

П. А. ДМИТРЕНКО

О ПОДВИЖНОСТИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ СЛАБОГО ПОДКИСЛЕНИЯ ПОЧВ

(Представлено академиком Н. А. Максимовым 1 VIII 1949)

Результаты многочисленных наблюдений за динамикой питательных веществ в почвах без растений, проведенных рядом исследователей, показывают, что между накоплением в почве подвижных форм азота и фосфора существует определенная взаимосвязь. Выражается она нередко в том, что увеличению в почвенном растворе нитратов соответствует уменьшение фосфорной кислоты и наоборот. Это всем хорошо известное явление наблюдается как в полевых условиях (⁷, ⁸), так и в условиях лабораторного опыта (³, ⁹).

Уменьшение P_2O_5 в почвенном растворе обычно совпадает с периодом, когда в парующей почве бурно протекают окислительные процессы, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов. В этих условиях почвенный раствор обогащается азотной кислотой и ее солями наиболее часто встречающихся в почве катионов кальция, магния, калия и др. Наблюдается параллельность кривых динамики накопления нитратов, с одной стороны, и кальция, магния и калия — с другой (¹¹, ¹²).

Часть азотной кислоты остается свободной, что приводит обычно к понижению pH почвы в летний период по сравнению с весенне-осенним периодом (⁶, ¹⁰). Понижение pH почвы при накоплении нитратов неоднократно наблюдалось не только в полевых условиях, но и в лабораторных опытах с компостированием почвы в аэробных условиях (⁹).

Если исходить из существующего представления о том, что при всяком подкислении почвы подвижность фосфорной кислоты должна повышаться, становится совершенно непонятным, почему понижению pH при накоплении нитратов соответствует не повышение подвижности P_2O_5 , а наоборот, понижение.

Прежде чем ответить на этот вопрос, мы поставили перед собой задачу выяснить, как действует на подвижность P_2O_5 искусственное подкисление почв, т. е. воспроизведение, до известной степени, подкисления, происходящего естественным путем.

В литературе по этому вопросу имеется большое количество данных, полученных рядом исследователей (¹⁻⁶) при изучении подвижности P_2O_5 методом кривых растворимости (³). Согласно этим данным, подвижность фосфорной кислоты при взаимодействии почвы со слабым раствором кислот во многих случаях не только не увеличивается, но даже уменьшается. До сих пор никто из исследователей не пытался выяснить природу этого интересного явления.

Вероятнее всего, что при слабом подкислении почвы уменьшение подвижности фосфорной кислоты связано с увеличением адсорбционной способности почвы по отношению к фосфат-ионам. Дело в том, что при введении в почву кислоты почвенный раствор обогащается еще и соля-

ми катионов, встречающихся в почве, главным образом, солями кальция. Почва обогащается таким образом электролитом, увеличивающим положительный заряд почвенных коллоидов, что всегда приводит к увеличению адсорбции почвой P_2O_5 . Для решения вопроса о том, происходит ли здесь явление осаждения P_2O_5 химическим путем с образованием фосфатов кальция или фосфорная кислота поглощается почвенными коллоидами адсорбционно, нами был проведен лабораторный опыт на образцах из пахотных горизонтов трех почвенных разностей УССР: чернозема обыкновенного Кировоградской обл., чернозема мощного Киевской обл. и темнокаштановой почвы Запорожской обл.

В этом опыте изучалось влияние различных концентраций электролита (KNO_3) на подвижность P_2O_5 при различном подкислении почв слабыми растворами соляной кислоты. Делалось это так: навески по 10 г почвы, куда предварительно вносилось P_2O_5 из расчета 50 мг на 1 кг почвы по форме KH_2PO_4 , помещались в плоскодонные колбы и заливались 100 мл соответствующего схеме опыта (табл. 1) раствора соляной кислоты без KNO_3 (0) и с прибавлением к ней KNO_3 (из расчета на создание в растворе KNO_3 концентраций 0,01, 0,05 и 0,1 N). После суточного стояния с предварительным взбалтыванием от руки жидкость отфильтровывалась и в ней колориметрически определялось содержание фосфорной кислоты. Определялось также pH суспензии равновесного раствора.

