным известняком, показано, что на первом этапе происходит сорбция **ФК** доломитом [11]. При этом мелиорант в процессе реального сорбционного взаимодействия мог нейтрализовать до 5.4% C углерода к общей его массе, находящейся в мобилизационном и миграционном потоках **ВОВ** дерново-подзолистой почвы, используемой в интенсивных системах земледелия. Далее происходила мобилизация в раствор катионов кальция с образованием водорастворимых органо-минеральных продуктов, отличавшихся устойчивостью и высокой миграционной способностью. Часть кальция в форме органо-минеральных соединений могла мигрировать в почву.

Примечательно, что ионы  $Ca^{2+}$ , мобилизирующиеся в растворимое состояние из доломита, способствовали перегруппировке молекулярных структур самих **ВОВ** и более активному формированию водорастворимых специфических соединений (фульво- и гуминоподобных веществ) [12].

Согласно современным представлениям, известкование приводит к перегруппировке в составе гумуса [7]. Часть наиболее химически “зрелых” нерастворимых в воде гуминовых кислот (**ГК-1** по терминологии И.В. Тюрина, находящихся в связи с полуторными оксидами в виде гетерополярных солей) после взаимодействия с кальцием приобретает способность к растворению (пептизации) в воде [13].

Исследования [12] также показали, что гидрогели **ГК** не являются сорбционным барьером для ионов кальция. Наоборот, присутствие гидрогелей **ГК** (наряду с порошком доломита) в несколько раз интенсифицировало потоки мобилизации и миграции кальция с гравитационной водой в зоне сорбционного взаимодействия. Высокая подвижность двухвалентных оснований при фульвокислотном разложении минералов установлена в работе [14]. Таким образом, часть гумусовых кислот дерново-подзолистых почв после взаимодействия с кальцием способна растворяться в воде и вовлекать в миграционные потоки определенное количество кальция.

После многократного промывания почвы, известкованной по  $0.9 H_r$ , количество вымытых **ГК-2** (по терминологии И.В. Тюрина, связанных с кальцием) уменьшилось на 23% от общего количества до промывания. В почве, мелиорируемой дозой, соответствующей  $2.5 H_r$ , потери составили 43%. Потери **ФК-2**, связанных с кальцием, в зависимости от варианта изменялись от 70 до 100% от исходного содержания [13].

Вторая группа элювиальных процессов – простое вымывание, которое не затрагивает минеральную часть почвы и происходит в ионной форме. В условиях известкования и применения возрастающих доз минеральных удобрений миграция кальция может осуществляться в соединениях с анионами сильных кислот (сульфатами, хлоридами, нитрат-ионами). В работе [15] установлена положительная корреляционная связь между содержанием в лизиметрических водах кальция и суммарным количеством  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$  ( $r = 0.61-0.65$ ). Замена удобрений, содержащих в анионном составе  $SO_4^{2-}$ .  $Cl^-$  и  $NO_3^-$  на одно- и двухзамещенные фосфаты аммония и калия в количествах, эквивалентных 120 кг/га, в несколько

раз снижало непродуцируемые потери кальция из известкованных почв в лизиметрических опытах [4]. В литературе достаточно полно освещены вопросы о масштабах миграции кальция из почв с промывным типом водного режима. Подробная сводка этих публикаций приведена в работах [3–5].

Математические модели при описании миграции  $C_a$  и  $C_{орг}$  из мелиорируемых почв при многократном промывании использованы в работах [16–19]. Исследования, направленные на установление статистических связей между количеством элювируемого  $ОВ$  и выщелачиваемого  $C_a$  из мелиорируемых почв, нам неизвестны.

Цель работы – в лабораторном опыте на колонках провести сопряженное изучение миграционной подвижности  $C_{орг}$  и  $C_a$  в мелиорируемой почве.

Задачи исследования:

- установить масштабы миграции  $C_a$  и  $C_{орг}$  при многократном промачивании почвы, известкованной научно обоснованной и заведомо завышенной дозами мелиоранта, исследовать статистические связи между количеством выщелачиваемого кальция и вымываемого  $C_{орг}$ ;

- провести замеры оптической плотности ( $E_c^{мг/мл}$ ) растворов, мигрирующих из почвы при промывании;

- установить регрессионную зависимость между величиной  $E_c^{мг/мл}$  растворов, количеством удаляемых  $C_a$  и  $ВОВ$  при промывании;

- исследовать состав ОМК, осаждаемых из элюатов раствором щелочи.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служила дерново-подзолистая супесчаная почва, отобранная под естественным многолетним лугом. Физико-химическая характеристика почвы:  $pH_{KCl}$  4.1,  $H_r$  – 5.4 ммоль(экв)/100 г почвы, гумус – 3.02%, содержание частиц размером  $<0.01$  мм – 18.6%. Содержание водорастворимого  $C_a$  – 12.6 мг/кг. Мелиорантом служил конверсионный мел – побочный продукт азотнокислой обработки фосфатного сырья при производстве минеральных удобрений. Содержание  $CaCO_3$  в меле – 90%. Мелиоративные свойства мела подробно описаны в работах [20–22].

