МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

«Национальный центр зерна имени П.П. Лукьяненко»

На правах рукописи

ГУКАЛОВ ВИКТОР ВЛАДИМИРОВИЧ

ДИАГНОСТИКА НАПРАВЛЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ПОЧВ И УПРАВЛЕНИЕ ПЛОДОРОДИЕМ НА ОСНОВЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ПОЧВ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

Специальность: 4.1.3. Агрохимия, агропочвоведение, защита и карантин растений

Диссертация на соискание ученой степени
доктора сельскохозяйственных наук

Научный консультант
Белопухов С.Л.,
д.с.-х.н., профессор

Москва - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ..... 6
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 15
1.1 Значение изучения кислотно-основного состояния почв 15
1.2 Причины подкисления почв..... 16
1.3 Свойства, процессы, режимы кислотно-основного состояния почв 18
1.4 Процессы, протекающие в кислых почвах..... 22
1.4.1 Кислотно-основные режимы в почвах 23
1.4.2 Депонирующая способность почв к H^+ катионам, определяющим кислотно-основное равновесие почв 31
1.5 Буферность почв к подкислению 34
1.6 Прогноз изменения свойств почв при изменении pH 48
1.7 Оптимальные значения кислотно-основного состояния почв 52
1.8 Расчет доз извести..... 58
1.9 Агроэкологическая оценка окислительно-восстановительного состояния почв..... 62
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 80
2.1 Объекты исследования 80
2.2 Методы исследования..... 89
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... 93
3.1 Фракционный состав кислотно-основных систем..... 93
3.2 Кинетика кислотно-основных реакций в почвах..... 98
3.3 Депонирующая способность почв и кислотно-основное равновесие 105
3.4 Изменение суспензионного эффекта почв при разных pH..... 112
3.5 Буферная емкость почв в разных интервалах pH 119
Глава 4 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ И ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ..... 132
4.1 Динамика массопереноса удобрений в почве 137
4.2 Кислотно-основные режимы в почвах..... 153

4.2.1 Изменение кислотно-основного состояния в ландшафте, в катене, по профилю почв, в разных гранях и слоях структурных отдельностей 155

4.2.2 Изменение свойств почв при чередовании их увлажнения .. 157

Глава 5 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИСПАРЕНИЙ ИЗ ПОЧВ И ПРОДУКТОВ ТРАНСПИРАЦИИ ИЗ РАСТЕНИЙ И ИХ ИНФОРМАЦИОННАЯ РОЛЬ 166

5.1 Оценка почвенных газов 166

5.2 Изменение кислотно-основного состояния почв под влиянием растительного покрова и водорастворимых продуктов миграции разлагающихся растительных остатков 172

Глава 6 ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ 178

6.1 Окислительно-восстановительная буферная емкость почв 178

6.2 Кинетика окислительно-восстановительных реакций в почвах 182

6.3 Окислительно-восстановительные процессы в почвах 185

6.3.1 Гистерезис окислительно-восстановительного состояния почв и параметров почв, с ним взаимосвязанных 185

6.3.2 Динамика изменения окислительно-восстановительного состояния почв при действии разных факторов 189

6.3.3 Изменение окислительно-восстановительного состояния почв в прикорневой зоне растений 194

6.3.4 Изменение подвижности биофильных элементов и токсикантов в почвах в зависимости от Eh среды 200

6.3.5 Взаимосвязи окислительно-восстановительного состояния почв, структуры, гумусового состояния, процессов миграции и трансформации соединений ионов в почвах 205

Глава 7 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ ПОЧВ ... 226

7.1 Изменение окислительно-восстановительного состояния почв при их оглеении 226
7.2 Изменение окислительно-восстановительного состояния почв при развитии подзолообразовательного и дернового процессов 232
7.3 Изменение окислительно-восстановительного состояния почв в катене, по горизонтам почвенного профиля..... 235
Глава 8 ИНФОРМАЦИОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КИЛОТНО-ОСНОВНОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ 240
8.1 Энергетическая оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв 240
8.1.1 Изменение содержания подвижных и водорастворимых соединений ионов в зависимости от pH и Eh среды 240
8.1.2 Влияние pH и Eh среды на содержание в почвах заряженных частиц 242
8.1.3 Энергетическая оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв по параметрам, оцениваемым методом газоразрядной визуализации 250
8.2 Информационная оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв 255
8.3 Интегральная оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв и урожай сельскохозяйственных культур 260
8.4 Взаимосвязь кислотно-основных и окислительно-восстановительных режимов почв..... 286
8.4.1 Кислотно-основные свойства почв 288
8.4.2 Кислотно-основные режимы почв 289
8.4.3 Свойства, процессы, режимы окислительно-восстановительного состояния почв 290

8.4.4 Информационная оценка окислительно-восстановительного состояния почв 292

8.5 Агроэкологическая и экономическая оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния в системе почва-растение 296

8.5.1 Влияние окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв на их структурное состояние 296

8.5.2 Экономическая оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния в системе почва-растение..... 301

8.5.3 Оптимизация окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств почв и урожай сельскохозяйственных культур 304

8.5.4 Проявление закона убывающей отдачи при интенсивном развитии сельскохозяйственного производства 309

Глава 9 ПРИЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ СОСТОЯНИЕМ ПОЧВ 314

9.1 Оценка известкования почв с использованием методов, основанных на принципах обратной связи 315

9.2 Оптимизация кислотно-основного состояния почв с использование органических удобрений 317

9.3 Влияние влажности на эффективность известкования почв 319

9.4 Влияние на эффективность известкования степени гидроморфности почв, развития в них анаэробных условий 321

9.5 Повышение эффективности известкования почв за счет совместного внесения $CaCO_3$ и органических соединений, обладающих комплексообразующей способностью 324

9.6 Повышение эффективности известкования за счет повышения интенсивности развития дернового процесса почвообразования и уменьшения интенсивности развития оподзаливания почв и оглеения 327

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 331

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 336

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Диагностика направленности изменений свойств почв и управление плодородием необходимо рассматривать на основе изменения физико-химических характеристик основных типов почв. Для почв Европейской части России кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв определяют их агроэкологическое состояние и урожай сельскохозяйственных культур. Значительные площади пахотных земель России характеризуются кислой реакцией и требуют известкования, очень много почв, характеризующихся избыточным увлажнением и оглеением. Уточнение процессов, протекающих в этих почвах, оценка взаимосвязей их свойств, поиск новых методов их характеристики и новых способов оптимизации являются важными народнохозяйственными проблемами.

В работе предлагается оценка кислотно-основного состояния почв с учетом взаимосвязей свойств, протекающих процессов и режимов. Показана информативность оценки фракционного состава кислотно-основных систем, кинетики протекающих процессов, суспензионного эффекта, буферной емкости в разных интервалах pH, депонирующей способности почв к ионам, определяющим их кислотно-основное состояние.

Предлагается оценка оптимальных показателей кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв с использованием принципов обратной связи, т.е. добавление в открытую термодинамическую систему в виде суспензии почв каких-либо компонентов, оценка изменения в системе термодинамических, кинетических и других физико-химических характеристик, оценка динамики фотосинтеза, и как результат – поиск величин параметров, максимально усиливающих контролируемые процессы.

Показано, что на динамику изменения и величину кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв влияют химические реакции комплексообразования, которые опреляются величинами констант нестойкости, реакции гидролиза солей и дургих химических соединений,

составляющих почву, реакции гидратации и дегидратации, трансформация органических лигандов. При этом необходимо учитывать вклад таких органических компонентов, которые образуются постоянно при разложении растительных остатков, что приводит к повышению растворимости малорастворимых химических соединений типа $CaCO_3$ и целенаправленного изменения констант обмена H^+, Fe^{2+}, Mn^{2+}, $A1^{3+}$ из ППК на ион Ca^{2+}.

Показано, что усиление дернового процесса почвообразования приводит к подтягиванию в Ап почв Са, Mg, К и переходу их из необменного состояния в обменное, что позволяет увеличить сроки между повторными мероприятиями по известкованию дерново-подзолистых почв.

Степень разработанности темы

Исследованию кислотно-основного состояния почв посвящено значительное количество фундаментальных исследований (Авдонин Н.С., Благовидов Н.Л., Аканова Н.И., Аристархов А.Н., Аскинази Д.Л., Воробьева Л.А., Гедройц К.К., Голубев Б.А., Гордеев А.М., Гринченко Т.А., Карпинский Н.Л., Кедров-Зихман О.К., Лебедева Л.А., Небольсин А.Н., Окорков В.В., Орлов Д.С., Ремезов Н.П., Соколова Т.А., Сычев В.Г., Толпешта И.И., Шильников Н.А., Шеуджен А.Х.). Однако недостаточно полно учитываются факторы, обусловливающие растворимость карбонатов, прежде всего, $CaCO_3$ и обмен Са на H^+ в ППК, скорость процессов, депонирующую способность почв к катионам, определяющим кислотно-основное равновесие и ряд других свойств почв, определяющих кислотно-основные процессы и режимы в почвах.

Изучению окислительно-восстановительного (ОВ) состояния почв посвящено меньше исследований (Алешин Е.П., Водяницкий Ю.Н., Воробьева Л.А., Гречин И.П., Зайдельман Ф.Р., Кауричев И.С., Костенков Н.М., Неунылов Б.А., Никольский Б.Н., Орлов Д.С., Пивоваров Л.П., Сердобольский И.П., Черников В.А., Яшин И.М. и другие).

Однако недостаточно полно разработаны вопросы агроэкологической оценки окислительно-восстановительного состояния почв, не учитывается влияние процессов комплексообразования, скорость этих процессов на ОВ

состояние почв, не разработаны регуляторы ОВ состояния почв. Не в полной мере используются методы исследования ОВ состояния, принятые в электрохимии, не установлены взаимосвязи pH и Eh, Eh и содержания подвижных элементов в почвах.

В целом отсутствует интегральная оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв.

Цели и задачи исследования

Цель исследования - разработка комплексной (интегральной) оценки кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв в системе почва – растение для разных типов почв Европейской части России;

- проведение интегральной оценки кислотно-основного и ОВ состояния почв с учетом их физико-химических характеристик, димимики и направленности изменения параметров, оценка их влияния на плодородие почв;

- разработка модели оптимального кислотно-основного и ОВ состояния почв, характеризующейся оптимальным сочетанием их свойств, процессов и режимов для выполнения почвами заданных экологических функций (в т.ч. плодородия) при экологической и экономической целесообразности оптимизации.