Таблица 1

Изменение подвижности P_2O_5 в почвах при различной кислотности под влиянием различных концентраций электролита (KNO_3)

Конц. CH_3I в долях 1 N раствора	Концентрация KNO_3							
	0		0,01 N		0,05 N		0,1 N	
	P_2O_5	pH	P_2O_5	pH	P_2O_5	pH	P_2O_5	pH

Чернозем обыкновенный (Кировоград)

0,002	10,52	6,34	6,90	5,75	6,78	5,72	6,25	5,62
0,004	11,76	6,20	9,76	5,72	0,09	5,70	8,70	5,60
0,006	16,66	6,12	15,38	5,70	14,29	5,60	12,50	5,50
0,01	23,80	4,90	23,25	4,54	22,40	4,52	19,23	4,50

Чернозем мощны Киевская область)

0,002	11,42	6,30	8,16	5,50	3,00	5,04	6,56	5,02
0,004	17,17	5,82	15,00	5,30	12,76	5,20	13,04	5,00
0,006	32,23	5,20	27,02	5,04	35,65	4,90	23,39	4,92
0,01	34,43	4,30	34,40	4,18	33,73	4,15	23,83	4,10

Темнокаштановая почва (Запорожская область)

0,002	4,00	6,36	3,00	6,30	2,71	6,15	2,62	6,00
0,004	4,57	5,50	4,21	5,32	3,55	5,30	3,47	5,00
0,006	6,06	5,00	5,71	4,00	5,26	4,80	4,54	4,70
0,01	14,28	4,20	14,28	4,14	14,03	4,10	13,02	4,10

Данные по содержанию P_2O_5 в мг на 1 кг почвы и pH по всем вариантам схемы опыта приводятся в табл. 1. Рассматривая их, легко заме-

тить, что на каждой из почвенных разностей понижение pH под влиянием увеличения концентрации HCl вызывает повышение подвижности P_2O_5 , т. е. здесь происходит явление обычного растворения фосфатов почвы при ее подкислении. Совсем иная картина подвижности P_2O_5 наблюдается при понижении pH вследствие добавления к растворам соляной кислоты возрастающих количеств KNO_3 . Подвижность фосфорной кислоты при таком подкислении не только не повышается, а наоборот, понижается. Характерно, что понижение растворимости P_2O_5 происходит в условиях такого подкисления (например, при понижении pH от 4,9 до 4,5, от 4,3 до 4,1 и 4,2 до 4,1), при котором исключается возможность осаждения P_2O_5 в виде кальций-фосфата. Это свидетельствует о том, что здесь уменьшение P_2O_5 связано с явлением адсорбции ионов PO_4^{3-} на поверхности коллоидальных частичек почвы. Прибавление возрастающих количеств KNO_3 увеличивало концентрацию в почве электролита, действующего на почвенные коллоиды инстабилизирующе, уменьшая их отрицательный потенциал, а это усиливало их адсорбционную способность по отношению к фосфат-ионам. При этом создаются условия, когда растворяющее действие кислоты на почвенные фосфаты перекрывается коагулирующим действием на почвенные коллоиды смеси электролитов, причем подвижность P_2O_5 не только не увеличивается, но даже уменьшается.

Из результатов рассмотренного опыта следует, что не всякое подкисление почвы вызывает увеличение растворимости почвенных фосфатов. Если подкисление почвы происходит при одновременном обогащении почвенного раствора электролитом в виде нейтральной соли, то подвижность P_2O_5 не только не увеличивается, но даже уменьшается. Это явление, вероятно, имеет место и в полевых условиях, когда наблюдается, что с понижением pH растворимость P_2O_5 не повышается, а наоборот, понижается. Понижение подвижности P_2O_5 при подкислении будет всегда происходить на тех почвенных разностях, которые сами по себе содержат достаточное количество катионов, переходящих в раствор при взаимодействии почвы с кислотой, т. е. на почвах с повышенной буферностью. При повышении буферности почвы путем введения в почву электролита извне уменьшение подвижности P_2O_5 при понижении pH будет иметь место на любой почве.

