

**ПРИРОДА ЩЕЛОЧНОСТИ ЦЕЛИННЫХ
И АГРОГЕННО-ИЗМЕНЕННЫХ ПОЧВ СОЛОНЦОВОГО КОМПЛЕКСА
ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ***

© 2004 г. И. Н. Любимова, А. В. Горобец, В. А. Грачев, Н. С. Никитина

*Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН**119017, Москва, Пыжевский пер., 7*

Поступила в редакцию 30.12.2002 г.

Изучена природа щелочности целинных и агрогенно-измененных почв солонцового комплекса. Показано, что для целинных почв характерна четкая дифференциация профиля по величине pH паст. В мелиорированных почвах эти различия сглаживаются, прежде всего, за счет увеличения pH паст в поверхностных карбонатных горизонтах. Обнаружено, что для почв изученного солонцового комплекса характерна повышенная доля органической щелочности в составе общей. Высокие индексы насыщенности по отношению к кальциту в карбонатных горизонтах как целинных, так и мелиорированных почв свидетельствуют о том, что часть его легко переходит в раствор, образуя насыщенные и пересыщенные растворы.

Кислотно-основные свойства почв несомненно влияют на процессы катионного обмена, подвижность химических элементов и их доступность растениям, устойчивость минералов, образование соединений в почвах и др. От кислотно-основных свойств почв непосредственно зависят рост и развитие растений, плодородие и мелиоративные особенности почв, выбор форм удобрений и мелиорантов.

В течение многих лет установилась традиция оценивать показатели щелочности для характеристики химических свойств почв семиаридных и аридных областей, к которым относятся и объекты нашего исследования. Определяют две группы показателей, характеризующих щелочность почв. Первая группа показателей характеризует актуальную щелочность или активность OH^- -ионов в жидких фазах почвенных систем: почвенных растворов, насыщенных водой почвенных паст, фильтратов из паст, водных почвенных суспензий, водных вытяжек и др. В качестве показателей актуальной щелочности используют величину pH. Вторая группа показателей отражает то количество компонентов, которое обуславливает проявление щелочных свойств почв. Определяют общее содержание этих компонентов или общую щелочность и содержание конкретных соединений или видов щелочности (карбонатная, боратная, органическая и др.), которое выражают либо числом миллимолей эквивалентов анионов-оснований в литре, либо в пересчете на 100 г почвы [4].

Эти группы показателей характеризуют разные аспекты щелочных свойств почв и поэтому не всегда взаимозаменяемы. Часто величину pH рассматривают как интенсивный показатель кислотно-основных свойств почв или как фактор интенсивности, а общую щелочность – фактор емкости [3].

Щелочные свойства почв традиционно связывают с присутствием в жидких фазах почв анионов слабых неорганических и относительно более сильных органических кислот [11, 13 и др.]. В работах Воробьевой [2, 5] приведены уравнения и константы равновесия химических реакций, которые обуславливают проявление щелочности почв этими анионами, и большое внимание уделено щелочности, обусловленной карбонатными ионами (CO_3^{2-} и HCO_3^-).

Проведенные ранее исследования целинных и агрогенно-измененных почв степного солонцового комплекса показали существенные различия в миграции карбоната кальция по профилю агрогенно-измененных почв и возможность его накопления в верхней части пахотного горизонта мелиорированных почв [14]. Цель данной работы – выявить влияние перераспределения карбонатов по профилю почв на изменение их щелочности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализировались пробы почв с участка, на котором проводился опыт по мелиорации солонцов. Опытный участок расположен в Городищенском р-не Волгоградской обл. на южном окончании Приволжской возвышенности в пределах Волго-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 00-04-48374.

Донского междуречья в 18 км к северу от г. Волгограда. Район исследований характеризуется следующими климатическими условиями: среднегодовая температура $+7.8^{\circ}\text{C}$; среднемесячная температура января -9.5°C , июля $+34^{\circ}\text{C}$; длительность периода с температурами выше 10°C – 165 дней; средняя многолетняя сумма осадков – 337 мм, из них большая часть выпадает в теплое время года; испаряемость 900–1000 мм в год. Метеорологические условия характеризуются значительной амплитудой колебаний от средних многолетних величин. Территория, на которой расположен участок, расчленена овражно-балочной сетью. Почвообразующие породы представлены засоленными лёссовидными суглинками мощностью до 10 м. Грунтовые воды залегают глубже 10 м.

Поверхность участка имеет хорошо выраженный микрорельеф. Почвенный комплекс трехчленный. Он представлен: солонцами каштановыми степными солончаковатыми высококарбонатными глубокогипсовыми средними, мелкими, корковыми средне- и малонатриевыми (преобладают солонцы средние); светло-каштановыми высококарбонатными слабосолонцеватыми почвами; лугово-каштановыми почвами. Солонцы расположены в микропонижениях.

Полевой опыт по изучению различных мелиоративных обработок на свойства степных солонцов и светло-каштановых солонцеватых почв был заложен в 1973 г. Е.Т. Дегтяревой. Опытный участок не орошался. До 1992 г. на участке высевались однолетние и многолетние травы. С 1993 г. полевые работы на участке не проводились. Многолетние наблюдения за почвами опытных участков показали, что в результате глубоких мелиоративных обработок через 24 года произошло накопление карбонатов в верхних горизонтах этих почв [14].