Почву известковали дозами мела, соответствующими 0.9 и 2.5, рассчитанных от полной дозы  $H_r$ . Известкованную почву помещали в сосуды для проведения вегетационного опыта. Про-

должительность опыта 5 лет. Повторность опыта трехкратная. Методика, условия проведения опыта и динамика разложения мела в сосудах опыта подробно описаны в работах [22, 23].

После завершения вегетационного опыта и полного растворения мела, почву извлекали из сосудов и помещали в колонки для промывания. Масса почвы в каждой колонке – 600 г. Высота почвенного слоя – 18 см. Плотность набивки почвы в колонки – 1 г/см<sup>3</sup>. Повторность опыта четырехкратная. Перед началом промывания концентрация водорастворимого кальция в почве, известкованной мелом в дозе 0.9  $H_r$  была равна 160, в дозе, соответствующей 2.5  $H_r$ , – 660 мг/кг. Почву в колонках насыщали дистиллированной водой до появления первой капли просочившейся влаги. Далее проводили промывание.

Для каждого промывания использовали 400 мм воды. Расчет количества влаги, необходимого для одного промывания, приведен в работах [22, 24]. Всего проведено 16 промываний. Общий объем просочившейся влаги 6.4 л. Продолжительность эксперимента – 1.5 мес. Перерыв между отдельными промываниями – 1–2 сут.

В каждой порции фильтрата устанавливали содержание  $C_{орг}$  (по Тюрину), предварительно выпаривая аликвоту на водяной бане. Также определяли содержание кальция трилонометрическим методом и оптическую плотность раствора согласно [25].

Определение оптической плотности предусматривает доведение элюата раствором 0.1 н. NaOH до pH 13.0. При добавлении щелочи в фильтрат первой промывки варианта опыта с известкованием по 2.5  $H_r$  выпал хлопьевидный осадок бурого цвета. Он был отделен от раствора, высушен и растворен в 0.1 н. NaOH. После растворения осадка в нем была установлена оптическая плотность. Кроме того, в осадке определяли содержание  $C_a$  и  $C_{орг}$ . В надосадочной жидкости также определяли концентрацию  $C_a$ , содержание  $C_{орг}$  и оптическую плотность ( $E_c^{мг/мл}$ ). Математическую обработку проводили по методике [26].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные изучения миграционной подвижности кальция и  $ВОВ$  сведены в табл. 1. Результаты показали, что количество вымываемого кальция в опыте зависело от его исходного содержания в почве и объема просочившейся влаги. Максимальное содержание вымытого кальция пришлось на первое промачивание. По мере проведения эксперимента концентрация кальция в про-

**Таблица 1.** Оптическая плотность элюатов, количество вымываемых *ВОВ* и Са из дерново-подзолистой почвы, известкованной различными дозами мела

№ промывания	Известкование по 0.9 $H_r$			Известкование по 2.5 $H_r$		
	$E_c^{мг/мл}$	<i>ВОВ</i>	Са	$E_c^{мг/мл}$	<i>ВОВ</i>	Са
		мг			мг	
1	1.59	78.0 ± 5.3	64.0 ± 4.9	Не определяли	168 ± 12	462 ± 13
2	1.20	37.8 ± 3.0	16.0 ± 2.5	1.65	75.0 ± 5.0	30.0 ± 6.3
3	1.35	27.0 ± 1.2	8.0 ± 1.1	2.2	37.5 ± 4.3	18.0 ± 3.4
4	1.38	16.0 ± 1.6	4.0 ± 0.4	1.4	27.5 ± 4.3	14.0 ± 2.5
5	1.43	16.5 ± 2.3	3.2 ± 0.2	1.4	20.0 ± 0.8	8.8 ± 1.1
6	1.05	23.3 ± 5.8	4.8 ± 0.3	1.8	20.0 ± 0.1	10.0 ± 1.0
7	1.30	19.3 ± 4.6	4.0 ± 0.2	1.7	26.5 ± 2.2	8.4 ± 0.3
8	0.65	38.5 ± 3.4	4.8 ± 0.2	2.0	23.0 ± 9.3	6.8 ± 1.1
9	1.08	17.0 ± 1.4	2.4 ± 0.1	1.7	19.0 ± 8.6	7.9 ± 1.3
10	0.78	15.3 ± 7.0	2.2 ± 0.1	1.0	18.5 ± 3.0	12.8 ± 1.9
11	0.60	44.5 ± 3.2	6.1 ± 0.5	0.7	16.8 ± 1.9	10.9 ± 0.9
12	0.08	29.3 ± 1.9	3.9 ± 0.3	0.4	13.8 ± 1.8	12.2 ± 1.2
13	1.03	17.3 ± 0.4	2.7 ± 0.1	1.0	12.3 ± 2.3	9.3 ± 1.5
14	1.03	16.5 ± 3.5	2.3 ± 0.2	0.6	12.0 ± 0.7	7.7 ± 0.8
15	0.83	17.0 ± 5.0	1.8 ± 0.1	0.5	10.0 ± 1.2	7.7 ± 0.7
16	0.75	15.3 ± 3.7	3.0 ± 0.3	0.7	10.6 ± 1.6	10.9 ± 0.8
Сумма, мг	—	469	133	—	510	637

мывных водах снижалась. За 16 промываний из почвы, произвесткованной дозой мела, соответствующей 0.9  $H_r$ , было удалено 133 мг Са, из почвы, мелиорированной дозой мела 2.5  $H_r$ , — 637 мг. Следовательно, увеличение дозы мела в 2.7 раза усилило выщелачивание кальция в 4.8 раза.