В задачи исследования входило:

- оценка перспективности использования для агропочвоведения и агроэкологии параметров кинетики кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессов в почве, депонирующей способности почв, буферности и буферной емкости, фракционного состава соединений, определяющих процессы почвообразования и плодородия;
- агроэкологическая оценка взаимосвязей pH, Eh, агрохимических и физико-химических свойств различных типов почв;
- оценка перспективности информационной и энергетической характеристики изучаемых процессов;

- перспективность характеристик свойств, процессов и режимов кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния в системе почва-растение-микроорганизмы;
- приемы оптимизации кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния различных типов почв.

Научная новизна

Впервые дана информационная оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного (ОВ) состояния почв, заключающаяся в установлении математических взаимосвязей pH, Eh и свойств почв, их изменения во времени и в пространстве, в т.ч. $\Delta X/(\Delta Eh, \Delta pH)$; $\Delta Eh/(\Delta t^0, \Delta W)$; $\Delta pH/(\Delta t^0, \Delta W)$; $\Delta Eh/\Delta pH$, где ΔX-заданный показатель ΔW-влажность ΔEh-потенциал, ΔpH. Установлены характеристические значения этих показателей для дерново-подзолистых почв и обыкновенных черноземов.

Предложена энергетическая оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв с использованием тепловых эффектов реакций, метода газоразрядной визуализации, по биопродуктивности растений, микроорганизмов (в ккал/га, кДж/га).

Предлагаются новые методы оценки кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв:

1) оценка кинетического фактора; 2) оценка депонирующей способности; 3) оценка положительно и отрицательно заряженных соединений почв; 4) оценка суспензионного эффекта; 5) оценка буферности почв к H^+, pH; 6) оценка буферной емкости почв к H^+, pH; 7) оценка содержания оксидантов и антиоксидантов; 8) оценка содержания положительно и отрицательно заряженных аэроионов.

Доказывается, что оптимумы кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв отличаются: в зависимости от климатических условий, в т.ч. в критические фазы развития; в зависимости от сочетания свойств почв; для растений и для почв с учетом разных элементов рельефа и разных горизонтов.

Для оценки оптимальных параметров, как было показано в ранее проведенных исследованиях, для прогрессивной эволюции почв и повышения урожая сельскохозяйственных культур можно использовать характеристические уравнения вида: $Opt = \Sigma K_i X_i^n$, где K_i – степень влияния свойства почв на оптимум; X_i – свойство почв, растений; n – показатель, характеризующий экспоненциальную зависимость; opt - pH, Eh, других свойств почв (Седых В.А., 2013).

Для поиска путей оптимизации системы почва-растение предлагается использовать системы обратной связи: введение элементов в почву - идентификация ответной реакции почв и растений – поиск экстремума.

Предлагаются следующие методы, которые способствуют оптимизации физико-химических характеристик почв и их можно контролировать путем измерения в почвенном растворе водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала, оптимизировать параметры, в т.ч. и по параметрам фотосинтеза, таким как скорость, продуктивность, энергетическая эффективность, индекс листовой поверхности; динамика массопереноса химических элементов или химических соединений в почву с использованием метода электрофореза как в почву, так и в листья, оценка коэффициентов диффузии и динамики накопления и изменения в них положительно и отрицательно заряженных ионов или соединений; динамика изменения показателей кислотно-основных и окислительно-восстановительных характеристик, подвижности ионов и соединений как элементов питания, микробиологической активности.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложены новые способы регулирования кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв: 1) применение регуляторов ОВ состояния почв; 2) применение регуляторов ОВ состояния растений; 3) применение комплексонов с заданной константой устойчивости комплексонов органических лигандов с Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{n+}, Mn^{2+}, Al^{3+}; 4) применение гуматов из отходов сельскохозяйственного производства с заданными свойствами; 5)

использование синергизма поглощения корнями катионов и анионов и антагонизма поглощения корнями ионов одного знака заряда; 6) оптимизация свойств почв за счет внесения биофильных элементов с подкормкой при неблагоприятных кислотно-основных и окислительно-восстановительных условиях; 7) регулирование скорости и интенсивности дернового процесса почвообразования и оглеения за счет агротехнических приемов.

При оценке изменения свойств почв под влиянием их кислотно-основного и ОВ состояния предлагается одновременно учитывать и их влияние на свойства почв, где $К_1$ и $К_2$ – значимость каждого коэффициента $\Delta X = f (K_1pH + K_2Eh)$ с использованием уравнений регрессии, коэффициентов парной корреляции, 3-х координатных графиков.

С использованием экспериментальных данных длительных опытов на дерново-подзолистых почвах и обыкновенных черноземах Краснодарского края показана перспективность использования для повышения урожая сельскохозяйственных культур органических удобрений с повышенной комплексообразующей способностью, позволивших получить в Краснодарском крае урожай пшеницы озимой 90 ц/га, в Московской области – 50 ц/га.

Методология и методы исследования

Выполнение исследований и обработка результатов полевых и лабораторных опытов проведено в соответствие с программой испытаний и методическими рекомендациями на территории разных регионах Европейской части страны. Использованы классические методы исследований, применяемые в почвоведении и агрохимии. Анализы проведены по методикам в соответствии с требованиями ГОСТ. Для углубленной оценки свойств почв определено содержание в них положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений, аэроионов, оксидантов и антиоксидантов, окисленных и восстановленных веществ методами потенциостатической кулонометрии, методом газоразрядной визуализации.

Положения, выносимые на защиту

1. Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние системы почва-растение являются интегральными показателями, характеризующими и определяющими состояние и развитие почв.

Предлагается система методов, дополняющих характеристику их свойств, процессов и режимов.

2. Обосновывается целесообразность энергетической оценки кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв.

3. Обосновывается целесообразность информационной оценки кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв.

4. Установлено проявление процессов синергизма и антагонизма взаимовлияния pH и Eh на свойства почв в разных их интервалах.

5. Установлено последовательное влияние pH, Eh и свойств, с ними взаимосвязанных, на свойства, процессы и режимы почв.

6. Предлагается оценка оптимальных свойств почв для получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур с учетом сорбционных свойств корневых систем с использованием принципов обратной связи по параметрам фотосинтеза.

7. Показана необходимость оптимизации минерального питания растений, структуры почв, водно-воздушного режима почв, севооборотов. Показана целесообразность создания и применения комплексных соединений, биофильных элементов с органическими лигандами для повышения энергетической эффективности систем земледелия, необходимость учета проявления эффектов синергизма и антагонизма при поглощении элементов питания растениями. В производственных условиях и в многолетних опытах получен урожай зерна кукурузы на уровне 95 ц/га, зерна пшеницы – до 60 ц/га.

8. Установлено, что «закон убывающей отдачи» подтверждается в снижении урожайности сельскохозяйственный культур при внесении дополнительных доз минеральных и органических удобрений, что приводит также к снижению эффекта повышения уровня плодородия при увеличении доз NPK, по изменению биохимического состава продукции на 1 ц внесенных

удобрений, по уменьшению энергетических параметров почв и урожая на 1 ц внесенных удобрений при неоправданном росте их доз.

Показано, что для уменьшения проявления закона убывающей отдачи необходима оптимизация всех звеньев систем земледелия, в т.ч. оптимизация питательного режима и водно-физических свойств почв, воздушного режима и микробиологической активности.

Степень достоверности и апробация результатов

Экспериментальные результаты проведенных исследований обработаны методами вариационной статистики, использованы анализ данных Statistica, доверительная вероятность 0,95. Рассчитаны коэффициенты парной корреляции, уравнений регрессии, математические зависимости между свойствами почв по 15 формулам, оценены полихорические показатели связи.

Результаты научных исследований были представлены на различных конференциях: VII съезд общества почвоведов им. В.В. Докучаева и всероссийская с международным участием научная конференция «Почвоведение –продовольственной и экологической безопасности страны», Москва, 2016; научная конференция, посвященная 80-летию кафедры почвоведения и управления земельными ресурсами и 100-летней истории Воронежского государственного университета «Черноземы центральной России: генезис, эволюция и проблемы рационального использования», Воронеж, 2017; V международная научная экологическая конференция, посвященная 95-летию Кубанского ГАУ «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства», Краснодар, 2017; IX международная научно-практическая конференция «Экологические проблемы природных и урбанизированных территорий», Астрахань, 2018; международная научная конференция, посвященная 175-летию К.А. Тимирязева, Москва, 2019; международная научная экологическая конференция «Отходы: причины их образования и перспективы использования», Краснодар, 2019; International conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration», Beijing, PRC, China, 2019;

Межвузовском научном конгрессе «Высшая школа: научные исследования», Москва (2020), Международной молодежной научной конференции V Вильямсовские чтения (2020), VIII съезде Общества почвоведов им. В.В. Докучаева и Школы молодых ученых по морфологии и классификации почв (2021), Международной научной конференции молодых учёных и специалистов, посвящённой 135-летию со дня рождения А.Н. Костякова (2022).

Личный вклад автора

Все исследования по теме диссертации выполнены автором лично или при его непосредственном руководстве и участии в период с 2016 по 2024 гг. Автору принадлежит постановка целей исследования, участие в лабораторных и полевых опытах, обобщение полученных материалов, написание диссертации, подготовка и публикация статей и монографий.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 75 статей, в т.ч. 2 статьи в журналах международных баз цитирования, 25 – в RSCI, 9 – в журналах их перечня РУДН, 12 – в других журналах, 4 монографиях, 8 учебно-методических пособиях. 15 статей в материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 393 страницах. Состоит из введения, основной части, содержит 28 рисунков, 93 таблицы, заключения, списка литературы (включает 601 наименования, в том числе 31– на иностранном языке).

Благодарности

Автор благодарит за помощь в работе и ценные замечания профессоров РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева: Савича В.И., Наумова В.Д., Белопухова С.Л., Смарыгина С.Н., Черникова В.А., Яшина И.М., Тараканова И.Г.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв являются интегральными показателями генезиса и эволюции почв, их агроэкологического состояния. Они характеризуются свойствами, процессами и режимами, между которыми существуют взаимосвязи, изменяющиеся во времени и в пространстве. Тесная взаимосвязь существует и между кислотно-основным и окислительно-восстановительным состоянием почв, растений и микрофлоры.

1.1 Значение изучения кислотно-основного состояния почв

Кислотно-основное равновесие в почве в значительной степени определяет плодородие почв, рост и развитие сельскохозяйственных культур. Практически оно влияет на все процессы, происходящие в почве и в системе почва-растение. Для повышения коэффициента полезного действия систем земледелия необходимо знание сущности кислотно-основного равновесия для различных условий и культур, путей создания почв с заданными условиями кислотно-основного равновесия.

Актуальность изучения кислотно-основного равновесия в почве определяется необходимостью решения ряда проблем.

1. При осушении и орошении почв, как правило, изменяется реакция среды. При этом в ряде случаев наблюдаются отрицательные последствия, в частности, при повышении щелочности при поливе. Необходимо прогнозировать эти процессы и знать пути управления ими.