Исследования проводили на целинных солонце каштановом степном солончаковатом высококарбонатном глубокогипсовом среднем малонатриевом тяжелосуглинистом¹ (разр. 1-97) и светло-каштановой высококарбонатной слабосолонцеватой тяжелосуглинистой почве² (разр. 2-97), и мелиорированных почвах после трехъярусной вспашки (на 40–45 см) – агроземе солонцовом светлом типичном² (разр. 5-97) и агроземе аккумулятивно-карбонатном со светлым гумусовым горизонтом³ (разр. 6-97). Некоторые химические свойства исследуемых почв приведены в табл. 1. Индексацию горизонтов и классификационное положение мелиорированных почв солонцовых

комплексов осуществляли в соответствии с Классификацией почв России 1997 г. [12].

Известно, что для расчета химических равновесий следует использовать данные ионного состава равновесного почвенного раствора, так как при широком соотношении почвы и воды, используемом в методе водной вытяжки, резко смещаются химические равновесия, свойственные реальным почвам. Выделение почвенных растворов классическими методами крайне трудоемко [4]. По этим причинам для оценки показателей щелочности почв и проведения термодинамических расчетов выделяли фильтраты из насыщенных водой почвенных паст [17]. С некоторыми допущениями можно полагать, что ионный состав фильтратов из паст близок к составу почвенных растворов.

В фильтратах из насыщенных водой почвенных паст определяли общую, а также карбонатную и органическую виды щелочности методом прямого и обратного потенциометрического титрования [9]. Значения pH измеряли потенциометрически непосредственно в почвенных пастах, в фильтратах из паст, а также в водных почвенных суспензиях (1 : 5). Степень засоления почв оценивали методом водной вытяжки (1 : 5) [1]. В фильтратах из паст и водных вытяжках определяли концентрацию анионов и катионов традиционными методами [4].

Содержание в почвах гумуса определяли по методу Тюрина [1], содержание карбонатов – алкалометрически по методу Козловского [7]. Содержание гипса в почвах рассчитывали по разности между количеством сульфатов, извлекаемых из почвы 0.2 М HCl [1], и содержанием SO_4^{2-} , переходящим в фильтрат из насыщенной водой почвенной пасты [17].

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов и выявления механизмов, контролирующих величину pH паст и концентрацию карбонатных ионов в фильтратах из паст, проводили термодинамические расчеты карбонатно-кальциевых равновесий с помощью компьютерных программ LIBRA [16] и MINTEQA2 (U.S. Environmental Protection Agency) [20]. При проведении расчетов допускали, что суточное настаивание насыщенных водой почвенных паст обеспечивает достижение равновесия между твердыми и жидкими фазами почв.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения pH, общей и различных видов щелочности (карбонатной и органической) фильтратов из насыщенных водой почвенных паст приведены в табл. 2 и 3. Для верхних некарбонатных горизонтов целинных солонца и

¹ В соответствии с «Классификацией почв России» 1997 г. – солонец светлый типичный и каштановая солонцеватая почва.

² Далее по тексту «агрозем солонцовый».

³ Далее по тексту «агрозем аккумулятивно-карбонатный».

Таблица 1. Химические свойства почв опытного участка

Горизонт	Глубина, см	рН суспензии (1 : 5)	Гумус	Сумма солей (водная вытяжка)	CaCO ₃	Гипс
			%			
Разр. 1–97. Солонец средний						
AY	0–1(6.5)	6.88	1.88	0.032	следы	не обн.
AYEL	1(6.5)–10(14)	7.50	2.39	0.018	»	»
BSN	10(14)–22(28)	7.87	1.62	0.051	»	»
BSNml	22(28)–25(30)	8.42	не опр.	0.102	3.21	следы
BCAml	25(30)–31(40)	8.86	»	0.073	7.80	»
BCAbn	28(40)–50(68)	9.62	»	0.110	10.2	0.10
BCA'bn	50(68)–80(91)	9.32	»	0.173	6.80	0.18
BCAcs ² , bn	80(91)–99(107)	8.47	»	1.628	4.41	14.2
BCcs ² , bn, s	82(107)–130	8.70	»	1.413	4.59	3.40
BC'cs ² , bn, s	98(101)–130	9.05	»	1.142	5.41	1.49
Разр. 2–97. Светло-каштановая солонцеватая почва						
AY	0–2(5)	7.68	3.37	0.027	следы	не обн.
AY'	2(5)–13(18)	7.44	2.52	0.017	»	»
BMKsn	13(18)–31(38)	7.43	1.79	0.019	»	»
BMKml	31(35)–45(50)	8.58	не опр.	0.055	7.21	»
BCAbn	45(50)–66(76)	8.68	»	0.054	6.00	следы
BCA'bn	66(70)–78(88)	9.00	»	0.070	7.21	»
BCml	78(88)–130	9.27	»	0.098	6.21	»
Разр. 5–97. Агрозем солонцовый						
PYml	0–10(18)	8.17	1.49	0.053	2.59	не обн.
PY'hr, ml	10(18)–25(44)	8.48	1.45	0.090	2.00	»
[0.5BSN + 0.5BCAml]	25(42)–32(55)	8.50	1.32	0.101	3.59	»
BSNhr*	39(49)–43(55)	8.47	1.71	0.107	0.59	»
BCAbn	36(55)–60	9.14	не опр.	0.116	9.80	»
Разр. 6–97. Агрозем аккумулятивно-карбонатный						
PYhr, ml	0–1(6)	8.06	1.62	0.050	3.00	не обн.
PY'hr, ml	1(6)–4(12)	8.13	1.62	0.053	2.59	»
PY''hr, ml	4(12)–30(50)	8.00	1.96	0.091	0.59	»
BMKsn, hr	35(44)–55(70)	7.45	не опр.	0.149	2.59	»
BCAbn	44(66)–70	8.45	1.58	0.077	10.4	»

* Крупные фрагменты горизонтов.