При промывании почвы, произвесткованной мелом по 0.9  $H_r$ , количество водорастворимого кальция в ней снизилось за 16 промывок со 160 до 21 мг/кг (на 84% от исходного содержания). В варианте с почвой, мелиорируемой дозой мела равной 2.5  $H_r$ , концентрация кальция уменьшилась с 660 до 22 мг/кг (на 97% от исходного содержания). Таким образом, в обоих вариантах опыта количество кальция, извлекаемого дистиллированной водой, установилось на уровне 21–22 мг/кг почвы. Следовательно, несмотря на значительные потери кальция из почвы вследствие вертикальной миграции полного удаления водорастворимых соединений этого элемента ни в одном из вариантов опыта достичь не удалось. Известно, что в почвах существует буферная система: кальций обменный ↔ кальций почвенного раствора, позволяющая поддерживать наличие в ней определенного количества водорастворимого кальция. Математические модели, описывающие во времени процессы миграции кальция из почвы, ме-

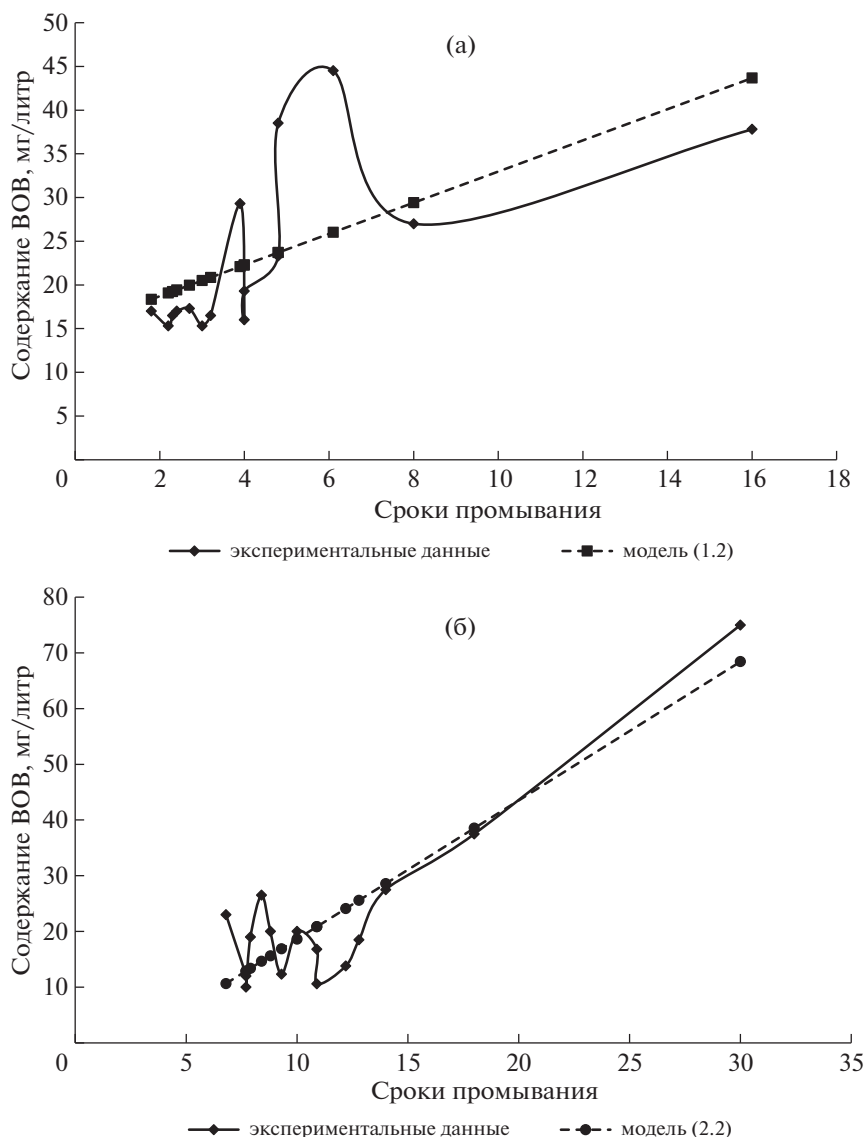
лиорируемой различными дозами мела, приведены в работах [16, 17].

