

росло в слое почвы 0-30 см в 1,5-1,8 раза.

Выводы. В черноземной почве целинного участка преобладает органическая форма фосфора. Сельскохозяйственное использование приводит к возрастанию доли минерального фосфора и увеличению количества подвижной P_2O_5 .

Применение удобрений позволяет трансформировать почву с низкой степенью обеспеченности подвижным фосфором в класс почвы со средней обеспеченностью. При этом наибольшее накопление подвижного фосфора наблюдается в пахотном горизонте почвы.

Библиографический список

1. Хмелинин, И.Н. Фосфор в подзолистых почвах и процессы трансформации его соединений / И.Н. Хмелин.- Л.Наука,1984.-150с.

2. Хазиев, Ф.К. Влияние сельскохозяйственного использования на некоторые свойства чернозема типичного карбонатного/ Ф.К. Фазиев, Р.Я.Рамазанов, Ф.Я. Багаутдинов, Ф.М. Богданов // Почвоведение.-1988.-№3.-С.33-38.

3. Войкин, Л.М. Формы фосфатов в почвах Горьковской области / Л.М. Войкин, В.А. Романов // Почвоведение.-1973. №10.-С.91-98.

4. Гинзбург, К.Е. Фосфор основных ти-

пов почв / К.Е. Гинзбург. – СССР.М.:Наука, 1981.-242 с.

5. Шильников, И.А. Потери элементов питания растений в агробиогеохимическом круговороте веществ и способы их минимизации / И.А. Шильников, В.Г. Сычёв, А.Х. Шеуджен, Н.И. Аканова, Т.Н. Бондарева, С.В. Кизинёк.- Изд-во: ВНИИА, 2012.- 351 с.

6. Шильников, И.А. Известкование как фактор формирования урожайности полевых севооборотов и экологической устойчивости агроценозов / И.А. Шильников, Н.И. Аканова, Е.В. Курносова, С.В. Кизинек, Г.Е.Гришин, Н.Ф. Лунина//Нива Поволжья.-2012.№3.-С.23-32.

7. Стулин, А.Ф. Эффективность дефекаата в звене севооборота на выщелоченном черноземе Воронежской области/ А.Ф. Стулин, Н.А. Гоцка, А.В. Косолапова // Агрехимия.-1990.-№4.-С.84-88.

8. Галеева, Л.П. Гумусное состояние и биологическая продуктивность черноземов выщелоченных в агроценозах / Л.П. Галеева //Вестник НГАУ.-2012.-№1.-С.10-16.

9. Щербаков, А.П. Антропогенная эволюция черноземов / А.П. Щербаков, И.И. Васенев. - Воронеж: ВГУ, 2000.- 412с.

10. Иванов, А.И. Эколого-экономические аспекты охраны степных ландшафтов / А.И. Иванов, Г.Е. Гришин, В.А. Вихрева // Нива Поволжья.- 2012. №3.-С.86-92.

УДК: 631.41

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОСФАТОВ ПОЧВЫ ПРИ ВНЕСЕНИИ АКТИВНЫХ ФОРМ КРЕМНИЯ

Матыченков Иван Владимирович, аспирант кафедры «Агроинформатика»

Пахненко Екатерина Петровна, доктор биологических наук, профессор кафедры «Агроинформатика»

Факультет почвоведения Московского государственного университета

им. М.В. Ломоносова

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 12

e-mail: kwsм@rambler.ru

Ключевые слова: *фосфаты, активные формы кремния, модельные эксперименты,*

термодинамические расчеты.

Проведены термодинамические расчёты растворимости фосфатов кальция при различных значениях pH и в присутствии монокремниевой кислоты. Показано, что при средних и высоких значениях pH идет реакция замещения фосфат-анионов на силикат-анионы. В инкубационных экспериментах подтверждена гипотеза, что при внесении активных форм кремния в почву происходит увеличение растворимости почвенных фосфатов. Полученные данные могут быть использованы для повышения эффективности фосфорных удобрений и улучшения фосфорного питания сельскохозяйственных растений.