Обозначения горизонтов: AY – светлогумусовый; EL – элювиальный; BSN – солонцовый; BMK – каштановый метаморфический; BCA – аккумулятивно-карбонатный; PY – агросветлогумусовый.

Обозначения малых индексов: sn – наличие в горизонте некоторых морфологических признаков солонцеватости; s – наличие легкорастворимых солей в количестве выше токсического уровня; ml – наличие сильной карбонатной пропитки; bp – наличие сегрегационных мучнистых скоплений карбонатов округлой формы (белоглазка); cs² – наличие гипсовых новообразований; hr – наличие в массе поверхностного агрогеннопреобразованного горизонта фрагментов одного или нескольких естественных горизонтов, занимающих >25% общей площади вертикального среза.

светло-каштановой солонцеватой почвы характерны самые низкие значения рН паст, равные 6.4–6.7 (табл. 2). Во всех карбонатных горизонтах целинных почв величины рН паст существенно выше и составляют 7.3–8.1.

Поверхностные карбонатные горизонты мелiorированных почв характеризуются более высокими значениями рН паст по сравнению с соответствующими поверхностными некарбонатными горизонтами целинных почв. Величина рН

Таблица 2. Значения рН и структура щелочности целинных почв

Горизонт	Глубина, см	рН пасты	рН фильтрата	Щелочность общая	Щелочность карбонатная		Щелочность органическая	
				*	*	**	*	**
Разр. 1–97. Солонец средний								
AY	0–1(6.5)	6.41	7.75	$\frac{10.8}{0.56}$	$\frac{1.72}{0.09}$	16.0	$\frac{8.84}{0.46}$	82.2
AYEL	1(6.5)–10(14)	6.65	8.08	$\frac{12.4}{0.54}$	$\frac{4.18}{0.18}$	33.7	$\frac{7.95}{0.35}$	64.1
BSN	10(14)–22(28)	6.74	7.91	$\frac{10.4}{0.53}$	$\frac{3.22}{0.16}$	31.0	$\frac{7.14}{0.36}$	68.7
BSNml	22(28)–25(30)	7.32	8.19	$\frac{18.4}{1.02}$	$\frac{5.15}{0.28}$	28.0	$\frac{13.1}{0.72}$	71.3
BCAml	25(30)–31(40)	7.69	7.81	$\frac{17.1}{0.77}$	$\frac{3.89}{0.18}$	22.8	$\frac{13.1}{0.59}$	76.7
BCAbn	28(40)–50(68)	8.12	8.37	$\frac{12.4}{0.61}$	$\frac{3.34}{0.16}$	26.9	$\frac{8.88}{0.44}$	71.6
BCA'bn	50(68)–80(91)	8.07	8.08	$\frac{16.0}{0.68}$	$\frac{2.78}{0.12}$	17.3	$\frac{13.1}{0.56}$	81.9
BCAcs ² , bn	80(91)–99(107)	7.91	7.59	$\frac{14.5}{0.60}$	$\frac{1.15}{0.05}$	7.92	$\frac{13.4}{0.55}$	92.1
BCcs ² , bn, s	82(107)–130	7.89	7.66	$\frac{17.8}{0.71}$	$\frac{1.88}{0.08}$	10.6	$\frac{15.9}{0.63}$	89.1
BC'cs ² , bn, s	98(101)–130	8.03	7.51	$\frac{13.9}{0.66}$	$\frac{1.35}{0.06}$	9.69	$\frac{12.6}{0.60}$	90.5
Разр. 2–97. Светло-каштановая солонцеватая почва								
AY	0–2(5)	6.47	7.77	$\frac{10.3}{0.48}$	$\frac{1.88}{0.09}$	18.2	$\frac{8.62}{0.40}$	83.5
AY'	2(5)–13(18)	6.41	7.78	$\frac{9.80}{0.44}$	$\frac{1.94}{0.09}$	19.8	$\frac{7.94}{0.36}$	81.0
BMKsn	13(18)–31(38)	6.59	7.53	$\frac{8.96}{0.44}$	$\frac{1.24}{0.06}$	13.8	$\frac{7.84}{0.38}$	87.5
BMKbn	31(35)–45(50)	7.59	7.78	$\frac{12.2}{0.58}$	$\frac{2.24}{0.11}$	18.4	$\frac{10.1}{0.48}$	82.9
BCAbn	45(50)–66(76)	7.73	7.82	$\frac{9.64}{0.43}$	$\frac{1.68}{0.08}$	17.4	$\frac{7.96}{0.36}$	82.6
BCA'bn	66(70)–78(88)	7.61	7.86	$\frac{18.1}{0.73}$	$\frac{1.80}{0.07}$	9.93	$\frac{16.5}{0.67}$	91.1
BC'bn	78(88)–130	7.65	7.81	$\frac{16.6}{0.59}$	$\frac{1.78}{0.06}$	10.7	$\frac{15.1}{0.54}$	91.0

Примечание. Здесь и в табл. 3: * – над чертой – мг-экв/л, под чертой – мг-экв/100 г высушенной при 100–105°С почвы; ** – % от общей щелочности.