Данные содержания  $C_{орг}$  в промывных водах свидетельствовали, что *ВОВ* присутствовали во всех порциях фильтратов (табл. 1). Вне зависимости от варианта опыта максимальное содержание  $C_{орг}$  пришлось на первую промывку. По мере проведения эксперимента концентрация *ВОВ* снижалась. Полного удаления  $C_{орг}$  за 16 промываний ни в одном из вариантов опыта достичь не удалось.

Общее количество  $C_{орг}$ , удаленного из почвы варианта, мелиорируемого дозой мела, равной 0.9  $H_r$ , составило 469 мг, из почвы варианта с заведомо завышенной дозой мелиоранта — 510 мг. Таким образом, увеличение дозы мелиоранта в 2.7 раза усилило миграцию *ВОВ* в 1.2 раза. Следовательно, миграционные потери  $C_{орг}$  при увеличении дозы мела были не пропорциональны потерям кальция.

Эмпирические модели, описывающие общую динамику вымываемого *ВОВ* в отдельных вариантах опыта во всем промежутке времени изучения приведены в работе [19].

В первой порции фильтрата содержания кальция и *ВОВ* значительно превосходили величины этих показателей в растворах всех остальных хро-



**Рис. 1.** Зависимость элювируемого *BOB* от количества выщелачиваемого *Ca* при многократном промывании почвы, мелиорированной дозами мела  $0.9 H_T$  (а),  $2.5 H_T$  (б).

ков промывания. Поскольку наличие таких величин может исказить анализ данных опыта, при построении моделей данные первого промывания были исключены из рассмотрения.

Парная линейная регрессия *BOB* ( $y_1$ ) на *Ca* ( $x$ ) без данных первой промывки в варианте опыта с известкованием по  $0.9 H_T$  описывается уравнением (1):

$$y_1 = 15.15 + 1.78x, \quad (1)$$

где  $x$  – содержание *Ca*.

Коэффициент  $b = 1.78$  показывает, на сколько единиц в среднем в диапазоне изменения содержания *Ca* в опыте за 15 промываний увеличивалось содержание *BOB* при увеличении содержания *Ca* в элюатах на одну единицу.

Модель (1) статистически значима на высоком (1%-ном) уровне значимости. *F*-статистика принимает величину  $F = 9.3$ . При этом критическая величина статистики для уровня значимости 1% принимает величину  $F(0.99, 1.13) = 9.07$ . Коэффициент детерминации  $R^2 = 0.41$ . Исходные данные и график парной линейной регрессии приведены на рис. 1а.

Парная линейная регрессия *BOB* ( $y_2$ ) на *Ca* ( $x$ ) в варианте опыта, известкованного по  $2.5 H_T$ , описывается уравнением (2):

$$y_2 = -6.28 + 2.49x, \quad (2)$$

где  $x$  – содержание *Ca*.

Коэффициент  $b = 2.49$  показывает, на сколько единиц в среднем в диапазоне изменения  $S_a$  в опыте увеличивалось содержание  $BOB$  при увеличении содержания  $S_a$  в элюатах на одну единицу.

Модель (2) статистически значима на очень высоком 0.001%-ном уровне значимости.  $F$ -статистика принимает величину  $F = 55.43$ . При этом критическая величина статистики для уровня значимости 0.001% принимает величину  $F(0.99999, 1.13) = 48.36$ . Коэффициент детерминации  $R^2 = 0.81$  также высок для линейной модели. График модели (2) представлен на рис. 1б.

Построенные эмпирические модели (1) и (2) имеют высокую статистическую значимость. Можно говорить о наличии очень сильной статистической взаимосвязи линейного характера между мигрирующими  $S_a$  и  $BOB$ .

Угловой коэффициент в модели (2) оказался существенно больше, чем в модели (1). Следовательно, усиление миграции кальция при использовании мела в заведомо завышенной дозе на элюирование  $BOB$  проявляется сильнее.

Одной из задач исследования было установление качественного состава просачивающейся влаги по данным оптической плотности растворов. Физико-химическую основу показателя  $E_c^{mg/ml}$  можно определить как интенсивность окрашивания щелочного раствора  $OB$  на единицу углерода. Чем более темную окраску имеет раствор, тем больше в нем содержится  $S_{орг}$ . При равной концентрации  $S_{орг}$  в растворе величина  $E_c^{mg/ml}$  зависит от глубины гумификации (ароматизации) находящихся в нем гумусовых веществ. Считается установленным, что оптическая плотность гуминовых кислот дерново-подзолистых почв укладывается в диапазон от 4 до 19 ед.  $E_c^{mg/ml}$  ФК меняется от 1 до 4 ед. [7].

Фульвокислотный состав  $OB$  в водах, дренирующих подзолистые почвы, не является однородным и отличается по молекулярной массе от фульвокислотного состава почв [27]. Проведенное разделение на сефадексе G-25 водорастворимых  $OB$  почвенных растворов из горизонта A1 подзола глееватого позволило выявить 5 фракций, различающихся по молекулярной массе [28].