Введение. Проблема повышения эффективности сельского хозяйства связана не только с увеличением количества и улучшением качества сельскохозяйственной продукции, но и с необходимостью защиты окружающей среды от химического загрязнения и повышения уровня почвенного плодородия. Применение фосфорных удобрений является одним из важнейших факторов получения высоких урожаев. Однако присутствие в почве высокого содержания кальция или магния приводит к химической фиксации вносимых фосфатов [1,2]. Кроме того, фосфорные удобрения являются источниками загрязнения сельскохозяйственных угодий тяжелыми металлами [3].

Еще во второй половине 19-ого века на Ротамстедской станции в Англии были начаты первые опыты по изучению взаимодействия Si и P в почве. В 1906 году Hall и Morison высказали гипотезу о возможности реакции обмена силикат-иона на фосфат-ион при внесении кремниевых удобрений [4]. В результате дальнейших многочисленных исследований было установлено, что различные кремниевые удобрения (аморфный диоксид кремния, кремнегель, силикаты кальция, калия, натрия) могут увеличивать содержание подвижных фосфатов в почвах [5, 6] или повышать доступность фосфора растениям [7,1].

Было высказано несколько гипотез о механизмах влияния кремниевых соединений на фосфаты. Во-первых, К.Л. Аскинази (1949) [8] предположил, что анион кремниевой кислоты вытесняет фосфат-анион из труднорастворимых фосфатов. Этой же гипотезы придерживался и А.М. Авдонин (1982) [9]. Впоследствии данное предположение было подтверждено в ряде работ [10, 11,5].

Согласно другой гипотезе, вносимый

кремнезем адсорбирует подвижный фосфор в почве, что, с одной стороны, препятствует его более прочной (необменной или химической) адсорбции, а с другой стороны, предотвращает вынос с почвенными водами [12]. Также предполагают, что силикат-анион является конкурирующим по отношению к фосфат-аниону. Увеличение концентрации первого в почвенном растворе приводит к нарушению соотношения адсорбированных фосфат- и силикат-ионов, увеличению концентрации фосфат-ионов в почвенном растворе и, соответственно, усилению поглощения фосфора растениями [13].

Целью данной работы было определение возможных механизмов взаимодействия монокремниевой кислоты с почвенными фосфатами. Для этого были проведены теоретические и лабораторные исследования простых систем (фосфаты: активные формы кремния), а также инкубационные исследования с использованием карбонатной почвы.

Материалы и методы исследований.

Расчеты концентрации фосфатов в насыщенных растворах проводили с использованием литературных данных [14,15,16]. Расчеты были выполнены для следующих фосфатов: монокальцийфосфат и дикальцийфосфат, как наиболее вероятных форм аккумуляции подвижных соединений фосфора в почвах при внесении фосфорных удобрений.

В модельных экспериментах по инкубированию почв в присутствии монокремниевой кислоты или диатомита были использованы образцы верхнего горизонта чернозема карбонатного, целинного и пахотного, отобранные в Ульяновской области. Расстояние между точками отбора составляло 100 метров.

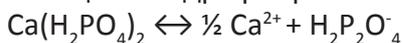
Монокремниевая кислота и диатомит

Инзенского диатомитового комбината были внесены в почву в дозах 250 и 500 г/кг по кремнию.

Инкубацию проводили в течение месяца при температуре 24–26 °С и влажности 15–20 % в закрытых полиэтиленовых пакетах. После инкубации образцы высушивали до влажности 8–12 % и затем определяли содержание монокремниевой кислоты, кислоторастворимого кремния, доступного для растений фосфора, а также делали фракционный анализ фосфора по методике Ротамстедской опытной станции, разработанной для щелочных почв. В почвенных образцах определяли $pH_{вод}$. Повторность эксперимента была четырехкратной.

Результаты исследований.

Монокальцийфосфат в воде образует ионы кальция и гидрофосфата:



Алгоритм расчета концентрации фосфат-аниона

$$lgC_{PO_4} = -1,50 - 0,5 lgC_{Ca} - 0,5 lg\alpha Ca^{2+} - lg\alpha H_2PO_4^- - lg\gamma H_2PO_4^- - 0,5 lg\gamma Ca^{2+}.$$

В качестве конкурирующих реакций

для расчета системы с добавлением монокремниевой кислоты учитывали образование следующих силикатов $\beta CaSiO_3$ и Ca_2SiO_4 .

Концентрацию монокремниевой кислоты принимали равной $C_{H_4SiO_4} = 0.01$ М, что соответствует концентрации монокремниевой кислоты при растворении аморфного диоксида кремния.