Если бы почва не обладала буферностью, то кислота сразу же повышала бы растворимость P_2O_5 . Но так как кислота, введенная в незначительных количествах, образует соль, эта соль прибавляется к уже содержащейся в растворе соли (электролиту), увеличивается коагуляция, изменяется электрокинетический потенциал, усиливается поглощение P_2O_5 . При увеличении концентрации кислоты выше предела, за которым ее коагулирующее действие перекрывается растворяющим действием на почвенные фосфаты, подвижность P_2O_5 начинает непрерывно возрастать.

Естественно предположить, что при взаимодействии почвы с нейтральным электролитом с увеличением концентрации последнего подвижность P_2O_5 должна непрерывно уменьшаться. С целью проверки этого предположения был проведен лабораторный опыт по той же методике, что и первый. В нем изучалось влияние на подвижность P_2O_5 , внесенной в почву из расчета 50 мг P_2O_5 на 1 кг почвы, возрастающих концентраций HCl и NH_4Cl .

Результаты опыта, приведенные в табл. 2, целиком подтвердили наши предположения. Оказалось, что увеличение концентрации нейтрального электролита (NH_4Cl) вызывает непрерывное увеличение поглощения P_2O_5 , в то время как электролит, понижающий pH почвы (HCl), вызывает увеличение поглощения P_2O_5 только при концентрациях 0,001—0,004 N. При более высоких концентрациях HCl поглощение P_2O_5 почвой уменьшалось.

Таблица 2

Поглощение P_2O_5 почвой из растворов HCl и NH_4Cl различной концентрации (чернозем обыкновенный, Магдалиновка, Днепропетровской обл.)

Концентрация электролитов	рН раствора HCl		P_2O_5 в мг на 1 кг почвы под влиянием HCl		P_2O_5 в мг на 1 кг почвы под влиянием NH_4Cl	
	исходного	равновесного	найдено в растворе	поглощено почвой	найдено в растворе	поглощено почвой
0	6,40	7,60	12,12	37,88	12,12	37,88
0,001 N	3,15	7,50	7,27	42,73	9,70	40,30
0,002 N	2,90	7,50	6,92	43,08	8,66	41,34
0,004 N	2,60	7,45	5,20	44,80	8,13	41,87
0,006 N	2,40	7,45	8,20	41,80	7,24	42,76
0,01 N	2,15	6,80	11,44	38,56	4,78	45,22

Украинский научно-исследовательский
институт социалистического земледелия

Поступило
24 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. С. Киселев, Удобрение и урожай, № 11—12 (1931). ² А. Л. Маслова и О. М. Добротворская, Удобрение и урожай, № 4, 276 (1930). ³ Б. В. Бобко и А. Л. Маслова, Тр. НИУ, в. 39 (1926). ⁴ С. М. Антонов, Тр. Сибирск. ин-та сел. хоз. и лесоводства, 10 (1928). ⁵ В. Денисовский и Я. Меженный, Киевск. краевая с.-х. опыtn. ст., в. 70 (1930). ⁶ В. И. Товарицкий и А. Е. Максимович, Ивановск. опыtn. ст., в. 18 (1930). ⁷ А. И. Шукина, Безенчукская обл. с.-х. опыtn. ст., № 114 (1926). ⁸ А. И. Душечкин, Киевск. краевая с.-х. опыtn. ст., бюлл. № 1 (1925). ⁹ А. Ю. Левицкий и А. А. Лесюкова, Новоуренская опыtn. ст., отд. агрохимии, № 13 (1930). ¹⁰ О. М. Гринченко и П. А. Власюк, Тр. Агрохим. лаборат. Уманск. опыtn. ст. (1928). ¹¹ А. В. Трофимов, Научно-агроном. журн., № 9—10 (1924). ¹² А. И. Душечкини В. С. Денисовский, Киевск. краевая с.-х. опыtn. ст., в. 16 (1929).