Данные наших исследований свидетельствовали, что мигрирующие в почве органо-минеральные комплексы отличались большой неоднородностью. В почве варианта, произвесткованного дозой, соответствующей 0.9  $H_r$ , во всем промежутке времени изучения оптическая плотность менялась в диапазоне от 1.43 до 0.60 ед., в

варианте с дозой мела, равной 2.5  $H_r$ , — от 2.2 до 0.4 ед. Таким образом, в ряде промывок показатель  $E_c^{mg/ml}$  не достигал величин, характерных для ФК.

По мере проведения эксперимента вне зависимости от варианта опыта наблюдали тенденцию к снижению оптической плотности водных растворов. Вероятно, в процессе миграции в почве  $BOB$  происходило упрощение их состава, а высокомолекулярные фракции ФК распались на менее сложные составляющие. Например, в работе [27] показано, что при миграции ФК по профилю дерново-подзолистой почвы происходило изменение их состава до формирования наименее низкомолекулярных фракций, обладающих повышенной миграционной способностью.

Роль низкомолекулярных органических кислот в перемещении кальция в проведенных исследованиях осталась не выясненной. По данным работы [29], лимонная кислота обладает ограниченной способностью переводить  $S_a$  в раствор из минералов. По мнению [30], все минеральные компоненты природных вод связаны с ФК. Для ответа на этот вопрос нужны специальные исследования.

Регрессионная зависимость между показателем оптической плотности и мигрирующими  $S_a$  ( $x_1$ ) и  $BOB$  ( $x_2$ ) в варианте, мелиорированном по 0.9  $H_r$ , описывается уравнением (3):

$$y_3 = 1.348 + 0.075x_1 - 0.03x_2 \quad (3)$$

Модель (3) статистически значима на очень высоком уровне значимости 2.9%. Величина  $F$ -статистики = 4.895. При этом  $F(0.971, 2.12) = 4.825$ . Все коэффициенты модели статистически значимы. График модели приведен на рис. 2а.

Таким образом, показатель  $E_c^{mg/ml}$  растворов достоверно статистически связан на высоком уровне значимости с мигрирующим  $BOB$  и удаляемым  $S_a$ , при этом коэффициент детерминации модели (3) не высок ( $R^2 = 0.45$ ). Модель (3) отражает общий характер изменчивости оптической плотности при варьировании содержания  $S_a$  и  $BOB$  в растворах. Учитывая знаки коэффициентов модели (3), можно заключить, что увеличение концентрации  $S_a$  и снижение содержания  $BOB$  в мигрирующих растворах вызывает рост показателя их оптической плотности.

Регрессионная зависимость между показателем оптической плотности ( $y_4$ ) растворов в опыте с почвой, мелиорированной по 2.5  $H_r$ , и концентрацией  $S_a$  ( $x_1$ ) и  $BOB$  ( $x_2$ ) в составе элюатов, описывается уравнением