Расчеты конкурирующих реакций при образовании $\beta CaSiO_3$ выполняли по алгоритму

$$lgC_{PO_4} = lgC_{PO_4} + lg\alpha H_4SiO_4,$$

$$lg\alpha H_4SiO_4 = lg(1 + K_{\beta CaSiO_3} C_{H_4SiO_4} \alpha SiO_3^{2-}),$$

где $\alpha SiO_3^{2-} = K_1 K_2 / ([H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2)$.

Расчеты конкурирующих реакций при образовании Ca_2SiO_4 выполняли по алгоритму

$$lgC_{PO_4} = lgC_{PO_4} + lg\alpha H_4SiO_4,$$

$$lg\alpha H_4SiO_4 = lg(1 + K_{Ca_2SiO_4} C_{H_4SiO_4} \alpha SiO_4^{4-}),$$

где $\alpha SiO_4^{4-} = K_1 K_2 K_3 K_4 / ([H^+]^4 + K_1 K_2 [H^+]^3 + K_1 K_2 K_3 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 K_4)$. Все необходимые константы брали из справочников [14,15,16].

Полученные расчеты показали, что в случае $\beta CaSiO_3$ повышение концентрации фосфат-аниона как результат действия конкурирующей реакции происходит только

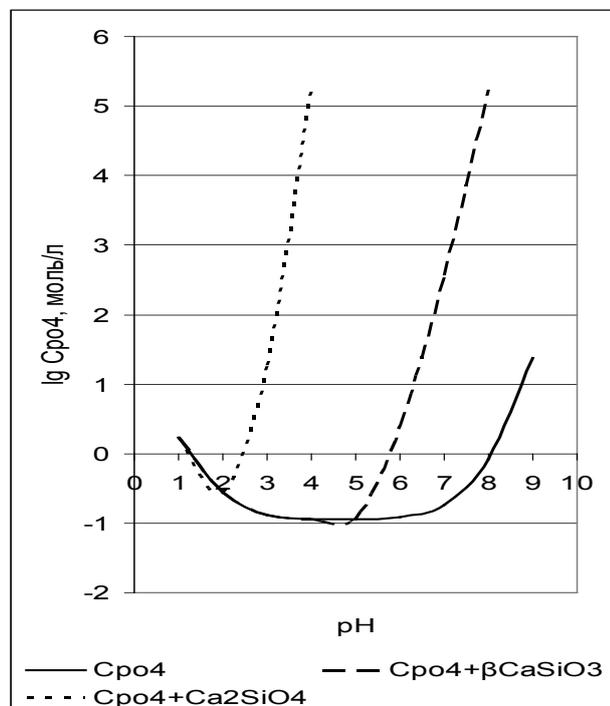


Рис.1 - Влияние конкурирующих реакций образования $\beta CaSiO_3$ и Ca_2SiO_4 на содержание фосфат-аниона в насыщенном растворе при растворении монокальцийфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$.

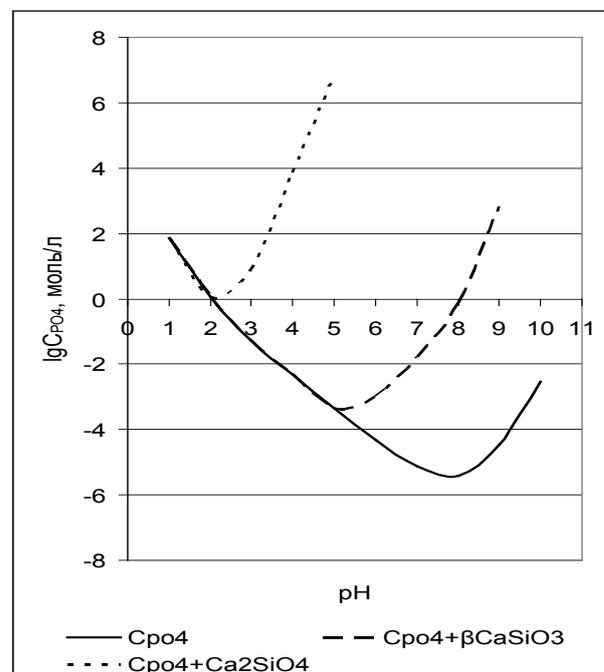


Рис.2 – Влияние конкурирующих реакций образования $\beta CaSiO_3$ и Ca_2SiO_4 на содержание фосфат-аниона в насыщенном растворе при растворении $CaHPO_4$.