2. Внесение мелиорантов в почву часто приводит к изменению подвижности ряда ионов и уменьшению их доступности для растений. Однако даже теория этого вопроса пока не разработана.

3. Внесение мелиорантов приводит к изменению pH среды, однако этот процесс является обратимым, т.к. находится в равновесии с окружающей средой. Для практических целей необходимо точное знание происходящих процессов.

4. Расчет доз удобрений и мелиорантов до настоящего времени является недостаточно совершенным, что приводит к экономическим потерям. Во-первых, не учитывается не только вся совокупность свойств почв, их генезис, но даже формы кислотности и щелочности. Во-вторых, при расчете принимают допущение, что весь вносимый Са растворяется и весь обменивается на катионы H^+ или Na^+. В действительности для каждой почвы характерно свое эффективное произведение растворимости $CaCO_3$, $CaSO_4$, свои константы ионного обмена Са на H^+, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ и т.д.

В настоящее время реально не существует методических подходов для расчета, позволяющих оптимизировать или создать почвы с точно заданным pH, составом обменных катионов ППК.

1.2 Причины подкисления почв

Существует ряд причин, вызывающих подкисление почв, при действии которых на объект проявляются эффекты синергизма и антагонизма. К основным причинам относятся: 1) кислые осадки; 2) влияние на почву кислых водорастворимых продуктов разлагающихся растительный опад; 3) оглеение при промывном типе водного режима и временное избыточное увлажнение почв; 4) несбалансированное применение физиологически кислых удобрений: $(NH_4)SO_4$; NH_4NO_3, KNO_3, K_2SO_4; 5) особенности сорбционных свойств корневых систем развивающихся на почвах растений – обмен Са, Mg, К из почв на H^+, выделяемые растениями; 6) недостаток Са, Mg, К и т.д. в почвах и постепенное обеднение почв ими; 7) стекание по стволу и листьям (хвое) кислых продуктов; 8) загрязнение тяжелыми металлами, избыточное увлажнение почв и ряд других факторов деградации почв, приводящих к преимущественному развитию грибной микрофлоры и большему образованию кислых низкомолекулярных органических соединений.

Синергизм проявляется в усилении подзолообразования при развитии оподзоливания и временного анаэробиозиса. Антагонизм проявляется при одновременном развитии подзолообразования и дернового процесса.

Динамика развития процессов зависит от гранулометрического, минералогического, химического состава пород и почв, влажности, температуры, биопродуктивности угодий, биохимического состава опада, расположения почв по рельефу, формы склонов.

При этом процесс подзолообразования протекает локально во времени и в пространстве. Весной и осенью преобладает промывной тип водного режима, летом – часто выпотной. Растворы преимущественно движутся и в горизонтальном направлении от микрозон разного гранулометрического состава, увлажнения, температуры, гумусированности, уплотнения и т.д.

Кислые растворы, образовавшиеся при разложении растительных остатков, движутся вниз по профилю, и при этом растворы из A_o действуют на A_1, A_2, B и т.д. Одновременно на нижележащие горизонты влияют все растворы вышележащих слоев, а при выпотном типе водного режима (летом и зимой при очень низких температурах) – наоборот, т.е. проявляется последовательное влияние друг на друга.

Последовательно изменяются и свойства почв: pH, микробиологическая активность, Eh, содержание водорастворимых Fe, Mn, Al, содержание NO_3, водорастворимых фосфатов. При этом проявляется последовательная корреляция, прямые и обратные связи, развитие процессов происходит при определенных пороговых значениях воздействующих на почву внешних факторов (фракталов), зависит от скорости и продолжительности воздействия. Так, например, в окультуренных почвах северной и средней (в меньшей степени) южной тайги увеличено содержание гумуса. Однако это приводит к росту микробиологической активности и при временном переувлажнении к увеличению мощности оглеенного горизонта, но к большей глубине его распространения. Большее содержание гумуса при Сгк/Сфк < 0,7 приводит к увеличению количества мигрирующих вниз фульвокислот и низкомолекулярных кислот и к более интенсивному развитию подзолообразования, но на большей глубине.

Развитие подзолообразования определяется и информационно-энергетическими параметрами компонентов ландшафта. На вогнутых склонах этот процесс развит сильнее, его развитие отличается на склонах северной и южной экспозиции. Развитие процесса определяется условиями термодинамического равновесия почв с факторами почвообразования - уменьшением свободной энергии (-ΔG) и увеличением энтропии (+ΔS).

На кислотно-основное состояние почв большое влияние оказывает растительный покров, поскольку растения и их корневая система участвуют в массопереносе ионов и химических соединений в системе почва-растение, а продукты разложения растительных остатков могут существенным образом влиять на скорости и энергетику кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния такой системы. Если водный режим относится к промывному типу, то химические вещества с pH более 7, то происходит массоперенос из верхних горизонтов почв. В этом случае почва подкисляется, при непромывном – продукты разложения алюмосиликатов остаются в верхней части профиля, и почва нейтрализуется.

Развитие подзолообразования в почвах приводит к их подкислению и обеднению элементами питания, что сопровождается увеличением подвижности тяжелых металлов в почвах и миграцией их в грунтовые воды и воздушную среду. Уменьшение биопродуктивности угодий сопровождается снижением выделения кислорода, фитонцидов, экологической роли зеленых насаждений. Однако, несмотря на значительное количество работ по данной проблеме (Кауричев И.С., 1965; Пономарева В.В., 1964), требуют уточнения вопросы многопричинности развития элювиальных процессов.

1.3 Свойства, процессы, режимы кислотно-основного состояния почв

Кислотно-основное состояние почв оценивается по кислотно-основным свойствам, кислотно-основным процессам, протекающим в системе почва-растение, и кислотно-основным режимам – закономерным изменениям свойств и процессов во времени и в пространстве.

Агроклиматические условия региона и агрохимические показатели почвспособны влиять на кинетику и термодинамику роста и развития растений, активность микроорганизмов, массоперенос всех компонентов в данной открытой термодинамической системе, константы устойчивости или нестойкости веществ, константы реакций ионного обмена, газовый режим почв.

Как установлено предыдущими исследованиями, при повышении влажности почвы более вероятно поглощение твердой фазой многозарядных катионов, а среди равнозарядных – катионов с меньшей энергией гидратации. В связи с этим, при увеличении влажности почв и при орошении более вероятен обмен H, Na, K на Ca и менее вероятен обмен магния на кальций. Это подтверждается и литературными данными. Толпештой И.П. (1992) показано, что увлажнение почв и орошение приводит к снижению селективности солончаковых солонцов и темноцветных почв к натрию в реакциях катионного обмена Na-Ca, к снижению селективности почв к магнию, по сравнению с кальцием. При возрастании температуры почвы, которое сегодня происходит, увеличиваются скорости всех реакций, но при этом можно отметить, что в регионах с избыточным увлажнением или при орошении наблюдается увеличение концентраций многовалентных ионов в ППК, а также накопление катионов, у которых выше энергия гидратации (Савич В.И., 2012, 2013). Основываясь на приведенных положениях, можно ожидать при повышении температуры более легкий обмен Na^+, H^+, K^+, на Ca^{2+}, но более трудный Mg^{2+} на Ca^{2+}.

Изменение активности натрия в почвенном растворе с увлажнением отмечается Крупским Н.К. (1968). Автором установлено, что уменьшение влажности почвы вызывает уменьшение активности натрия в почве. Это соответствует приведенным теоретическим представлениям о поглощении одно- и двухвалентных ионов с изменением влажности, а также объясняется гидролизом соединений натрия и обменом натрия из ППК на H^+ из воды (Юдина Л.П., 1977).

Изменение активности H^+ в почвенном растворе отмечается Крупским Н.К. (1969). Автором установлено, что с увеличением разбавления pH почвы

возрастает, т.е. активность H^+ уменьшается. С одной стороны, это обусловлено большим растворением соединений Ca, Fe, Al, Mg, Na, K, Mn и переходом этих катионов в раствор. С другой стороны, это можно объяснить большим поглощением при увеличении влажности H^+ по сравнению с Fe, Al, Ca, Mg. Действительно, по данным указанного автора, изменение активности H^+ в зависимости от степени разбавления выше в кислых почвах и ниже в солонцах.

Филэп (1989) указывает, что адсорбция Na, K по сравнению с Ca, Mg возрастала с увеличением ионной силы раствора. Обмен натрия на кальций был выше при 50^0C, чем при 25^0C, что соответствует преимущественному поглощению при повышении температуры ионов с большей энергией гидратации. По данным Лешуковой Н.В. (1973), при увеличении влажности было более предпочтительно поглощение кальция, по сравнению с натрием и кальция, по сравнению с магнием.

Содержание водорастворимых и подвижных соединений Ca, Mg, K, Fe, Mn изменяется по профилю почв и в пространстве, как в пределах катены, поля на разном расстоянии от корневых систем растений и по микрозонам. Это приводит и к изменению pH почв во времени и в пространстве.

Значительное влияние на кислотно-основное состояние почв оказывает содержание в них CO_2. По данным Макарова В.И. (1998), увеличение содержания CO_2 в почвах приводит к подкислению почв по показателям pH(KCl); pH(H_2O) и к подщелачиванию извлеченного почвенного раствора. Возрастание pH почвенного раствора наблюдается в условиях, когда происходит гидролиз карбонатов и гидрокарбонатов с образованием ионов OH^-, при этом смещение равновесия в ту или иную сторону может происходить из-за высокой концентрации диоксида углерода в почве, воздухе (Ларешин В.Г., Шуравилин А.В. 2008). Автор считает, что наиболее достоверным показателем кислотно-основного состояния почв является pH почвенной пасты.

По данным Коробовой Н.Л. (1996), фактор «год наблюдений» оказывал значительно большее влияние на pH(H_2O) и pH(KCl), чем фактор «изменение pH в течение вегетации».

Взаимодействие извести с почвой происходит с определенной скоростью, зависящей от состава мелиоранта, свойств почв, гидротермических условий. Как правило, это длительный процесс, а сдвиг pH от применения 1 тонны карбоната кальция для разных типов почв может быть от 0,17 до 0,5 ед. pH (Шильников И.А. и др., 2008).

В разных условиях эффективность применения различных доз извести зависит от многих факторов, поэтому исследования в этом направлении проводятся постоянно. Так максимальный эффект от известкования по данным Акановой Н.И. проявлялся на 3-й год после применения извести. С 4-го по 5-й год изменение pH было уровне 0,02-0,04 ед., а с 6-го по 7-й вновь возрастало до 0,05-0,06 ед. (Прудников А.Д., 2013).

С определенной скоростью происходит и растворение извести, что также определяет изменение кислотно-основного состояния почв во времени.