$$y_4 = 1.344 - 0.126x_1 + 0.06x_2 \quad (4)$$

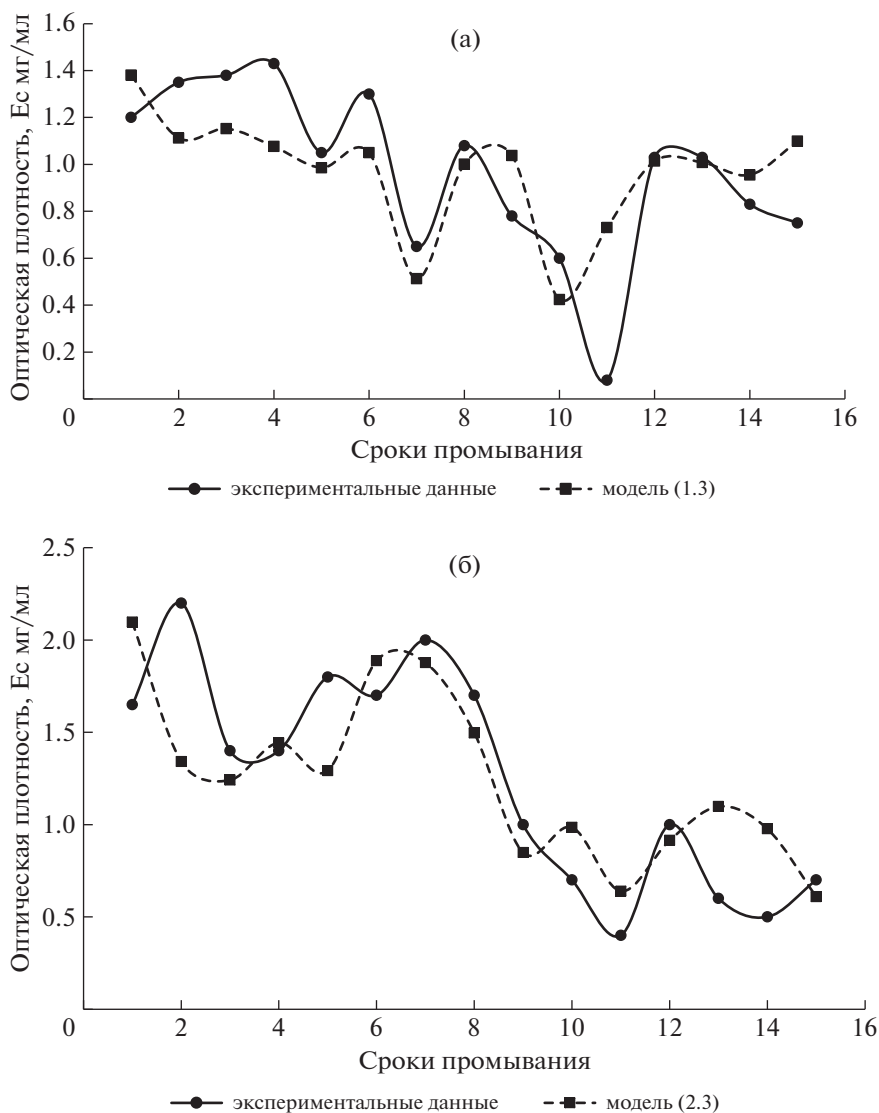


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов, мигрирующих в почве, известкованной дозами мела  $0.9 H_{г}$  (а),  $2.5 H_{г}$  (б), от содержания в них *BOB* и *Ca*.

Модель (4) статистически значима на очень высоком уровне значимости 0.5%, величина  $F$ -статистики = 8.696. При этом  $F(0.995, 2.12) = 8.51$ . Все коэффициенты модели статистически значимы. График модели приведен на рис. 2б.

Таким образом, оптическая плотность мигрирующих растворов достоверно статистически связана на высоком уровне значимости с мигрирующими *OB* и *Ca*. Коэффициент детерминации модели (4) не высок ( $R^2 = 0.59$ ). Модель отражает общий характер изменчивости показателя  $E_{с}^{мг/мл}$  при варьировании концентраций *Ca* и *BOB* в элюатах. Учитывая знаки коэффициентов модели (4), можно сделать заключение, что увеличение содержания, мигрирующего *Ca* при одновремен-

ном уменьшении содержания *BOB* в растворах, приводит к снижению их оптической плотности. Таким образом, при известковании завышенной дозой мела характер зависимости оптической плотности мигрирующих растворов от концентрации в них *Ca* и содержания *OB*, по сравнению с вариантом опыта с применением научно обоснованной дозы мела, меняется.

Проведенное исследование показало, на сколько по-разному происходит формирование состава органо-минеральных комплексов, мигрирующих в мелиорированных почвах при разных дозах применения мела.

Значительный интерес представляет состав элюатов первого промывания почвы с использо-

ванием мела в дозе  $2.5 H_r$ , исключенной при построении модели. Исследование показало, что в составе ОМК, мигрирующих на начальном этапе наблюдений и выпавших в осадок при доведении рН раствора до 13.0, содержание  $C_{орг}$  составляло 5.5%. Оптическая плотность раствора была равна 3 ед., что соответствовало оптической плотности ФК. Количество кальция, мигрирующего в составе ОМК, было равно 118 мг/кг.

Содержание  $C_{орг}$  в надосадочной жидкости составляло 75.5 мг/л, а концентрация Са – 920 мг/л. Оптическая плотность отстоявшейся над осадком жидкости была равна  $E_c^{мг/мл} = 1.2$  ед. Это соответствовало величине  $E_c^{мг/мл}$  ФК, но оказалось значительно меньше, чем оптическая плотность ОМК, выпадающих в осадок при доведении элюата до рН 13.0. Следовательно, не все ОМК, мигрирующие в мелиорируемых почвах способны осаждаться в условиях сильнощелочной реакции. Это не противоречит данным работы [14], где показано, что к осаждению при щелочной реакции способны только ФК, насыщенные кальцием.

В целом мигрирующие Са-органические соединения в мелиорированных почвах отличаются большой неоднородностью по качественному составу и свойствам. Насыщенные кальцием ОМК обладают повышенной оптической плотностью и способны выпадать в осадок при подщелачивании. Оптически менее плотные органические вещества, связанные с кальцием, не способны выпадать в осадок и остаются в растворе. Установление количества и соотношения ФК, способных к осаждению при щелочной реакции и остающихся в растворе мелиорированных почв, требует постановки специальных опытов.

## ВЫВОДЫ

1. За 16 промываний почвы, известкованной дозой мела, соответствующей  $0.9 H_r$ , было удалено 133 мг Са и 469 мг  $C_{орг}$ , из почвы, мелиорированной заведомо завышенной дозой мела ( $2.5 H_r$ ), – 637 и 510 мг соответственно. Увеличение дозы мела в 2.7 раза привело к усилению миграции Са в 4.8,  $C_{орг}$  – в 1.2 раза.

2. Вне зависимости от варианта опыта установлено наличие очень сильной статистической взаимосвязи между количествами мигрирующего кальция и  $C_{орг}$ . Усиление миграции Са в варианте с использованием заведомо завышенной дозы мела на элюирование *ВОВ* проявлялось сильнее.