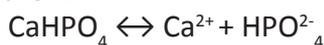
Таблица 1

Подвижные формы фосфора и кремния в почвах после инкубации (мг/кг)

Вариант	Водорастворимый		Кислоторастворимый		рН
	Si	P	Si	P	
Целинная почва					
Контроль	42,4	10,7	245	70,4	8,60
Si к-та, 250 кг/га по Si	74,5	29,4	325	154,2	8,54
Si к-та, 500 кг/га по Si	104,6	34,6	379	172,2	8,34
ДТ, 250 кг/га по Si	62,2	17,3	388	112,3	8,58
ДТ, 500 кг/га по Si	85,5	24,2	408	122,2	8,17
Сельскохозяйственные угодья					
Контроль	14,8	6,8	206	56,4	8,10
Si к-та, 250 кг/га по Si	55,8	19,4	307	89,5	8,00
Si к-та, 500 кг/га по Si	89,3	22,7	354	103,5	7,85
ДТ, 250 кг/га по Si	53,2	12,3	352	72,4	7,45
ДТ, 500 кг/га по S	74,3	15,8	394	88,3	7,21
HCP ₀₅	1,5	0,7	20	1,5	0,05

при рН выше 6, а в случае образования Ca_2SiO_4 - при рН начиная с 3 и выше. При высоких значениях рН конкурирующие реакции могут резко повышать концентрацию фосфатов в насыщенный раствор (рис. 1).

Расчеты для дикальцийфосфата проводили по схеме, как и в случае с монокальцийфосфатом.



Алгоритм расчета концентрации фосфат-аниона

$$\lg C_{\text{PO}_4} = -6,66 - \lg C_{\text{Ca}} - \lg \alpha \text{Ca}^{2+} - \lg \alpha \text{HPO}_4^{2-} - \lg \gamma \text{HPO}_4^{2-} - \lg \gamma \text{Ca}^{2+}$$

В качестве конкурирующей реакции при расчете использовали реакцию образования силикатов βCaSiO_3 и Ca_2SiO_4 .

Полученные результаты показаны на рисунке 2.

Для дикальцийфосфата также было установлено, что добавление в систему монокремниевой кислоты приводит к резкому повышению концентрации фосфат-аниона в растворе в результате конкурирующей реакции. Причем наибольшее увеличение концентрации фосфат-аниона наблюдается при высоких значениях рН (рис. 2). Таким образом, термодинамические расчёты показали возможность реакции замещения фосфат-аниона на силикат-анион в труднорастворимых соединениях кальция. При рН раствора выше 5-6 можно ожидать наибольшую скорость этой реакции.

Полученные результаты инкубационного эксперимента представлены в таблицах 1 и 2. Все изучаемые почвы характеризовались высоким содержанием монокремниевой кислоты. Добавление активных форм кремния приводило к увеличению содержания доступных форм фосфора, причем это увеличение составляло от 50 до

Таблица 2

Фракционный анализ фосфора в почвах

Вариант	Фракции фосфора					Сумма
	1	2	3	4	5	
	P, мг/кг					
Целинная почва						
Контроль	42,4	83,2	123,4	822,4	234,5	1305,9
Si к-та, 250 кг/га Si	55,6	98,3	134,2	797,2	223,5	1308,8
Si к-та, 500 кг/га Si	78,2	123,4	143,2	734,5	227,4	1306,7
ДТ, 250 кг/га Si	49,3	90,3	126,5	788,3	253,2	1307,6
ДТ, 500 кг/га Si	58,3	97,3	127,3	773,4	252,5	1308,8
Сельскохозяйственные угодья						
Контроль	30,5	64,5	105,3	854,4	234,5	1289,2
Si к-та, 250 кг/га Si	41,6	78,9	114,5	812,5	240,3	1287,8
Si к-та, 500 кг/га Si	62,4	85,5	125,6	804,5	208,4	1286,4
ДТ, 250 кг/га Si	36,8	72,4	107,5	822,6	249,5	1288,8
ДТ, 500 кг/га Si	45,8	80,5	107,8	812,2	243,8	1290,1
HCP ₀₅	1,5	3,5	3,5	5,0	7,0	

100% по сравнению с контролем. Наибольший эффект наблюдался при внесении монокремниевой кислоты (табл. 1).