Таблица 3. Значения pH и структура щелочности мелиорированных почв

Горизонт	Глубина, см	рН пасты	рН фильтрата	Щелочность общая	Щелочность карбонатная		Щелочность органическая	
				*	*	**	*	**
Разр. 5–97. Агрозем солонцовый								
PYml	0–10(18)	7.34	8.37	$\frac{17.7}{0.75}$	$\frac{4.61}{0.20}$	26.1	$\frac{12.9}{0.54}$	72.8
PY'hr, ml	10(18)–25(44)	7.54	8.24	$\frac{16.7}{0.73}$	$\frac{4.21}{0.18}$	25.1	$\frac{12.3}{0.53}$	73.2
BCAbn	36(55)–60	7.76	8.40	$\frac{22.0}{1.07}$	$\frac{4.17}{0.20}$	19.0	$\frac{17.8}{0.87}$	81.2
Разр. 6–97. Агрозем аккумулятивно-карбонатный								
PYhr, ml	0–1(6)	7.37	8.32	$\frac{13.5}{0.58}$	$\frac{5.22}{0.22}$	38.8	$\frac{8.16}{0.35}$	60.6
PY'hr, ml	1(6)–4(12)	7.43	8.10	$\frac{14.4}{0.62}$	$\frac{3.26}{0.14}$	22.7	$\frac{11.1}{0.48}$	77.2
PY''hr, ml	4(12)–30(50)	7.10	8.08	$\frac{17.2}{0.69}$	$\frac{5.83}{0.23}$	33.9	$\frac{11.4}{0.45}$	66.2
BCAbn	44(66)–70	7.68	7.69	$\frac{15.7}{0.67}$	$\frac{1.96}{0.08}$	12.5	$\frac{13.4}{0.57}$	85.5

паст в этих горизонтах мелиорированных почв равна 7.1–7.5 (табл. 3).

Следовательно, окарбоначивание поверхностных горизонтов мелиорированных почв привело к существенному увеличению pH паст. Результаты измерения pH паст исследуемых как целинных, так и мелиорированных почв показывают, что в почвах не достигается критический уровень 8.5, выше которого почвы принято считать щелочными [21].

Значения pH водных почвенных суспензий (1 : 5) во всех почвенных пробах выше, чем pH паст (табл. 1). Практически для всех карбонатных горизонтов получены высокие значения pH суспензий, часто превышающие 8.5–9.0. Так, например, в верхних некарбонатных горизонтах целинного солонца величина pH суспензий изменяется от 6.9 до 7.9, а в нижних карбонатных горизонтах – от 8.4 до 9.6. Для целинной светло-каштановой почвы характерна такая же закономерность. В верхних горизонтах, не содержащих карбонаты, pH суспензий составляет 7.4–7.7, а в нижних карбонатных горизонтах – 8.6–9.3. В мелиорированных почвах, содержащих карбонаты с поверхности, величина pH суспензий составляет 8.2–9.1, в агроземе солонцовом и 8.0–8.5 в агроземе аккумулятивно-карбонатном.

Увеличение значений pH при разбавлении почв водой неоднократно отмечалось в литературе

ре [5–8, 10, 18 и др.], Витней и Гарднер [22] считают, что при добавлении к почве воды происходит разбавление диоксида углерода, адсорбированного твердыми фазами почвы. Это разбавление значительно сильнее выражено в почвенной суспензии (1 : 5), чем в пасте. Уменьшение парциального давления диоксида углерода (P_{CO_2}) газовых фаз почвенных систем, обусловленное разбавлением почв водой, может привести к росту pH. При этом разница в уровнях pH (ΔpH), найденных методами паст и суспензий, будет тем больше, чем сильнее различаются P_{CO_2} газовых фаз паст и суспензий [5].

Наименьшие значения ΔpH ($\Delta pH = pH$ суспензии (1 : 5) – pH пасты) отмечаются в поверхностных, слабокислых горизонтах целинного солонца – 0.47–0.85. Наибольшие значения ΔpH характерны для карбонатных горизонтов (BCA) целинного солонца, не содержащих гипса – 1.10–1.50, и для аккумулятивно-карбонатных горизонтов целинной светло-каштановой почвы – 1.39–1.62.

По мнению Воробьевой [3], на изменение pH при увеличении отношения почва–вода, кроме P_{CO_2} , могут влиять и другие факторы. Например, кальций, присутствующий в почве в форме гипса, может связывать образующийся при уменьшении P_{CO_2} CO_3^{2-} -ион и препятствовать увеличению pH,

что мы наблюдаем в содержащих гипс горизонтах целинного солонца $\Delta pH = 0.56-1.02$.

Приведенные в табл. 2 и 3 данные также показывают, что при измерении pH непосредственно в пастах и в фильтратах из паст получены разные значения. При рассмотрении всего массива данных отмечаются следующие закономерности. Величина pH фильтратов из паст практически во всех горизонтах как целинных, так и мелиорированных почв существенно выше, чем pH паст. В целинных солонце и светло-каштановой почве значения pH фильтратов составляют 7.8–8.4 и 7.5–7.9 соответственно. В агроземе солонцовом величина pH фильтратов из паст изменяется в интервале 8.2–8.4, а в агроземе аккумулятивно-карбонатном – 7.7–8.3.