Платонов И.Г. (2000) показал, что в течение года после внесения Са в дерново-подзолистую почву 58-70% его закрепляется в обменной форме, что определяет изменение реакции среды; при этом «69,3-82,5% кальция находилось в местах его заделки; от 86,6 до 100% Са, вынесенного из зоны внесения, закреплялось в нижележащем 2-3 см слое» (Духанин Ю.А., 2005).

Кислотно-основное состояние почв характеризуется свойствами, процессами, режимами и моделями оптимального состояния для выполнения почвами заданных экологических функций. При этом режимы определяются изменением свойств и процессов во времени и в пространстве. Модели оптимального кислотно-основного состояния почв для оптимизации агроэкологических функций основаны на оценке и подборе для разных почвенно-агрохимических и агрометеорологических условий при достаточно приемлемом уровне выполнения других функций почв и экономической целесообразности создания почв с такими свойствами.

В то же время, идентификация форм кислотности и щелочности может быть углублена, что имеет и агрономический смысл. Например, среди форм кислотности можно выделить: 1) R-COOH; R-OH органических веществ с

разной величиной pK_a; 2) соли слабых оснований и сильных кислот X-Cl,F, X-NO_3, X-SO_4, X-COOH, где X = Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Cd, Pb; 3) соли слабых оснований и сильных кислот токсикантов F, Cl, Br, As, Cd, Pb, Hg, Cu, Ni, Zn; 4) частицы H и OH на гранях и сколах структурных отдельностей; 5) H, OH в межпакетных пространствах минералов; 6) гидроксиды $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и т.д., $Fe(OH)_2$ и т.д.; 7) положительно и отрицательно заряженные соединения; 8) ферменты и микроорганизмы.

В зависимости от форм кислотности и щелочности будут отличаться и методы их регулирования, и не всегда действенным и оптимальным будет внесение в почву Ca. Кислотность и щелочность могут являться и причиной, и следствием. Например, кислотность, вызванная молочнокислыми бактериями, есть следствие процесса их развития. В то же время, величина pH является причиной изменения подвижности поливалентных катионов в почве в связи с изменением их растворимости. Методы регулирования кислотности определяются ее причинами.

Как правило, определяют актуальную и потенциальную кислотность. Последняя подразделяется на обменную и гидролитическую. Состав десорбентов для определения этих форм кислотности, соотношение почва-раствор, время взаимодействия и градации показателей отличаются для отдельных почв, разного гранулометрического состава и степени гумусированности, в отдельных странах.

С нашей точки зрения, кислотно-основное состояние почв должно характеризоваться дополнительно фракционным составом кислотно-основных систем, депонирующей способностью почв к ним, суспензионным эффектом, кинетикой вытеснения H^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ из почв, буферности и буферной емкости почв к кислотно-основным компонентам.

1.4 Процессы, протекающие в кислых почвах

С кислотно-основным равновесием почв тесно связаны протекающие в них процессы миграции, аккумуляции, трансформации удобрений и

мелиорантов, ядохимикатов, биологически активных веществ, разлагающихся растительных остатков, поливных вод, атмосферных осадков.

В то же время, с кислотно-основным состоянием почв тесно связаны практически все почвообразовательные процессы: оглеение, оподзоливание, лессиваж, осолодение, осолонцевание, ферраллитизация, дерновый процесс, что рассмотрено в соответствующих разделах.

1.4.1 Кислотно-основные режимы в почвах

Кислотно-основные характеристики почв, уровень их величин, динамика и направленность изменения на разных типах почв, в разных регионах страны, в катене, в структуре почвенного покрова, в горизонтах почв, в геохимических барьерах, в парцелле, в гранях и слоях структурных отдельностей, в прикорневой зоне растений, на разном расстоянии от внесения удобрений, в зависимости от влажности, температуры, изменения различных полей во времени.

Для составления модели оптимального кислотно-основного состояния основных типов почв, коэффициенты в которой имеют динамический характер, но важны для получени высокй урожайности и качества сельскохозяйственной продукции определяются комплексом многих показателей. Модели оптимального кислотно-основного состояния почв будут отличаться для орошения и богарных условий. Они зависят от степени загрязнения почв, отличаются при использовании почв для разных хозяйственных целей.

В качестве оптимального значения, выбирают тот интервал pH, который близок к требованиям основных возделываемых культур в регионе и обеспечивает оптимальные свойства почв. Однако для разных почв этот интервал не может быть одинаков. Более правильно считать, что регулирование кислотно-основного равновесия в почве необходимо для оптимизации параметров, лимитирующих урожай.

В настоящее время в ряде рекомендаций оптимальные значения pH в почве определяются культурой, гранулометрическим составом почв,

гумусированностью почв. Например, оптимальная реакция на песчаных дерново-подзолистых почвах Литвы лежит в пределах pH(KCl) = 4,7-5,8, на супесчаных и легкосуглинистых – 5,0-5,7, среднесуглинистых – 5,0-6,5, тяжелосуглинистых и эродированных – 5,5-6,5, на торфяных – 3,6-4,9 (Стапутис Ю.С., 1975). Аналогичные данные имеются и для других регионов. В литеретуре имеются данные, что для поддержания оптимальных значений pH необходимы также определенные концентрации микроэлементов, включая бор, поливалентные металлы, а также определенный уровень фосфатного, калийного и азотного питания (Стебут И.А., 1951).

С нашей точки зрения, схема поиска оптимального значения pH среды для роста и развития сельскохозяйственных культур состоит в оценке параметров, определяющих оптимум, для факторов, в первую очередь лимитирующих урожай, в установлении пределов оптимумов по каждому параметру, в оценке ограничивающих факторов, обусловливающих скрытое отрицательное действие удобрений, в оценке оптимума с учетом взаимодействия всех свойств почв в системе почва-растение.

В качестве основных параметров свойств системы почва-растение, определяющих оптимум, следует выделить следующие.

1) Биологические особенности сельскохозяйственных культур (плотность ацидоидов и базоидов на корнях культур; константы обмена иона H^+ на катионы в корнях; влияние H^+ на процессы метаболизма; эффект протонирования лигандов – продуктов метаболизма; эффективные константы устойчивости комплексов поливалентных металлов с продуктами метаболизма с учетом pH среды; эффективные константы ионного обмена в процессах метаболизма с учетом pH среды).

2) Гранулометрический состав почв (на почвах более тяжелого гранулометрического состава можно ожидать более ярко выраженное отрицательное влияние повышенной кислотности на структуру, водно-физические свойства почв, появление токсичных концентраций Fe, Mn, Al; на почвах более легкого гранулометрического состава скорее проявляется

несбалансированность отношений Ca/Mg, Ca/K, более вероятно осаждение при нейтральной реакции среды поливалентных катионов.

3) Химический и минералогический состав почв определяет возможность появления скрытого отрицательного действия известкования.

4) Степень гумусированности и оторфованности почв определяет возможность появления при кислой и щелочной реакции среды значительных количеств водорастворимого органического вещества.

5) Наличие в почве определенных групп микроорганизмов определяет вероятность изменения в связи с условиями реакции среды нитрификации и денитрификации, сульфатредукции и железоредукции, трансформации органических соединений.

6) Гидротермические условия территории определяют возможности миграции Ca^{2+}, поступления в почву H^{+}, константы обмена Ca^{2+} и H^{+} на другие катионы, степень влияния ионов на корневую систему растений.

Оптимум pH не может быть одинаков при различной величине и сочетании указанных параметров. Оптимальные значения кислотно-основного равновесия в почве определяются: а) по величине почвенного показателя, лимитирующего урожай, и его оптимальному значению; б) по параметру кислотно-основного равновесия, обусловливающему оптимизацию; в) по оптимальному значению этого параметра кислотно-основного равновесия.

Помимо знания величины оптимума необходимо определение возможных лимитов. При их определении учитываются: а) условия, лимитирующие плодородие и урожай; б) параметры кислотно-основного равновесия, обусловливающие оптимизацию состояния системы почва – растение - окружающая среда. Для каждого из этих параметров подбирается максимальная и минимальная их величина, в пределах которой наблюдается удовлетворительное состояние рассматриваемой системы. Почва, растение и окружающая среда обладают определенными буферными свойствами, а вся система с учетом антропогенного воздействия стремится к

термодинамическому равновесию. Поэтому изменения свойств почв под воздействием мелиорантов обратимы.

Для каждого уровня интенсификации производства, типа севооборота, сочетания свойств почв существуют свои уровни оптимизации параметров кислотно-основного равновесия. Применение умеренных доз удобрений и мелиорантов, умеренное отчуждение элементов с урожаем существенно не изменяет величину этих уровней. Превышение величин параметров, выше уровня оптимизации, как правило, экономически не оправдано.

Для оценки кислотно-основных свойств почв определяют фракционный состав кислотно-основных систем: содержание H^+, OH^- в мг-экв/100г почв в разных интервалах pH или pKa.

Актуальную кислотность измеряют, определяя pH почвенных растворов, суспензий, паст. При ее оценке необходимо учитывать наличие суспензионного эффекта.

При наличии в почвах сильных кислотных компонентов (H^+ и Al^{3+}), которые нейтрализуют отрицательные заряды в ППК, необходимо оценивать обменную кислотность. Как пишет Воробьева Л.А., перманентные заряды возникают при изомерных замещениях в кристаллических решетках глинистых минералов, ионы H^+ и Al^{3+} компенсируют эти заряды, но легко вытесняются из ППК даже при низких значениях pH.

Для определения обменной кислотности оспользуют солевые вытяжки, например, KCl, $BaCl_2$, NaCl и др.

Важным показателем служит гидролитическая кислотность, связаная с почвенными компонентами, которые проявляют свойства слабых кислот. Ее определяют при pH = 7,0; pH = 8,2-8,3, используя десорбенты - 1н растворы солей уксусной и муравьиной кислот, буферные растворы на основе р-нитрофенола, $BaCl_2$ + триэтаниламин. В России используют ацетат натрия (K^+ и NH_4^+ могут вызывать сжатие кристаллической решетки и уменьшение выхода ионов H^+ из ППК).

Величина pH, характеризующая реакцию почв, наиболее часто определяемый показатель химического состояния почв. Неоднократно отмечалось, что многие свойства почв могут быть выведены из pH (Dragne, 1976). Тем не менее, Каппен Г. (1929) и позже Caleman N. И Thomas G. (1967) указывали, что, хотя pH является очень полезным показателем, он еще недостаточно объяснен и должен рассматриваться как эмпирический.