3. Оптическая плотность растворов, мигрирующих в почве, известкованной научно обоснованной

дозой мела, во всем промежутке времени изучения, укладывалась в диапазон величин от 1.43 до 0.60, в почве, мелиорированной дозой мела, равной  $2.5 H_r$ , – от 2.0 до 0.4 ед.

4. Органо-минеральные комплексы, мигрирующие в мелиорированной дерново-подзолистой супесчаной почве, были неоднородными по составу и оптической плотности. Наиболее гумифицированная часть, насыщенная кальцием, способна выпадать в осадок при доведении раствора до рН 13.0. Низкомолекулярные ОМК и менее гумифицированные ФК остались в растворе.

5. Оптическая плотность удаляемых при промывании растворов достоверно статистически связана на высоком уровне значимости с мигрирующими *ОВ* и кальцием. В варианте, мелиорированном дозой мела  $0.9 H_r$ , увеличение содержания кальция в дренирующих водах и снижение в них количества  $C_{орг}$  вызывало рост показателя оптической плотности растворов. В варианте с использованием дозы мела  $2.5 H_r$  увеличение содержания кальция и снижение количества  $C_{орг}$  в растворах сопровождалось снижением их оптической плотности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роде А.А.* Водный режим и влагообеспечивающая способность почв // Почвоведение. 1965. № 1. С. 49–55.
2. *Пестряков В.К.* Окультуривание почв Северо-Запада. Л.: Колос, 1977. 273 с.
3. *Литвинович А.В., Небольсина З.П.* Продолжительность действия мелиорантов в почвах и эффективность известкования // Агрохимия. 2012. № 10. С. 79–94.
4. *Яковлева Л.В.* Миграция оснований в дерново-подзолистых почвах Северо-Запада России. СПб., 2012. 106 с.
5. *Аканова Н.И., Шильников И.А., Ефремова С.Ю., Аваков М.С.* Значение химической мелиорации в земледелии и потери кальция и магния из почвы // Пробл. агрохим. и экол. 2017. Вып. 1. С. 28–35.
6. *Горбунов Н.И., Юдина Л.Н., Зарубина Т.Г.* Скорость нейтрализации кислот известью // Почвоведение. 1981. № 1. С. 150–156.
7. *Бакина Л.Г.* Роль фракций гумусовых веществ в почвенно-экологических процессах: Дис. ... д-ра биол. наук. СПб., 2012. 399 с.
8. *Kalbitz K., Kaiser K.* Contribution of dissolved organic matter to carbon storage in forest mineral soils // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2008. V. 171. № 1. P. 52–60.
9. *Кауричев И.С., Ноздрунова Е.М.* Условия образования и масштабы миграции органо-минеральных соединений в почвах таежно-лесной зоны. Изв. ТСХА. Вып. 3. 1969. С. 103–110.
10. *Фокин А.Д., Аргунова В.А., Кауричев И.С., Яшин И.М.* Состав органического вещества, состояние полу-