Исключение составляют нижние засоленные горизонты целинного солонца, содержащие гипс (табл. 1). Для этих горизонтов, наоборот, характерно уменьшение величины pH фильтратов из паст. Значения pH паст в этих горизонтах составляют 7.9–8.0, а pH фильтратов – 7.5–7.7 (табл. 2). Средняя величина разности равна pH фильтрата – pH пасты в этих горизонтах составляет – 0.36. Увеличение pH фильтрата по сравнению с pH пасты в большинстве незасоленных и не содержащих гипс образцах может быть связано с удалением CO_2 из анализируемой почвенной системы в процессе фильтрации под вакуумом. Для образцов, содержащих легкорастворимые соли и гипс, можно предположить снижение роли CO_2 в связи с более высокой общей концентрацией раствора.

Воробьева [3] считает, что поскольку уровень pH суспензий и паст более устойчив, чем pH водных вытяжек и фильтратов из паст, то в качестве показателя актуальной щелочности следует принять pH суспензий и паст. Влиянием суспензионного эффекта на измеряемые величины приходится пренебречь. Автор полагает, что при анализе почв щелочного ряда, в состав которых входят или в процессе анализа которых образуются карбонаты, на результаты определения pH в большей мере, чем суспензионный эффект, может влиять смещение карбонатных равновесий [3].

В составе компонентов, обуславливающих щелочную реакцию фильтратов из водонасыщенных почвенных паст, методом потенциометрического титрования обнаружены карбонатные (CO_3^{2-} и HCO_3^-) ионы и анионы органических кислот. В верхних горизонтах целинного солонца, не содержащих карбонаты, общая щелочность фильтратов из паст составляет 0.53–0.56 и несколько выше в нижних карбонатных горизонтах – 0.60–1.02 мг-экв/100 г почвы (табл. 2). Величина карбонатной щелочности в верхних некарбонатных горизонтах солонца составляет 0.09–0.18 мг-экв/100 г почвы или 16.0–33.7% от общей

щелочности. В нижележащих карбонатных горизонтах, не содержащих легкорастворимые соли и гипс, карбонатная щелочность составляет 0.12–0.28 мг-экв/100 г почвы, а ее доля в составе общей щелочности равна 17.3–28.0% (табл. 2).

По литературным данным известно, что содержание в почвах гипса и легкорастворимых солей может влиять на величину карбонатной щелочности и уменьшать ее [3, 7, 8]. Это влияние обусловлено увеличением концентрации ионов Ca^{2+} в жидких фазах почв вследствие растворения гипса, а также вытеснением обменного Ca^{2+} из ППК ионами Na^+ легкорастворимых солей. В результате протекания этих процессов в жидких фазах почвенных систем при анализе почв происходит взаимодействие ионов Ca^{2+} с карбонатными ионами (CO_3^{2-} и HCO_3^-) и образование труднорастворимого кальцита.

Такая же закономерность характерна для нижних засоленных и гипсоносных горизонтов целинного солонца. В этих горизонтах карбонатная щелочность уменьшилась более, чем в 2 раза по сравнению с вышележащими незасоленными и негипсоносными горизонтами и составила 0.05–0.08 мг-экв/100 г почвы, а ее доля – 7.9–10.6% от общей щелочности (табл. 2). Расчеты по программам LIBRA и MINTEQA2 также подтверждают возможность образования в фильтратах из паст кальцита и как следствие уменьшение их карбонатной щелочности.

В целинной светло-каштановой почве, также как и солонце, величина общей щелочности увеличивается вниз по профилю. В верхних некарбонатных горизонтах общая щелочность составляет 0.44–0.48 мг-экв/100 г почвы. В нижележащих карбонатных горизонтах величина общей щелочности несколько выше и изменяется от 0.43 до 0.73 мг-экв/100 г почвы. Следует отметить, что в светло-каштановой почве по сравнению с солонцом карбонатная щелочность фильтратов из паст изменяется по профилю в более узких пределах как в некарбонатных, так и в карбонатных горизонтах и составляет 0.06–0.11 мг-экв/100 г почвы или 9.9–19.8% от общей щелочности (табл. 2).

По-видимому, наблюдаемое выше увеличение вниз по профилю величины общей щелочности фильтратов из паст в целинных почвах, может быть связано с изменением щелочности, обусловленной анионами органических кислот. В почвоведении традиционно считают, что общая щелочность почв обусловлена в основном карбонатными ионами (CO_3^{2-} и HCO_3^-) [1, 15 и др.]. При расчете массовой доли компонентов, обуславливающих щелочность водных вытяжек из почв, принимают, что общая щелочность связана толь-

ко с гидрокарбонат-ионами (HCO_3^-) [1, 4]. После того, как был предложен метод прямого и обратного потенциометрического титрования, позволяющий селективно определить компоненты, обуславливающие щелочность почв, стало возможным учесть органическую составляющую общей щелочности [9].