На уровень pH могут влиять любые присутствующие в системе кислотные и основные компоненты в соответствии с их константами диссоциации и концентрации.

pH, формально оценивая активность H^+ (H_3O^+) и OH^- ионов, тем не менее, является интегральным показателем реакции почв, отражающим влияние большого набора компонентов и почвенных условий. Значение pH определяют, анализируя почвенные растворы, вытяжки, суспензию, пасты. Установлено, что при увеличении отношения почва : H_2O pH повышается. Увеличение pH при разбавлении используется, в качестве самостоятельных показателей свойств засоленных почв (Soil survey investigations for irrigation, 1979; Хитров, 1984).

В связи с тем, что с ростом разведения pH в подавляющем большинстве случаев увеличивается, как в кислых, так и в щелочных почвах, необходимо принимать во внимание, что по результатам измерения pH суспензий происходит недооценка степени кислотности и переоценка степени щелочности реальных почв.

Кроме изменения ионной силы, одной из наиболее общих причин изменения pH при разбавлении почв водой является нарушение карбонатных и карбонатно-кальциевых равновесий, связанное с изменением концентрации CO_2 в жидкой фазе исследуемой системы по сравнению с естественным почвенным раствором.

Гринченко Т.А. с соавторами (1979) показали перспективность оценки кислотно-основного состояния почв по известковому потенциалу (pH – 0,5pCa), калийному (pH – pK); (pK – 0,5pCa). На подзолисто-желтоземно-глеевых почвах

Колхидской низменности под лесом, под плантациями мандарина и чая величины pH – 0,5pCa были соответственно равны в верхнем слое – 3,9; 3,8 и 0,5; pK – 0,5pCa – 2,3; 2,0 и 0,2; pH – pK соответственно 1,6; 1,8 и 0,3.

Особенности кислотно-основного состояния почв определяются обусловленностью pH органическими и неорганическими соединениями, ароматическими и алифатическими группировками гумусовых кислот, на гранях и на сколах минералов и структурных отдельностей, поглощенных экстра- и интрамицеллярно. С агрономической точки зрения, важно знание значений pK_a, эффектов протонирования и гидратообразования комплексов, присутствующих в почве, емкости кислых групп в разных интервалах pH, буферности, буферной емкости, кинетики процессов, депонирующей способности почв к кислым и основным группировкам.

Повышенная кислотность почв приводит к ухудшению структуры почв, увеличению их плотности, уменьшению водо- и воздухопроницаемости, уменьшению содержания в почве гумуса и ухудшению его состава, нарушению баланса и проявлению процессов деградации, к уменьшению емкости поглощения катионов и увеличению емкости поглощения почвой анионов, к появлению в почве токсичных концентраций железа, алюминия, марганца, тяжелых металлов, к уменьшению азотфиксации и ухудшению азотного режима почв (в связи с уменьшением содержания гумуса, ухудшением микробиологического состояния почв, токсичным действием повышенных концентраций алюминия, марганца), к ухудшению фосфатного состояния почв (в связи с увеличением доли трудно-растворимых фосфатов железа и алюминия и увеличением фосфат-фиксирующей способности почв), к ухудшению калийного состояния почв, в связи с конкуренцией за поступление в растения K^+ и H^+, в связи с блокировкой калия в межпакетном пространстве минералов Al^{3+} и водорастворимым органическим веществом. При кислой реакции среды в неблагоприятную сторону изменяется отношение Ca/H, Mg/H и т.д., константы обмена катионов элементов питания и H^+ на корнях растений.

Таким образом, следует выделить многофакторность отрицательного влияния повышенной кислотности на систему почва-растение. Очевидно, что для конкретных почв большее или меньшее влияние будут иметь и определенные перечисленные факторы деградации системы.

Негативное влияние на агрофитоценоз повышенной кислотности обусловлено ионами H^+ и свойствами почв, возникающими при их подкислении. При этом действие на систему кислотности и факторов, с ней взаимосвязанных, обусловлено фактором емкости: количеством в подвижной форме H^+, Pb^{2+}, Al^{3+} и т.д. фактором интенсивности pH, pPb и т.д., фактором кинетики – скоростью перехода H^+, Pb^{2+}, Al^{3+} из почвы в раствор. На величину кислотности почв оказывают существенное влияние константы диссоциации функциональных групп pK_a. Например, для функциональных групп карбоновых кислот (R-COOH) величина pK_a = 2-4; для групп R-OH величина pK_a = 7-8; для фенольных группировок pK_a до 10. При этом при одной и той же величине pH в песке будет мало ионов H^+, а в глине намного больше.

Как известно, общее количество ионов водорода в почве определяется, как гидролитическая кислотность в мг-экв/100 г. Этот показатель является фактором емкости. Однако для практических целей целесообразно знать количество мг-экв H^+ в почве, соответствующее разным интервалам pH и pK_a или фракционного состава соединений водорода в почве. Аналогичную по значимости для практики величину дает определение буферной емкости почв в кислотно-щелочном интервале. Для практических целей также целесообразно знать величины ΔpH/ 1 т $CaCO_3$ (в разных интервалах pH); $\Delta pH/\Delta t^0$; $\Delta pH/\Delta W$ и т.д., т.е. зависимость изменения pH от внешних факторов и антропогенного воздействия.

В то же время, при подкислении песчаных почв образование в растворе избытка Fe, Mn, Al мало вероятно. Величина $\Delta Al/\Delta pH$ или в общем виде $\Delta X/\Delta pH$ мала. Для глинистых почв эта величина значительно выше и должна учитываться при оценке кислотно-основного состояния почв.

Для более углубленной характеристики кислотно-основных свойств почв определяют кинетику процессов подкисления и подщелачивания.

Все процессы протекают в почве с определенной скоростью, оцениваемой уравнениями внешнедиффузионной, внутридиффузионной и химической кинетики разных порядков. Это определяет изменение содержания в почвенных растворах с увеличением времени взаимодействия с десорбентом (в т.ч. с водой) величин pH, Eh, содержания водорастворимых Ca, Mg, K и других катионов, и анионов.

С увеличением времени взаимодействия растворов с почвой в реакцию вступают новые сорбционные места, изменяется селективность сорбционных мест ППК к отдельным ионам, что определяет доступность этих ионов растениям и их миграцию в водную среду. Однако для почв разного гранулометрического состава и определенной степени гумусированности характер рассматриваемых зависимостей отличается. Это относится и к горизонтам разной степени гумусированности, гидроморфности.

Кинетика вытеснения ионов из почв определяет и необходимое время взаимодействия почвы с десорбентом.

По литературным данным, в большей степени изучена динамика массопереноса различных ионов из почв, которая возрастает, если в почве увеличивается доля минералов с интрамицеллярным типом поглощения (монтмориллонита, вермикулита и т.д.), для почв более гумусированных. Однако детального изучения кинетики процессов изменения pH, Eh и содержания водорастворимых катионов не проводилось. Для оценки кислотно-основного состояния почв важно знание и о депонирующей способности почв к H^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Содержание катионов и анионов в почвенном растворе определяется формами оксидов, качественным и количественным составом неорганических и органических солей, наличием различных форм органического вещества в почвах, которые зависят от выращиваемых сельскохозяйственных культур, физико-химических характеристик химических веществ, константами

скоростей химических реакций при трансформации веществ, массопереносе компонентов в почве.

1.4.2 Депонирующая способность почв к H^+ катионам, определяющим кислотно-основное равновесие почв

Переход ионов из твёрдой фазы почв в водные растворы и разные пос сотаву десорбенты определяется эффективными произведениями растворимости имеющихся осадков, эффективными константами ионного обмена и эффективными константами нестойкости имеющихся в почве комплексов.

Это интенсивные параметры, характеризующие состояние ионов в почвах, но не дающие точного ответа о количестве этих подвижных ионов в твёрдой фазе почв. При одном и том же содержании в вытяжке ионов водорода и ионов кальция в песке и глине, в почве более тяжёлого гранулометрического состава концентрация их в твёрдой фазе будет больше. Однократная вытяжка не даёт корректного ответа о состоянии любого иона в почве, в т.ч. ионов, определяющих кислотно-основное состояние почв. При оценке кислотно-основного состояния почв это приводит к неточности расчёта доз извести.

При применении последовательных десорбций элементов из почв, в каждой последовательной вытяжке, содержание элементов уменьшается, т.к. при этом растворяются более прочносвязанные с твёрдой фазой почвы ионы.

Такой метод получил название возобновляющей или депонирующей способности почв. Депонирующая способность почв отличается для фракций ионов различной прочности связей и зависит от продолжительности взаимодействия почв с растворами десорбентов. Депонирующую способность почв к Ca, Mg, Fe, Zn, Pb, K, при вытеснении их из твёрдой фазы проводят раствором 0,05н HCl (мг/л).

Катионы и анионы, находящиеся в почвах, могут быть связаны в комплексные соединения с положительным и отрицательным зарядом. Это

относится и к катионам H, Ca, Mg, K, Fe, Al, Mn и др., влияющим на кислотно-основное равновесие почв.

Инголь К. (1973) пишет, что реакционную способность соединений можно рассматривать не только по отношению к ионным частицам, но и частично к поляризованным атомам, на которых в момент реакции могут возникать эффективные положительные или отрицательные заряды, определяющие соответственно их электрофильность или нуклеофильность. Чаще органические молекулы обладают электронодонорными свойствами, минеральные молекулы – электроноакцепторными свойствами.

Качественная и количественная характеристика различных химических соединений, несущих заряды и определяющих массоперенос по горизонту или вглубь горизонта можно оценить комплексом методов химической автографии, электролиза, другими физико-химическими методами анализа. Некоторые результаты исследований представлены в ранее опубликованных нами работах и в т.ч. в монографии «Физико-химические основы плодородия почв» (Савич В.И., 2013).

Информацией обладает и величина суспензионного эффекта в почвах.

Суспензионный эффект определяется разностью pH в суспензии и в фильтрате почв. С нашей точки зрения, этот показатель является характеристическим для отдельных почв и должен учитываться при углубленной оценке кислотно-основного состояния почв.

При изменении кислотно-основного состояния почв за счет воздействия внешних факторов в почве протекают различные процессы, связанные друг с другом. При этом происходит последовательное изменение свойств почв и проявляются последовательные корреляции, возникают прямые и обратные связи. Изменение кислотно-основных свойств почв и, в частности, pH под влиянием поступления в почву продуктов, обладающих кислотными и основными свойствами, определяется буферной емкостью почв. Изменение кислотно-основных свойств почв под влиянием изменения влажности,

температуры, во времени и в пространстве определяется буферностью почв в кислотно-основном интервале.

Мерзлая Г.Е. с соавторами (2002) показала, что внесение навоза + NPK + известь в почву выщелоченного чернозема повысило pH за 7 лет (X) значительно больше, чем NPK без внесения $CaCO_3$ (соответственно $pH_{KCl} = 4,70 + 0,508X – 0,058X^2$; $R^2 = 0,99$ и $У = 4,67 + 0,027X – 0,016X^2$; $R^2 = 0,57$. Внесение в почву NPK + Ca также меньше повысило pH ($pH_{KCl} = 4,69 + 0,422X – 0,052X^2$, $R^2 = 0,99$), чем их внесение с навозом.

