

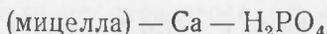
В. М. КЛЕЧКОВСКИЙ и Г. Н. ЖЕРДЕЦКАЯ

**К ВОПРОСУ О РОЛИ ОБМЕННОГО КАЛЬЦИЯ В СВЯЗЫВАНИИ
ФОСФАТ-ИОНОВ В ПОЧВАХ**

(Представлено академиком Н. А. Максимовым 5 VI 1951)

Поглощение фосфат-ионов в почвах, насыщенных основаниями, обычно объясняют образованием малорастворимых фосфатов кальция (1). Однако ряд данных находится в противоречии с этим представлением. Так, известны факты, когда поглощение фосфат-ионов почвенными коллоидами, содержащими поглощенный кальций, происходит в таком интервале pH, при котором химическое осаждение фосфата кальция мало вероятно (2). С другой стороны было показано (3), что фосфат-ионы, сорбированные почвой, насыщенной основаниями, способны к быстрому изотопному вытеснению, что также не согласуется с обычным представлением о химическом поглощении в таких почвах фосфат-ионов путем образования малорастворимых фосфатов кальция.

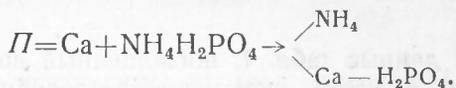
Для объяснения роли обменного кальция в поглощении фосфатов в почвах часто пользуются схемой, предложенной Айдиняном (4), которая построена на представлении о галоидной связи фосфат-ионов с коллоидами почвы через адсорбированные ионы кальция, которые при фиксации фосфатов распределяют свои две валентности между мицеллой и ионами $H_2PO_4^-$ или HPO_4^{2-} по схеме (5):



или



Н. И. Горбунов (6), рассматривая так называемое молекулярное поглощение фосфорной кислоты в почвах, приводит, по существу, аналогичную схему:



Обобщением подобного рода представлений о роли обменного кальция в связывании фосфат-ионов является утверждение, что «поглощенный кальций может играть роль «мостика» в фиксации глинистой мицеллой фосфатов в слабокислой, нейтральной или слабощелочной среде» (5).

Прямых экспериментальных доказательств такого механизма сорбции фосфатов в почвах, при котором кальций играл бы роль «мостика», оставаясь связанным с поглощающим комплексом в качестве обменного катиона и одновременно — с фосфат-ионом, дано не было. Поэтому нам представлялось целесообразным исследовать данный вопрос с

помощью радиоизотопного метода, позволяющего определять способность сорбированных фосфат-ионов к обмену путем реакции изотопного вытеснения (3).

Методика опытов была следующей. Навески почвы в 0,5 г обрабатывались в пробирке 10 мл раствора меченого фосфата натрия (с активностью в начале опытов около 100 тысяч импульсов в мин. и содержанием 0,01 мг P_2O_5). Из отстоявшегося прозрачного раствора бралась проба для измерения активности, затем в ту же пробирку добавлялась навеска смеси эквимольных количеств $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, не содержащих P^{32} , с тем, чтобы по их растворении создать концентрацию от 0,25 до 1,0 норм. После встряхивания почвы с раствором и отстаивания снова отбирались пробы для измерения активности. При этом, как правило, под влиянием введения неактивного фосфата содержание P^{32} в растворе над почвой резко повышалось, что объясняется реакцией изотопного вытеснения (3). В табл. 1 представлены результаты таких опытов с тремя почвами: 1) с дерново-подзолистой почвой учебного хозяйства «Отрадное» Тимирязевской сельскохозяйственной Академии, 2) с черноземом Каменной степи и 3) с красноземом из района возле Батуми.

Таблица 1

Поглощение меченого фосфора почвами и его вытеснение в раствор фосфорнокислой соли, не содержащей P^{32} (0,5 г почвы+10 мл раствора)

Показатели	Исходный раствор без почвы	После взаимодействия с почвой	После введения неактивного фосфата		
			0,25 н	0,50 н	1,00 н
Чернозем Каменной степи					
Активность раствора в тыс. имп/мин.	104,9	53,0	71,0	78,1	90,0
То же в %	100	50,5	67,7	74,5	86,0
Поглощено почвой P^{32} в %	—	49,5	32,3	25,5	14,0
Дерново-подзолистая почва ТСХА					
Активность раствора в тыс. имп/мин.	104,9	47,6	74,5	94,4	99,6
То же в %	100	45,5	71,0	90,0	95,8
Поглощено почвой P^{32} в %	—	54,5	29,0	10,0	4,2
Краснозем (Батуми)					
Активность раствора в тыс. имп/мин.	104,9	1,7	53,2	56,6	82,5
То же в %	100	1,6	50,6	54,0	78,6
Поглощено почвой P^{32} в %	—	98,4	49,4	46,0	21,4