Полученные результаты свидетельствуют о высоком содержании компонентов, обуславливающих органическую щелочность фильтратов из насыщенных водой почвенных паст (табл. 2). Так, например, в верхних некарбонатных горизонтах целинного солонца органическая щелочность изменяется в пределах 0.35–0.46 мг-экв/100 г почвы, составляя 64.1–82.2% от общей. Практически во всех нижних карбонатных горизонтах величина органической щелочности выше и равна 0.44–0.72 мг-экв/100 г почвы, а ее доля составляет 71.3–92.1% от общей.

Как уже указывалось выше, максимальное уменьшение карбонатной щелочности и соответствующее относительное увеличение доли органической щелочности в составе общей характерно для нижних засоленных и гипсоносных горизонтов солонца. В этих горизонтах доля органической щелочности от общей составила 89.1–92.1%.

Такие же закономерности характерны и для целинной светло-каштановой почвы. Величина органической щелочности в верхних некарбонатных горизонтах несколько ниже, чем в нижних карбонатных и составляет 0.36–0.40 и 0.36–0.67 мг-экв/100 г почвы, или 81.0–87.5 и 82.6–91.1% от общей соответственно.

Теперь рассмотрим структуру общей щелочности в мелиорированных почвах (табл. 3). В поверхностных горизонтах агрозема солонцового общая щелочность составляет 0.73 и 0.75, а гор. ВСАbn – 1.07 мг-экв/100 г почвы, что в 1.4 и 1.8 раза выше, чем в соответствующих по глубине горизонтах целинного солонца. Карбонатная щелочность изменяется в пределах 0.18–0.20 мг-экв/100 г почвы, а ее доля от общей составляет 19.0–26.1%. В агроземе солонцовом величина карбонатной щелочности несколько выше, чем в целинном солонце. Однако доля карбонатной щелочности от общей ниже за счет увеличения величины органической щелочности, которая составляет 0.53–0.87 мг-экв/100 г почвы или 72.8–81.2% от общей. Величина органической щелочности в верхних горизонтах и гор. ВСАbn агрозема солонцового в среднем в 1.4 и 2 раза выше, чем в целинном солонце соответственно.

В агроземе аккумулятивно-карбонатном величина общей щелочности в поверхностных горизонтах и гор. ВСАbn в среднем в 1.4 и 1.6 раза выше по сравнению с целиной и составляет 0.58–

0.69 и 0.67 мг-экв/100 г почвы соответственно (табл. 3). В поверхностных горизонтах агрозема аккумулятивно-карбонатного величина карбонатной щелочности увеличилась в среднем в 2.5 раза и составляет 0.14–0.23 мг-экв/100 г почвы, а ее доля – 22.7–38.8% от общей. В гор. ВСАbn, не затронутого трехъярусной вспашкой, карбонатная щелочность не изменилась по сравнению с целиной и составляет 0.08 мг-экв/100 г почвы, а ее доля – 12.5% от общей.

Величина органической щелочности в поверхностных горизонтах агрозема аккумулятивно-карбонатного составляет 0.35–0.48 мг-экв/100 г почвы, а ее доля – 60.6–77.2% от общей. Величина органической щелочности в поверхностных горизонтах агрозема аккумулятивно-карбонатного в среднем осталась на одном уровне с целиной. В гор. ВСАbn величина органической щелочности несколько выше и равна 0.57 мг-экв/100 г почвы или 85.5% от общей, что примерно в 1.6 раза выше по сравнению с целиной.

Высокие значения органической щелочности обусловлены присутствием в фильтратах из паст анионов слабых органических кислот, которые титруются кислотой при определении общей щелочности. Все полученные фильтраты из паст имели светло-желтую окраску как в верхних, так и в нижних карбонатных горизонтах целинных и мелиорированных почв. По мнению исследователей, органическая щелочность при наличии карбонатной практически не влияет на pH, тем не менее играет большую роль в формировании титруемой щелочности, в некоторых случаях составляя более 50% от величины общей щелочности в неорошаемых обыкновенных черноземах и лугово-черноземных почвах Ростовской области [7].

С помощью программы MINTEQA2 по результатам анализа ионного состава фильтратов из паст рассчитывали индексы насыщенности (SI) (SI – saturation index) для кальцита, гипса и магнезита. Величина SI позволяет оценить насколько гипотетическое произведение растворимости минерала (IAP) (IAP – ion activity product), рассчитанное по результатам анализа ионного состава почвенного раствора или фильтрата из пасты, соответствует термодинамической константе растворимости соединения (K_s^0). Величина SI рассчитывается по уравнению:

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_s^0}\right).$$

Как показывает это уравнение, при достижении равновесия SI будет равен нулю. В случае недонасыщенности раствора по отношению к твердой фазе SI меньше нуля. Положительные величины SI свидетельствуют о пересыщенности раствора по отношению к минералу, подтверждая

Таблица 4. Ионный состав фильтратов из насыщенных водой почвенных паст и индексы насыщенности (*SI*) соединений (целинные почвы)