По данным Вислобоковой Л.Н. (2002), на типичном тяжелосуглинистом черноземе в Тамбовском НИИСХ pH_{KCl} = 5,5-5,3. Известкование почв позволило оптимизировать свойства почв.

Однако внесение минеральных удобрений и сельскохозяйственное использование почв далеко не всегда приводит к подкислению почв, несмотря на наличие промывного типа водного режима и развитие процессов элюирования. Так, Деминым В.А. (1985) на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах Московской области установлено, что внесение минеральных удобрений в нормах 124-194N, 72-124P, 137-212K (333-530 кг д.в.) на 1 га практически не изменило за 7 лет исходное содержание гумуса в почве, снизило величину pH на 0,7-0,9 ед. и увеличило содержание подвижных форм фосфора на 2-6 мг и калия – на 4-10 мг/100г почв. В то же время, внесение несколько меньших доз удобрений с бесподстилочным навозом 15-17,5 т на 1 га севооборотов привело к снижению pH всего на 0,2 ед.

По данным Ивойлова А.В. (2002), систематическое применение минеральных удобрений на выщелоченных черноземах Мордовии увеличивало кислотность почв (pH_{KCl} от 5,2 до 4,8-4,9; Нг – от 5,8-6,2 до 11,8-12,2 мг-экв/100г) при оптимуме pH_{KCl} = 5,4-5,6; в связи с отсутствием подвижных форм железа, марганца, алюминия дозы извести для полевых севооборотов рекомендуются 0,5-1,0 по ГК.

При внесении удобрений в почву происходит их массоперенос в горизонтальном и вертикальном направлениях. В очаге внесения по мере

растворения удобрений формируется зона их пространственного распространения, приближённая к сферической. Скорость массопереноса и диффузия питательных элементов определяются буферной способностью почвы по отношению к соответствующему соединению при условии достаточной влажности, обеспечивающей миграционные процессы. Ввиду неоднородности почвенной среды скорость и дальность распространения удобрений варьируют в зависимости от направления.

Миграционные процессы в вертикальном и горизонтальном направлениях имеют различный характер. При вертикальной миграции по почвенному профилю на перемещение элементов существенно влияют гравитационные силы и водопроницаемость почвы, определяющие объём воды, проходящей через профиль. Кроме того, в процессе сорбции участвуют геохимические барьеры различных почвенных горизонтов, которые характеризуются неоднородными сорбционными свойствами. В отличие от вертикальной миграции, горизонтальная миграция в меньшей степени обусловлена указанными факторами.

Для оценки трансформации свойств почвы под воздействием удобрений целесообразно применять комплекс взаимодополняющих методов. К ним относятся традиционные полевые и модельные эксперименты, анализ материалов агрохимических обследований, а также исследование буферных свойств почв.

1.5 Буферность почв к подкислению

Буферная способность почв по отношению к протонной нагрузке количественно может быть охарактеризована отношением H^+почв / H^+добавл, где H^+д — изменение количества добавленных к почве ионов водорода (в мг-экв/100 г почвы), а H^+почв — изменение количества поглощённых почвой ионов водорода. Ввиду наличия в почве разнообразных функциональных групп, проявляющих буферные свойства в различных диапазонах значений pH, более корректным является использование интегральной зависимости

БН = Нпочв / Ндобавл в пределах заданных интервалов H^+добавл или H^+почв.

Изменение содержания поглощённых ионов водорода в почве оказывает влияние на различные её свойства, которые могут быть описаны функциональной зависимостью $X=f(H^+)$, где X — определённое свойство почвы. В прикладных исследованиях перспективно применение частных зависимостей, отражающих соотношение изменения конкретного параметра к величине протонной нагрузки, например: pHпочв / H^+добавл , Alпочв / H^+добавл, Хпочв / H^+добавл. Здесь X обозначает функциональное свойство почвы, имеющее существенное практическое значение в конкретной ситуации.

Буферность почв в отношении воздействия кислотных осадков либо кислых соединений, поступающих в почву или образующихся в ней, определяется совокупностью показателей: буферностью к протонной нагрузке (Хпочв / Ндобавл), к восстановительным процессам (Хпочв / Redдобавл) и к воздействию лигандов, обладающих комплексообразующей способностью (X / Ккомп). При этом характер воздействия протонной нагрузки на почву обусловлен значением pH среды и количеством присутствующих продуктов кислого характера.

Сила действия на почву продуктов восстановления зависит от их концентрации и констант скоростей реакция восстановления. Точно также и для окислителей, действие которых зависит от концентрации и констант скоростей реакций окисления. Для комплексных соединений необходимо учитывать концентрации компонентов и константы нестойкости (или константы устойчивости) таких соединений. Как правило, при множественном воздействии на почву разных факторов наблюдается эффект синергизма.

Необходимо также учитывать, что высокая буферная способность почв и растительных остатков, которые трансформируются в почве, могут проходить с разными константами скоростей. Это позволяет учитывать медленные и быстрые реакции, их вклад и роль в почвообразовательных процессах. Как правило, обменные реакции с участием ионов и химических веществ,

образовавшихся при разложении растительных остатков, относят к быстрым реакциям, по сравнению с более медленными, которые происходят под действием микроорганизмов. Медленные буферные реакции обеспечивают величину буферной емкости (способности нейтрализовать кислоту до pH=3) до 700 ммоль/кг, тогда как быстрые буферные реакции обеспечивают буферность до 160 ммоль/кг (Natscher, Schwertmann, Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Буферная способность почв по отношению к ионам водорода существенно варьирует в зависимости от типа почвы и генетического горизонта. Согласно данным С. Е. Ивановой, запасы буферных компонентов, нейтрализующих кислотную нагрузку, в органогенных горизонтах составляют от 0,05 до 0,30 моль/м², тогда как в минеральных горизонтах этот показатель достигает от 1 до 7 моль/м². По результатам исследований B. W. Bache, буферная ёмкость карбонатных почв может достигать 1000 экв/м², в то время как для некарбонатных почв она варьирует от 10 экв/м² (песчаные почвы) до 100 экв/м² (торфяные почвы). В пересчёте на массу почвы, по данным V. Mantylahti, буферность составляет 80–340 мг-экв на 1 кг почвы.

Часто буферность выражают в мг-экв H^+ на 1 кг почвы, необходимых для сдвига значения pH на одну единицу. Согласно исследованиям C. Federer, эта величина может достигать 100 мг-экв/кг, при этом следует учитывать, что её значение существенно зависит от исходного интервала pH. D. Binkley предлагает оценивать буферность по динамике снижения способности почвы к нейтрализации кислот (1,3 кмоль/га в год), а также по скорости уменьшения содержания обменных оснований (2,2 кмоль/га в год).

Стабильность физико-химических показателей почв при увеличении или уменьшении концентрации катионов водорода закономерно возрастает при увеличении доли тонкодисперсных фракций в гранулометрическом составе, ёмкости катионного обмена, содержания органического вещества, суммы поглощённых оснований, а также при наличии карбонатов кальция и магния и некоторых других. Дополнительными факторами, повышающими буферность,

являются более высокие значения pH среды и повышенная буферная способность почвы в кислом интервале pH.

В то же время устойчивость к протонной нагрузке снижается при усилении признаков оподзоливания (увеличении мощности подзолистого горизонта и степени оподзоленности), при удлинении периодов временного анаэробиоза, при снижении pH растительного опада и возрастании в нём доли дубильных веществ, смол, органических кислот, их солей и других соединений. К снижению буферности также приводят увеличение массы опада, расположение участка на вогнутых склонах и в понижениях рельефа, преобладание промывного типа водного режима, усиление элювиальных процессов под определёнными типами насаждений, а также рост комплексообразующей способности мигрирующих кислых продуктов. Эти факторы особенно значимы в условиях прогрессирующей деградации почв и нарушения устойчивости компонентов биогеоценоза.

С нашей точки зрения, большое агроэкологическое значение имеет оценка взаимосвязей кислотно-основных и других свойств почв. Информационная оценка кислотно-основного состояния почв заключена в математических взаимосвязях между свойствами почв.

С нашей точки зрения, оптимум pH почв определяется взаимосвязями pH со свойствами почв, т.к. влияние pH на развитие сельскохозяйственных культур в большей степени обусловлено изменением в зависимости от pH физико-химических, агрохимических, физико-механических, водно-физических свойств почв и их микробиологической активности. Такие зависимости описываются уравнениями парной корреляции: $Y = f(X)$ и уравнениями множественной регрессии: $Y = k_1X_1 + k_2X_2 + k_3X_3$ и т.д., где k_1 - степень влияния X_i на Y. При этом уравнения правомочны в определенных интервалах X_i, и при изменении интервала одного X_i вес влияния других X_{i+n} на Y меняется. Применение такого вида уравнений необходимо для оценки оптимальных значений как кислотно-основного, так и окислительно-восстановительного состояния почв. Это позволяет устанавливать оптимумы pH для создания почв

с заданными свойствами для конкретных условий, но не позволяет интерпретировать влияние pH на свойства почв в широком интервале pH и X_i. Как правило, между X_i и X_{i+n} существуют взаимосвязи, проявляющиеся в эффектах синергизма и антагонизма, которые также учитываются в рассматриваемых уравнениях.

Таким образом, оптимальные значения параметров кислотно-основного состояния почв для выращивания сельскохозяйственных культур определяются оптимальными значениями pH для создания благоприятных значений факторов жизни растений, обусловленных почвой, оптимальными значениями кислотно-основного состояния для взаимодействия удобрений с почвой, оптимальными изменениями этих показателей во времени и в пространстве.

В то же время, рассматриваемые оптимумы определяют слабое развитие в почвах оподзаливания, оглеения, лессиважа, осолонцевания, осолодения и интенсивное развитие дернового процесса почвообразования. Очевидно, что влияние негативных процессов, возникающих при подкислении почв, на растения обусловлено временем их действия на растения (фазой развития растений) и продолжительностью воздействия. Оно зависит и от кратности включения токсикантов в процессы метаболизма, т.е. от скорости биохимических процессов в растениях.

Учитывая взаимосвязи pH и других свойств почв, дифференцируют степень обеспеченности почв биофильными элементами и загрязнения токсикантами от pH среды (Савич В.И., Булгаков Д.С., 2010). Данные взаимосвязи характеризуются, как информационная оценка кислотно-основного состояния почв (Гукалов В.В., Савич В.И., 2020).

Большое практическое значение имеет и энергетическая оценка кислотно-основного состояния почв (Седых В.А., 2013).