- торных окислов и фосфатов в водах, дренирующих подзолистые почвы // Изв. ТСХА. 1973. Вып. 2. С. 99–105.
11. Яшин И.М., Карпунин А.И., Платонов И.Г., Черников В.А. Статика сорбции водных растворов фульвокислот доломитизированным известняком // Изв. ТСХА. 1991. Вып. 4. С. 17–31.
  12. Яшин И.М. Взаимодействие гидроксида железа, препаратов гуминовых кислот и доломита с водорастворимыми органическими веществами подзолистых почв // Изв. ТСХА. Вып. 5. 1991. С. 46–61.
  13. Литвинович А.В., Бакина Л.Г., Павлова О.Ю., Лаврищев А.В. Устойчивость органического вещества и кальция к вымывающему действию воды // Агрохимия. 2017. № 3. С. 58–68.
  14. Пономарева В.В. О реакции взаимодействия группы креновой и апокреновой кислот (фульвокислот) с гидроокисями оснований // Почвоведение. 1949. № 11. С. 638–651.
  15. Шильников И.А., Лебедева Л.А. Известкование почв. М.: Агропромиздат, 1987. 179 с.
  16. Литвинович А.В., Лаврищев А.В., Буре В.М., Павлова О.Ю. Моделирование процессов вымывания кальция и стронция из дерново-подзолистой супесчаной почвы, мелиорированной конверсионным мелом // Агрохимия. 2017. № 2. С. 48–55.
  17. Литвинович А.В., Лаврищев А.В., Буре В.М., Павлова О.Ю. Интенсивность миграции кальция из дерново-подзолистой супесчаной почвы, известкованной различными дозами мелиоранта (по данным модельного опыта) // Агрохимия. 2015. № 6. С. 84–89.
  18. Литвинович А.В., Павлова О.Ю., Лаврищев А.В., Буре В.М. Потери Са, Mg, К, Na, Fe и F из орошаемой лугово-сероземной почвы в результате миграции. Эмпирические модели процесса элювирования (по данным лабораторного опыта) // Агрохимия. 2020. № 1. С. 59–70.
  19. Литвинович А.В., Буре В.М., Павлова О.Ю., Лаврищев А.В. Миграция водорастворимых органических веществ из дерново-подзолистой супесчаной почвы, известкованной различными дозами мелиоранта // Агрохимия. 2015. № 9. С. 67–74.
  20. Литвинович А.В., Павлова О.Ю., Лаврищев А.В., Маслова А.И. Динамика почвенной кислотности и содержание подвижных форм соединений алюминия, марганца и железа в почвах при известковании конверсионным мелом // Агрохимия. 2000. № 6. С. 23–27.
  21. Литвинович А.В., Лаврищев А.В., Павлова О.Ю., Ковлева А.О. Последствия применения конверсионного мела для мелиорации кислых почв: стронций в системе дерново-подзолистая почва–растение // Почвоведение. 2013. № 9. С. 1138–1150.
  22. Лаврищев А.В., Литвинович А.В. Стабильный стронций в агроэкосистемах. СПб.: Лань, 2019. 192 с.
  23. Литвинович А.В. Изменение величины почвенной кислотности в процессе взаимодействия мелиорантов с почвами (по данным лабораторных и вегетационного опытов) // Агрохимия. 2010. № 10. С. 3–10.
  24. Литвинович А.В., Павлова О.Ю., Лаврищев А.В. Миграция фтора в почвах различных природно-климатических областей // Агрохимия. 1999. № 6. С. 74–81.
  25. Плотникова Т.А., Пономарева В.В. Упрощенный вариант метода определения оптической плотности гумусовых веществ с одним светофильтром // Почвоведение. 1967. № 7. С. 73–85.
  26. Буре В.М. Методология статистического анализа опытных данных. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2007. 141 с.
  27. Карпунин А.И., Фокин А.Д. Фракционный состав фульвокислот некоторых типов почв // Изв. ТСХА. Вып. 3. 1971. С. 126–130.
  28. Кауричев И.С., Ноздрунова Е.П., Евсеева Р.П. О содержании и формах водорастворимых соединений алюминия в почвенных растворах // Почвоведение. 1969. № 9. С. 68–78.
  29. Пономарева В.В., Рагим-Заде А.Н. Сравнительное изучение фульвокислот и гуминовых кислот, как агентов разложения силикатных минералов // Почвоведение. 1969. № 3. С. 26–36.
  30. Фокин А.Д., Аргунова В.А., Кауричев И.С., Яшин И.М. Состав органического вещества, состояние полуторных окислов и фосфатов в водах, дренирующих подзолистые почвы // Изв. ТСХА. 1973. Вып. 2. С. 99–105.

## Migration Mobility of Organic Matter and Ca in Sod-Podzolic Sandy Loam Soil Produced by Different Doses of Chalk

A. V. Litvinovich<sup>a, #</sup>, O. Yu. Pavlova<sup>a</sup>, A. V. Lavrishchev<sup>b</sup>, and V. M. Bure<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup> Agrophysical Research Institute  
Grazhdanskiy prosp. 14, St. Petersburg–Pushkin 195220, Russia

<sup>b</sup> St. Petersburg State Agrarian University  
Peterburgskoe shosse 2, St. Petersburg–Pushkin 196601, Russia

<sup>c</sup> St. Petersburg State University  
Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg 199034, Russia

<sup>#</sup>E-mail: avlavr@rambler.ru

In the model experiment on columns, the coupled study of migration mobility of water-soluble organic substances (*WSOS*) and calcium in sod-podzolic light-loam soil reclaimed by scientifically justified ( $0.9 H_a$ ) and overestimated ( $2.5 H_a$ ) doses of chalk was carried out. During 16 washings of the soil produced with a dose of

0.9  $H_a$  chalk, 133 mg of Ca and 469 mg of sorghum were removed from the soil reclaimed with a dose of 2.5  $H_a$  chalk – 637 and 510 mg, respectively. An increase in the dose of chalk by 2.7 times led to increased migration of calcium by 4.8, *WSOS* – by 1.2 times. Increased migration of calcium affected the eluviation of *WSOS* in the variant with the use of a dose of chalk equal to 2.5  $H_a$ , compared to the variant with a scientifically justified dose of chalk and was more pronounced. The coefficients of determination were equal to  $R^2 = 0.81$  and  $R^2 = 0.41$ , respectively. During the entire period of study in the soil of the experiment variant using chalk at a dose of 0.9  $H_a$ , changes in the optical density of the *WSOS* solution ranged from 1.43 to 0.6, in the variant with a dose of 2.5  $H_a$  – from 2.0 to 0.4 units. The optical density of migrating solutions was significantly statistically related to the migrating *WSOS* and Ca at a high level of significance. In the variant reclaimed with a 0.9  $H_a$  chalk dose, an increase in the calcium content in draining waters and a decrease in the amount of sorghum in them caused an increase in the optical density of solutions. In the variant with a dose of chalk equal to 2.5  $H_a$ , an increase in the calcium content and a decrease in the amount of *WSOS* in solutions were accompanied by a decrease in their optical density.

*Key words:* liming, calcium, water-soluble organic substances, migration, mathematical models.