Горизонт	Глубина, см	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SI		
		моль/л						кальцит	магнезит	гипс
Разр. 1–97. Солонец средний										
AY	0–1(6.5)	0.89	0.18	4.50	2.75	0.74	0.92	–0.98	–1.73	–1.86
AYEL	1(6.5)–10(14)	0.63	0.04	6.13	2.63	0.87	0.38	–0.16	–0.99	–2.43
BSN	10(14)–22(28)	1.97	0.25	3.50	3.38	4.61	0.08	–0.40	–0.87	–1.84
BSNml	22(28)–25(30)	14.8	0.24	11.3	6.63	7.56	0.12	0.75	0.07	–1.63
BCAml	25(30)–31(40)	0.63	0.20	6.88	5.88	8.70	0.09	0.84	0.32	–1.81
BCAbn	28(40)–50(68)	3.70	0.84	2.38	0.75	17.9	0.05	0.78	–0.19	–1.44
BCA'bn	50(68)–80(91)	20.5	7.20	4.38	3.50	43.5	0.42	0.72	0.16	–0.56
BCAcs ² , ml	80(91)–99(107)	51.7	42.5	18.9	13.4	114.1	0.23	0.51	–0.09	0.38
BCcs ² , ml, s	82(107)–130	115.2	34.3	19.4	28.1	157.6	0.32	0.70	0.40	0.23
BC'cs ² , ml, s	98(101)–130	99.3	56.0	15.0	18.0	169.6	0.19	0.50	0.10	0.31
Разр. 2–97. Светло-каштановая солонцеватая почва										
AY	0–2(5)	1.11	0.10	5.10	2.00	0.33	1.13	–0.76	–1.66	–2.05
AY'	2(5)–13(18)	0.44	0.05	5.30	2.35	0.63	0.21	–0.79	–1.64	–2.35
BMKsn	13(18)–31(38)	2.02	0.10	5.70	2.55	1.26	0.12	–0.79	–1.63	–2.04
BMKml	31(35)–45(50)	0.28	0.23	6.38	3.63	1.85	0.10	0.48	–0.25	–1.69
BCAbn	45(50)–66(76)	0.42	0.77	4.13	3.25	3.59	0.08	0.34	–0.25	–1.29
BCA'bn	66(70)–78(88)	1.07	2.03	7.50	5.75	8.70	0.09	0.42	–0.17	–0.78
BCml	78(88)–130	9.55	2.57	6.00	4.50	18.5	0.08	0.27	–0.38	–0.76

Таблица 5. Ионный состав фильтратов из насыщенных водой почвенных паст и индексы насыщенности (*SI*) соединений (мелиорированные почвы)

Горизонт	Глубина, см	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SI		
		моль/л						кальцит	магнезит	гипс
Разр. 5–97. Агрозем солонцовый										
PYml	0–10(18)	0.71	0.20	8.00	3.50	5.56	0.33	0.66	–0.16	–1.71
PY'hr, ml	10(18)–25(44)	0.63	0.30	4.50	2.25	13.1	0.12	0.58	–0.19	–1.68
BCAbn	36(55)–60	0.39	0.35	2.25	2.25	26.1	0.10	0.50	0.04	–1.90
Разр. 6–97. Агрозем аккумулятивно-карбонатный										
PYhr, ml	0–1(6)	0.47	0.25	6.75	2.38	0.59	0.38	0.74	–0.15	–1.62
PY'hr, ml	1(6)–4(12)	0.63	0.20	7.75	3.50	3.59	0.20	0.59	–0.21	–1.71
PY''hr, ml	4(12)–30(50)	2.28	1.55	5.25	2.50	11.7	0.15	0.33	–0.45	–0.96
BCAbn	44(66)–70	1.57	0.85	5.25	4.38	12.1	0.08	0.44	–0.10	–1.24

его устойчивость или термодинамически возможное осаждение [19].

Результаты определения ионного состава фильтратов из паст и рассчитанные по программе MINTEQA2 индексы насыщенности (*SI*) для кальция, магнезита и гипса приведены в табл. 4 и 5. В расчетах использовали величины pH паст и карбонатной щелочности фильтратов из паст

(табл. 2, 3). Расчеты показали, что в карбонатных горизонтах как целинных так и мелиорированных почв фильтраты из паст пересыщены по отношению к кальциту (*SI* > 0). В карбонатных горизонтах целинного солонца фильтраты из паст оказались существенно пересыщены по кальциту (*SI* = 0.50–0.84) (табл. 4). Для карбонатных горизонтов целинной светло-каштановой почвы ха-

рактерна несколько меньшая степень пересыщенности по кальциту ($SI = 0.27-0.48$). Верхние некарбонатные горизонты целинных солонца и светло-каштановой почвы были существенно недо насыщены по кальциту ($SI = -0.16...-0.98$ и $-0.76...-0.79$) соответственно.

Верхние горизонты мелиорированных почв отличались от аналогичных горизонтов целинных тем, что фильтраты из паст были пересыщены по кальциту ($SI = 0.33-0.74$) (табл. 5). Значения индексов насыщенности в нижних гор. ВСаbn мелиорированных почв близки к аналогичным целинных почв.

В отдельных карбонатных горизонтах целинного солонца отмечается некоторая пересыщенность по магнезиту ($SI = 0.10-0.40$), что создает предпосылки для соосаждения магния с кальцием в карбонатных горизонтах (табл. 4). В горизонтах целинного солонца, где гипс выявлен морфологически и аналитически, наблюдается пересыщенность фильтратов из паст по отношению к гипсу ($SI = 0.23-0.38$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлено, что поверхностные горизонты агрогенно-измененных почв, по сравнению с целинными, окарбонаты и имеют более высокие значения рН насыщенных водой почвенных паст.