Кислотно-основное состояние почв изменяет физико-химические процессы, протекающие в почвах, влияет на трансформацию, миграцию и аккумуляцию вещества, энергии и информации, интенсивность протекания почвообразовательных процессов: подзолообразования, оглеения, дернового

процесса, засоления, осолонцевания и процессы деградации почв (эрозии, загрязнения тяжелыми металлами, радионуклидами, пестицидами и т.д.). В конечном итоге, происходит влияние на свободную энергию, энтальпию и энтропию органической и минеральной части почв, отдельных процессов. Отмечается влияние pH на растворимость осадков, константы ионного обмена, эффекты протонирования и гидратообразования комплексов, на фракционный состав соединений ионов в почвах, образование структуры, гумуса, на микробиологическую активность почв.

pH среды влияет на соотношение ацидоидов и базоидов в почвах. При подкислении среды происходит переход части ацидоидов в базоиды, и емкость поглощения почвами катионов существенно уменьшается (емкость поглощения катионов определяется по сорбции почвой $BaCl_2$ при pH = 8,2). От pH зависит миграция ионов в грунтовые воды и воздух, протонный барьер на корнях растений и поглощение растениями биофильных элементов и токсикантов.

Подробно энергетическая оценка плодородия рассмотрена в ранее опубликованных работах (Савич В.И., 2007).

Для сельхозтоваропроизводителей важнейшим показателем является урожай и качество сельскохозяйственных культур при разных дозах извести, что и определяется интегральной оценкой изменения энергетического состояния почв при изменении pH среды.

Применение известкования повышает урожай сельскохозяйственных культур и увеличивает доход от ведения сельскохозяйственного производства. Это иллюстрируют данные, приводимые в рекомендациях под редакцией Небольсина А.Н. и Сычева В.Г. (2000).

Однако, по данным ряда авторов, дозы извести, рассчитанные по гидролитической кислотности, недостаточны для оптимизации свойств кислых почв. Необходимо также учитывать экономические составляющие с учетом дозы извести, свойств почвы и сельскохозяйственной культуры. Известкование почв по обменной кислотности имеет в основном цель уменьшить подвижность

в почве токсичных элементов Al, Mn, Fe^{2+}. Однако при pH = 5,5 в почвах часто остается достаточно большое содержание обменного марганца. Это иллюстрируют данные Кирпичникова Н.А. с соавторами (2002), согласно которым при дозе $CaCO_3$ по 1,5 Нг – 3,0 Нг величина pH_{KCl} составляла соответственно 4,3 и 4,9; содержание P_2O_5 по Кирсанову 3,2 и 3,6 мг/100г, продуктивность зерновых единиц – 31,7 и 37,7 ц/га.

Однако данные Окоркова В.В. с соавторами (1997) показали, что повышение доз извести выше 1,5 Нг дает положительный эффект чаще только без применения удобрений. В то же время, в ряде случаев оптимальной являлась половинная доза извести, рассчитанной по гидролитической кислотности. По сравнению *с* половинной, применение полной дозы извести увеличивает урожай культур на 6-18%, что свидетельствует о снижении эффективности ее высоких доз.

Сочетание средней дозы минеральных удобрений с половинной дозой извести было наиболее эффективным. Окупаемость 1 кг д.в. туков достигает при этом уровня стран Западной Европы (7,5 кг зер. ед. в среднем по севообороту). Каждая тонна извести окупается за 14 лет 2,3 т зерновых ед. основной продукции.

Важное агроэкологическое значение имеет оценка взаимосвязей кислотно-основного состояния почв в системе почва-растение.

Кислотно-основное состояние почв влияет на состояние растений, избирательное поглощение ими элементов питания, на свойства почв. Это определяет и изменение свойств почв в прикорневой зоне, которое обусловлено выделением растениями органических кислот, разложением микроорганизмами в прикорневой зоне растительных остатков и выделением растениями различных компонентов. Для поглощения K, Ca, Mg, Fe, Mn и других катионов растения должны выделить в раствор в обмен на поглощаемые катионы ион H^+, что приводит к подкислению прикорневой зоны и отчетливо проявляется около корней ели, сосны. Однако не проявляется около корней дуба и ряда других древесных культур. Очевидно, что мы будем наблюдать

разные параметры изменения свойств почв в прикорневой зоне растений при наличии различных почв и растений.

Полученные данные показали существенные отличия свойств основной массы почв и прикорневой зоны растений. Исследования содержания Ca, Mg, Fe, Mn в лугово-черноземных почвах (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021) и в прикорневой зоне риса и сорняков показали, что рису требуется большее содержание Ca, чем сорнякам, он менее устойчив к избытку железа, марганца, алюминия.

Так, в растениях риса сортов «Лиман» и «Спальчик» содержание Ca, извлекаемого методом химической автографии на основе электролиза, составляло соответственно 43,8±2,2 и 25,4±1,8 мг/л, а в сорняках просянка и клубнекамыш соответственно 15,6±2,2 и 23,4±2,4 мг/л.

Соотношение катионов Ca/Fe в равновесном растворе смеси Кнопа после выращивания проростков растений риса сортов «Лиман» и «Спальчик» составляло соответственно 78 и 165, а для сорняков просянка и клубнекамыш – 222 и 720.

В почве и в прикорневой зоне растений риса содержание Ca было 71,0±10,4 мкг/см^2, в околокорневой зоне – 40,9±5,3.

Отношение Ca/Mg и Fe/Ca в почве и в прикорневой зоне риса составляло соответственно 47,3; 34,1 и 2,7; 7,1. Рассматриваемые отношения отличались у здоровых и угнетенных растений риса. Отношение (Ca+Mg):(Fe+Mn) в почве под здоровыми растениями риса было 3,1±0,3, под угнетенными – 0,5±0,1; в стеблях риса соответственно 1,3±0,1 и 0,5±0,1.

Кислотность почвы в прикорневой зоне выращиваемых сельскохозяйственных культур и в общей массе почвы различны. Например, показатель кислотности в прикорневой зоне и в остальной массе почвы составляло соответственно под пшеницей - 6,4 и 7,3; под майником – 5,5 и 6,4; под геранью – 5,8 и 7,0; под тысячелистником – 6,3 и 7,0; под щавелем – 5,7 и 7,0; под таволгой – 5,8 и 7,0. Однако некоторые растения повышали pH в прикорневой зоне. При этом, как правило, происходит изменение

концентраций несущих заряды комплексов Ca, Mg, Fe, K, что зависело, как от содержания подвижных форм элементов в этих почвах, так и от урожая культуры, т.е. от потребления этих элементов из почв.

Устойчивость системы почва-растение к кислотности в определенной степени определяется протонным барьером на корнях растений (диффузным двойным электрическим слоем в клетках корня). Толщина слоя и его плотность находятся в обратно пропорциональной зависимости от концентрации ионов в прилегающих областях. Чем больше валентность иона, тем более компактным становится диффузный двойной слой, и тем менее вероятен проход через него иона с аналогичным зарядом.

Приближающиеся к мембране катионы должны уплотнять протонный барьер, а анионы – разрыхлять. Протонный барьер на корнях уже на расстоянии препятствует подходу к плазмалемме катионов и способствует продвижению анионов (Котык А., 1980; Гордеев А.М., 1991). Гордеев А.М. (1991) предложил гипотезу о формирующемся в неблагоприятных условиях протонном барьере на плазмалемме эндодермальных клеток корня, ухудшением питания растений.

Это подтверждается и литературными данными. Как указывает Гудвин Т. (1986), в стрессовых условиях на наружной поверхности мембраны накапливаются ионы водорода, а внутри клеток – анионы. При этом протоны, обладая сильным электрическим полем, образуют на внешней стороне плазмалеммы объемный макроскопический заряд, который может создавать электрическое поле напряженностью порядка от нескольких единиц и сотен В/см (Фиалков Ю.А., 1978). При этом если на границе мембрана-раствор имеются фиксированные заряды, то внутри и снаружи мембраны должны существовать двойные диффузные слои (Котык К.А., 1980).

Усиление при неблагоприятных факторах среды протон-движущей силы отмечает Скулачев В.П. (1978). При этом Чирикова Т.Ф. (1988) отмечает, что с увеличением концентрации H^+ усиливается проницаемость мембран, снижается их устойчивость. При неблагоприятных факторах уменьшается избирательная проницаемость плазмалеммы, наступает предел устойчивости

клеток (Воробьев Л.Н., 1989), усиливается интенсивность АТФ зависимого мембранного H^+ насоса (Вахмистров Д.Б., 1976). Подкисление среды, окружающей корни, приводит к увеличению поглощения анионов, а подщелачивание – катионов (Сабинин Д.А., 1975; Колосов И.И., 1962).

Кислотно-основное состояние системы почва-растение влияет на состояние воздушной среды (Ларешин В.Г., Шуравилин А.В., 2008).

Концентрация газов в компонентах ландшафта — ключевой фактор, определяющий их состояние и эволюцию. По данной проблематике проведено большое количество экспериментов и накоплен обширный массив фундаментальных исследований. Вместе с тем в данных о содержании газов, и в частности диоксида углерода в почвенном воздухе, нередко выявляются существенные расхождения. Важно отметить: причина этих противоречий кроется не в ошибках методик как таковых, а в том, что разные авторы в своих работах фокусируются на измерении различных параметров состояния диоксида углерода в изучаемых объектах.

В связи с этим, анализ накопленных данных представляет несомненный теоретический и практический интерес. В качестве перспективных направлений исследований целесообразно выделить: оценку концентрации газов в объекте; определение депонирующей способности почв по отношению к CO_2; изучение кинетики перехода газов из почвы в воздушную среду; исследование параметров сорбции газов почвой.

Особого внимания заслуживают закономерности изменения содержания газов под влиянием внешних факторов (влажности, температуры, давления), свойств самой почвы, состояния растений, а также взаимодействия с другими газами — с учётом эффектов синергизма и антагонизма между независимыми переменными.

Следует учитывать, что результаты измерений концентрации газов варьируют в зависимости от ряда условий: точки отбора (с поверхности почвы, по горизонтам, в растениях, в водной или воздушной среде); временного режима (разовое определение или мониторинг в динамике);

продолжительности измерения; условий эксперимента (естественные или компостированные почвы, строго заданные температура и влажность, добавление или отсутствие питательных субстратов для микроорганизмов — например, при оценке субстрат-индуцированного дыхания, СИД). Единицы измерения также различаются: мг/см², мг/см³, а также показатели в пересчёте на единицу времени (в минуту, час, сутки).

При расчёте газового баланса почвы необходимо комплексно учитывать ряд процессов: сорбцию и десорбцию газов различными горизонтами, поглощение и выделение газов растениями, участие газов в химических реакциях, протекающих в почвенной матрице. При оценке связи газового баланса с биопродуктивностью угодий критически важно принимать во внимание степень оптимальности свойств почв и климатических факторов для растений, поскольку именно эти показатели в значительной степени определяют урожай и биопродуктивность.