Как показывают данные табл. 1, поглощенный почвой меченый фосфор в большей своей части оказывается способным к изотопному вытеснению. Это говорит в пользу представления об адсорбционном, а не осадочном (химическом) поглощении большей части меченых фосфат-ионов на всех трех почвах, включая и чернозем Каменной степи. Следующие опыты были проведены для ответа на вопрос о роли поглощенного кальция в сорбции меченых фосфат-ионов данной почвой. После взаимодействия навески чернозема (0,5 г) с 10 мл раствора меченого фосфата и измерения активности отстоявшегося раствора в него вводилась навеска сухой соли KCl в таком количестве, чтобы создать 1N концентрацию раствора в отношении KCl . Если бы меченые фосфат-ионы были сорбированы «через поглощенный кальций», то

введение избытка КСl и обмен поглощенного кальция на калий должны были бы нарушать «мостик», связывающий фосфат-ионы с поглощающим комплексом и, следовательно, приводить к освобождению сорбированного меченого фосфора по схеме:



На самом же деле, введение КСl не только не вызывало десорбции P^{32} , но, наоборот, приводило к уменьшению активности раствора.

	в тыс. имп/мин.	в %
Активность раствора до взаимодействия с почвой	90,6	100
После взаимодействия с почвой	31,3	34,5
То же после введения КСl (1N)	10,1	11,1

В другом опыте факт увеличения сорбции меченого фосфора черноземом при введении КСl повторился, причем поглощенный фосфор и в этих условиях оказался способным к изотопному вытеснению, как это можно видеть из следующих данных:

	в тыс. имп / мин	в %
Активность раствора до взаимодействия с почвой	37,1	100,0
Активность раствора после взаимодействия с почвой	21,1	56,6
То же, после введения КСl (1N)	7,5	20,3
То же, после дополнительного введения неактивного фосфата (1N)	32,5	86,6

Результаты этого опыта показывают, что большая часть сорбированных черноземом Каменной степи фосфат-ионов (как до введения КСl, так и после введения этой соли), повидимому, не связана с поглощенным кальцием. Это заключение подтверждают результаты еще одного опыта, в котором было проведено сравнение способности к изотопному вытеснению фосфат-ионов, сорбированных черноземом Каменной степи и той же почвой, но после замещения в ней всех поглощенных оснований на калий. Оказалось, что предварительное удаление поглощенного кальция обработкой навески почвы 1N КСl (до потери реакции на кальций) почти не отразилось ни на размерах сорбции меченого фосфора, ни на способности его к изотопному вытеснению:

	(Почва) — Са	(Почва) — К
Активность исходного раствора в тыс. имп / мин.	37,1	37,1
То же, в %	100,0	100,0
Активность раствора после взаимодействия с почвой в %	56,9	50,5
То же после введения неактивного фосфата	87,5	86,7

Таким образом, независимо от того, находился ли в почве в поглощенном состоянии кальций, или же он был предварительно полностью замещен на калий, размеры сорбции меченого фосфора оставались почти одинаковыми и сорбированные фосфат-ионы в одинаковой мере оказывались способными к изотопному вытеснению.

Все это говорит против представления о специфической роли обменного кальция в сорбции фосфат-ионов в почвах в качестве «мостика», связывающего фосфат-ионы с поглощающим комплексом почвы. В связи с этим следует заметить, что вообще представление о распределении валентных связей кальция в приведенных выше схемах несостоятельно, так как на самом деле никаких двух валентных связей двухзарядный

ион кальция не образует, а координационное число его (в ионных структурах) много выше двух. Потому кальций может связывать фосфат-ионы с сорбентом, по существу, лишь в таких системах, где он играет роль потенциалоопределяющего иона, что для почвенных коллоидов, содержащих обменный кальций, представляется маловероятным.

Московская сельскохозяйственная Академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
5 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Прянишников, *Агрохимия*, СХГ, 1940. ² L. Allison, *Soil Sci.*, 55, 333 (1943). ³ В. М. Клечковский и Г. Н. Жердецкая, *ДАН*, 76, № 5 (1951). ⁴ Р. Х. Айдинян, *Химизация соц. земледелия*, № 4, 13 (1935). ⁵ Д. Л. Аскинази, *Фосфатный режим и известкование почв с кислой реакцией*, М.—Л., 1949. ⁶ Н. И. Горбунов, *Поглотительная способность почв и ее природа*, 1948.