Данные фракционного состава показали, что при повышении концентрации монокремниевой кислоты в почве идет перераспределение фосфатов по фракци-

ям. Содержание прочносвязанной фракции снижается, а доля более растворимых форм фосфора увеличивается. При этом суммарное количество фосфора во всех пяти фракциях оставалось постоянным (табл. 2).

Выводы

1. Полученные результаты теоретических расчётов и лабораторных исследований доказывают возможность реакции замещения фосфат-анионов на силикат-анионы в почвах при добавлении активных форм кремния. Интенсивность этой реакции возрастает с возрастанием рН системы.

2. Полученные данные показывают перспективность использования кремниевых удобрений для повышения содержания доступного для растений фосфора.

Библиографический список

1. Орлов, Д.С. Химия почв: учебник / Д.С.Орлов.- М.: МГУ, 1985. -376 с.

2. Tan, K.H. Principles of soil chemistry / K.H. Tan. -Boca Raton: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2011. -343 P.

3. Высоцкая, Е.А. Проблемы загрязнения черноземных почв агрохозяйств Воронежской области / Е.А. Высоцкая // Приволжский научный вестник. -2013. -№ 1 (17). -С. 30-32.

4. Потатуева, Ю.А. О биологической роли кремния / Ю.А. Потатуева // Агрохимия. -1968. -№ 9. -С. 111-116.

5. Матыченков, В.В. Использование некоторых отходов металлургической промышленности для улучшения фосфорного питания и повышения засухоустойчивости растений / В.В. Матыченков, Е.А.Бочарникова // Агрохимия. -2003. -№ 5. -С. 50-56.

6. Швейкина, Р.В. Влияние кремнегель содержащих удобрений на обменную адсорбцию катионов / Р.В.Швейкина // Свойства почв и рациональное использование удобрений: межвуз. сб. науч. тр. -Пермь: Изд-во Перм. с.-х. инст., 1986. -С. 54-56.

7. Куликова, А.Х. Кремний и высококремнистые породы в системе удобрения сельскохозяйственных культур: монография / А.Х. Куликова. -Ульяновск: Изд-во Ульяновской ГСХА, 2012. -178 с.

8. Аскинази, Д.Л. Фосфатный режим почвы и известкование почв с кислой реакцией: монография / Д.Л. Аскинази. -М., Л.: Изд-во АН СССР, 1949. -215 с.

9. Авдонин, Н.С. Агрохимия: учебное пособие / Н.С. Авдонин. -М.: Изд-во МГУ, 1982. - 344 с.

10. Матыченков, В.В. Влияние аморфного кремнезема на некоторые свойства дерново-подзолистых почв / В.В. Матыченков, Я.М. Аммосова // Почвоведение. -1994. -№ 7. -С. 52-61.

11. Матыченков, В.В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва-растение: автореф. дис... докт. биол. наук / В.В.Матыченков – Пущино: ИФПБ, 2008. -34 с.

12. Mortvedt, I.I. Effects of calcium silicate slag application on sodium concentrations in plant tissues / I.I. Mortvedt. // Commun. Soil Sci. and Plant Anal. -1986. -V. 17(1). -P. 75-84.

13. Olivera, M.G. Silica and phosphorus reciprocal adsorption and discation in two latosols from the Friangilo Mineiro area Brazil / M.G. Olivera, J.M. Brada, F.F. Jeles. // Revista Ceres. -1986. -V. 33. -№189. -P. 441-448.

14. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г.Б.Наумов, Б.Н.Рыженко, И.Л.Ходаковский. -М: Атомиздат, 1971. -231 с.

15. Рудакова, Т.А. Методические указания по расчету растворимости труднорастворимых соединений: учебное пособие / Т.А.Рудакова, Л.А.Воробьева, Л.Л. Новых. -М.: МГУ, 1986. -124 с.

16. Lindsay, W.L. Chemical Equilibria in Soil / W.L. Lindsay. -New York : John Wiley & Sons, 1979. -449 p.