Обнаружено, что для почв изученного солонцового комплекса характерна повышенная доля органической щелочности в составе общей, которая составляет 61–92% от общей щелочности. Для мелиорированных почв характерно некоторое увеличение общей и конкретных видов щелочности фильтратов из паст. При этом в агроземе аккумулятивно-карбонатном наблюдается значительное увеличение карбонатной щелочности (в среднем в 2.5 раза) и за счет этого наблюдается относительное уменьшение доли органической щелочности от общей. В агроземе солонцовом увеличение карбонатной щелочности менее выражено, но отмечается возрастание величины органической щелочности и ее доли относительно общей щелочности.

Расчеты показали, что фильтраты из паст из верхних карбонатсодержащих горизонтов мелиорированных почв, а также аккумулятивно-карбонатных горизонтов целинных и мелиорированных почв пересыщены по кальциту. Это свидетельствует с одной стороны – об устойчивости кальцита и термодинамически возможном осаждении в почвах, с другой – о сравнительно быстром переходе его в раствор. В то время как отрицательные значения индекса насыщенности для кальцита в поверхностных некарбонатных горизонтах целинных почв указывают на невозможность его образования и неустойчивость в данных

почвенных условиях. Это указывает на то, что в карбонатных горизонтах как целинных, так и мелиорированных почв значения рН паст и величина карбонатной щелочности фильтратов из паст в значительной степени может контролироваться карбонатно-кальциевым равновесием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
2. Воробьева Л.А. О кислотных и основных компонентах почвенных растворов и вытяжек из почв // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1982. № 3. С. 31–35.
3. Воробьева Л.А. Теория и методы химического анализа почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 134 с.
4. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 271 с.
5. Воробьева Л.А. Щелочность почв: показатели, структура, природа // Почвоведение. 1993. № 5. С. 21–28.
6. Воробьева Л.А., Выродова Л.П., Гороненкова Е.Е. Об оценке щелочности карбонатных почв // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1986. № 4. С. 13–16.
7. Воробьева Л.А., Герасименко Н.А., Хитров Н.Б. Влияние переувлажнения на природу щелочности неорошаемых обыкновенных черноземов и лугово-черноземных почв Ростовской области // Почвоведение. 2002. № 4. С. 431–442.
8. Воробьева Л.А., Горобец А.В., Герасименко Н.М. Влияние легкорастворимых солей на щелочность темно-каштановой почвы в модельном эксперименте // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1999. № 4. С. 24–29.
9. Воробьева Л.А., Замана С.П. Природа щелочности почв и методы ее определения // Почвоведение. 1984. № 5. С. 134–139.
10. Воробьева Л.А., Кречетова Е.В., Гороненкова Е.Е. Карбонатные равновесия и щелочность почв Джаныбекского стационара // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1991. № 4. С. 18–24.
11. Гедройц К.К. К вопросу об определении щелочности и кислотности почвы // Журн. опытно-агрономии. 1909. Т. X. С. 753–781.
12. Классификация почв России. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 1997. 235 с.
13. Ковда В.А. Щелочные почвы содового засоления. Симпозиум по содовому засолению почв в Будапеште // Agrokemia es talajtan. 1965. V. 14. С. 49–82.
14. Любимова И.Н., Дегтярева Е.Т. Изменение карбонатного профиля почв солонцовых комплексов при агрогенном воздействии // Почвоведение. 2000. № 7. С. 855–860.
15. Минкин М.Б., Андреев А.Г. Динамика карбонатно-кальциевой системы в почвенных растворах и поверхностных водах при возделывании риса // Почвоведение. 1982. № 5. С. 68–78.

16. МIRONENKO E.B., Пачепский Я.А., Понизовский А.А. Моделирование массообмена фаз почв на основе термодинамических уравнений физико-химических равновесий. Пуцзино, 1981. Вып. 5. 52 с.
17. Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв. М.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1990. 236 с.
18. Хитров Н.Б. Диагностика солонцовых горизонтов // Почвоведение. 1984. № 3. С. 31–43.
19. Kohut C.K., Dudas M.J. Comparison of immiscibly displaced soil solutions and saturated paste extracts from saline soils // Can. J. Soil. Sci. 1994. V. 74. P. 409–419.
20. Levy D.V., Amrhein C., Anderson M.A., Dauod A.M. Coprecipitation of sodium, magnesium, and silicon with calcium carbonate // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1995. V. 59. P. 1258–1267.
21. Szabolcs Istvan. Salt-affected soils. Florida. CRC Press, Inc. Boca Raton, 1989. 274 p.
22. Whitney R.S., Gardner R. The effect of carbon dioxide on soil reaction // Soil Sci. 1943. V. 55. P. 127–141.

The Nature of Alkalinity in Virgin and Agrogenic Soils of Solonetzic Complexes in Volgograd Oblast

I. N. Lyubimova, A. V. Gorobets, V. A. Grachev, and N. S. Nikitina

The nature of alkalinity in virgin and agrogenic soils of solonetzic complexes has been studied. It is shown that virgin soils are characterized by distinct differentiation of the profile with respect to the pH of pastes. In ameliorated soils, this differentiation is not well pronounced, because of a rise in pH of pastes in the surface calcareous horizon. It is found that the soils studied are characterized by a high percentage of organic alkalinity in the total alkalinity. High indices of saturation with respect to calcite in calcareous horizons of both virgin and ameliorated soils attest to the fact that some part of calcium from carbonates is easily released into the solution, so that Ca-saturated and supersaturated solutions are formed.