При оценке газового состояния почв необходимо учитывать такой физико-химический параметр, как скорость диффузии газов. Например, коэффициент диффузии кислорода демонстрирует значительный разброс: от $7{,}6 \cdot 10^{-6}$ см²/с во влажных почвенных агрегатах до $7{,}6 \cdot 10^{-2}$ см²/с — в сухих. В среднем коэффициент диффузии кислорода в тканях растений предлагается принимать равным 0,7 см²/сут, а в песчаной почве — $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ см²/сут. Для нормального роста и развития растений, по данным ряда авторов, скорость диффузии кислорода должна находиться в определённых пределах (например, $20–33 \cdot 10^{-8}$ г/см² в минуту). При этом установлено, что скорость диффузии кислорода, равная $15 \cdot 10^{-8}$ г·см$^{-3}$ в минуту, соответствует аэробным условиям, а значения ниже $5 \cdot 10^{-8}$ г·см$^{-3}$ в минуту — анаэробным (Ларешин В.Г., Шуравилин А.В., 2008).

Кислотно-основное состояние почв в значительной степени определяет интенсивность миграции биофильных элементов и токсикантов в грунтовые и поверхностные воды.

Миграция катионов и анионов из почв в грунтовые воды существенно влияет на кислотно-основное равновесие почв, баланс биогенных химических элементов в почвах. Уровень массопереноса определяют физико-химические и физико-механические параметры почв, водный режим, дозы применения удобрений. Резкое изменение массопереноса будет на почвах более легкого гранулометрического состава и промывном типе водного режима, и с увеличением доз вносимых удобрений.

Газы, поступающие в атмосферу из почв, могут существенно изменить и состав атмосферных осадков, что, в свою очередь, приводит к изменению свойств почв. Наибольшее внимание в исследованиях уделяется образованию кислых осадков и связанных с их выпадением нарушениями экологического равновесия в системе. Около 44-60% катионов в кислых осадках приходятся на ион H^+, а в составе анионов 60-70% приходится на сульфаты, 20-30% - на нитраты и 10-20% - на ионы хлора (Glass, 1979).

Реакции окисления происходят в воздухе в газовой, жидкой фазе и на поверхности пылеватых частиц. Атмосфера обладает сильными окислительными свойствами и способствует протеканию следующих реакций:

$SO_2 + O_2 = SO_3 + O$; $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$;

$NO + O_3 = NO_2 + O_2$; $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$

Наибольший вклад в образование кислых осадков, обусловленный свойствами почвы, очевидно, вносится соединениями азота и CO_2. При атмосферном давлении $CO_2 = 10^{-3}$ мм рт. ст., t° = 25°C значение pH атмосферных осадков равно 5,6. Дисбаланс азотного цикла с выделением NO_3 может достигать 4 кмоль на 1 га $\cdot$год$^{-1}$ (Van Miegroet, Cole, 1984). В то же время, ряд авторов подчеркивает, что аммонийный азот атмосферных осадков составляет 60-80% от их общего содержания и способствует подщелачиванию почв (Бобрицкая, 1962). Образовавшаяся в атмосфере серная кислота может частично или полностью нейтрализоваться содержащимся в атмосфере аммиаком.

Подкисление атмосферных осадков может быть очень значительным. Были случаи осадков с pH = 2,0 (Hutehinson, Whytby, 1977). Такие осадки, естественно, вызывают как повреждение растений, так и снижение плодородия почв, оказывают отрицательное влияние на биоту в водоемах. Видимое повреждение растений наблюдается при pH атмосферных осадков 2,0-3,6; нарушение роста при pH = 3,5-4,0. В то же время, проходя через растительный покров, сами осадки могут существенно изменяться. Так осадки, имевшие pH = 4,6, проходя через крону ели, имели ту же величину кислотности, а, проходя через крону осины и березы, имели pH = 5,2 (Stottrrmyer, Hanson, 1989).

Возможные экологические нарушения в системе почва – растение - грунтовые воды, происходящие под влиянием кислых осадков, в значительной степени обусловлены буферными свойствами почв (Филеп, Редли, 1989).

Выделяют следующие буферные системы почв, противодействующие подкислению: 1) $CaCO_3+H^+\leftrightarrow Ca^{2+}+HCO_3^-$; 2) $HCO_3^-+H^+\leftrightarrow CO_2+H_2O$; 3а) $COOH\leftrightarrow COO^-+H^+$; 3б) $OH=O^-=H^+$; 3в) $NH_2+H^+\leftrightarrow NH_3^+$; 4а) $AlOH\leftrightarrow AlO^-+H^+$; 4б) $AlOH+H^+\leftrightarrow AlOH_2^+$; 4в) $SiOH+H^+\leftrightarrow SiOH_2^+$; 5а) $OH^-\leftrightarrow O^-+H^+$; 5б) $OH^-+H^+\leftrightarrow OH_2^+$; 6) гидрокомплексы и полимеры Al; 7) органические комплексы Al; 8) $-Al/OH/_3°\leftrightarrow Al/OH/_4^-\leftrightarrow Al/OH/_5^{2-}$; 9) перманентные заряды; 10) разрушение, образование силикатов.

Matzner, Ulrich (1981) выделяются карбонатный, силикатный, обменный, алюминиевый, железистый буферные ряды по отношению к кислым осадкам. Буферность обусловлена карбонатом кальция $CaCO_3$, замещением щелочных и щелочноземельных катионов в кристаллических решётках минералов на ионы водорода, вытеснением Ca и Mg из ППК, замещением водородом катионов на сколах кристаллов. При pH менее 4,2 буферная ёмкость обусловлена освобождением алюминия из глинистых силикатов. При pH менее 3 буферная емкость, в основном, обусловлена растворением гидроксидов железа. Гидроксикомплексы Al ответственны за буферную способность почв к кислотным остаткам при pH < 4,0 (Frenkel, Suarez, 1977).

Подкисление почв за счёт диссоциации H_2CO_3 измеряется величинами 7-13 кмоль протонов на 1 га в год для карбонатных почв (De Vries, Breeuwsma, 1986); 1-4 кмоль - для некарбонатных почв с pH > 5 (Gronan te. al, 1978); 0,1-0,7 кмоль/га в год - для кислых подзолистых почв (Ulrich, Matzer, 1983). По данным Harti Kainen (1985), способность почв нейтрализовать кислоту при pH = 3,8 находится в пределах 58-68,8 мг-экв/кг и уменьшается с уменьшением исходной почвенной кислотности.

За счет поставки серы и азота в почву кислые осадки в ряде случаев увеличивают урожай сельскохозяйственных культур. Эффект зависит от суммарного влияния подкисления почв, увеличения подвижности Fe, Mn, Al, ухудшения структуры и увеличения содержания элементов питания S, N. Однако дозы SO_4 - 250 кг/га в год оказывают сильное деградирующее действие на почвы.

Таким образом, изменение окислительно-восстановительного состояния почв оказывает существенное влияние на экологическую ситуацию не только за счёт изменения самих свойств почв, мигрирующих в грунтовые воды продуктов, но и за счёт изменения состава воздушных мигрантов, а также за счёт трансформации напочвенного покрова.

Подробно рассмотрение миграции элементов в системе почва-растение изложено в монографии Шильникова И.А. с соавторами (2012). Авторы отмечают зависимость миграции от гранулометрического состава почв, степени их окультуренности, типа почв, доз применения удобрений, кислотности среды, мероприятий по известкованию, очередности сельскохозяйственных культур в севообороте.

Согласно обобщению авторов, концентрация катионов и анионов лизиметрических растворов увеличивается с повышением степени окультуренности, гумусированности, насыщенности почв основаниями. В инфильтрационных водах из почв преобладают Ca, Mg. В инфильтрационных водах концентрация катионов уменьшается в ряду «$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+} > K^{+}$ и анионов - $SO_4^{2-} > NO_3^{-} > Cl^{-} > HCO_3^{-}$. При этом концентрация веществ в водах

изменялась в сезонной динамике Ca от 10 до 1000 мг/л, Mg - от 3 до 120 мг/л» (Подволоцкая Г.Б., 2019) при внесении минеральных удобрений и извести в избыточных количествах. Согласно интерпретации литературных данных, концентрация Cl при внесении KCl увеличилась в водах из суглинистых почв в 3 раза, из супесчаных - в 6 раз.

Кальций в значительной степени выносится из почв инфильтрационными водами. Так, по данным Шатилова И.С. и Замараева А.Г., с верховодкой на слабоокультуренных дерново-подзолистых почвах выносилось в среднем по севообороту (кг $\cdot га^{-1}$) Ca – 31,8, Mg – 19,2, а на хорошо окультуренных Ca – 46,9, Mg – 29,1 кг $\cdot га^{-1}$.

По данным Парамоновой Т.А. (1994), подкроновые осадки содержат по сравнению с атмосферными в 2-30 раз больше K, Mg, Ca, NH_4, их общая минерализация увеличивается на 10-30 мг$\cdot л^{-1}$; pH понижается на 0,2-0,6 pH единиц. Согласно натурным наблюдениям, из корнеобитаемой зоны подзолов выносилось не более 8-13% сульфатов и нитратов, поступающих с дождями.

На баланс Ca влияет вынос его культурами и внесение его с удобрениями. Излишек осадков сверх нормы на 100 мм обусловливает повышение дозы CaO на 20-30 кг $\cdot га^{-1}$ при поддерживающем известковании и, по крайней мере, удвоение дозы при известковании с целью коренного улучшения почвы. (Поддерживающее известкование - дозы 10-20 ц $\cdot га^{-1}$ $CaCO_3$ каждые 3-4 года).

Закономерное изменение кислотно-основных свойств и процессов почв во времени и в пространстве характеризует кислотно-основные режимы почв. Кислотно-основные режимы почв тесно взаимосвязаны с водным, тепловым, фосфатным, калийным, азотным, окислительно-восстановительным режимами почв. Так, при оглеении и промывном типе водного режима почва подкисляется, при непромывном – подщелачивается.

1.6 Прогноз изменения свойств почв при изменении pH

Кислотно-основное состояние почв обусловлено протекающими в почвах почвообразовательными процессами. Подкисление почв происходит при

развитии подзолообразования и осолодения, при промывном типе водного режима и развитии оглеения. Нейтрализация pH связана с развитием дернового процесса почвообразования. Подщелачивание почв возникает при развитии осолонцевания.

В зависимости от сочетания свойств почв и факторов почвообразования эти процессы протекают с различной скоростью и интенсивностью, которые с агрономической точки зрения необходимо регулировать. При этом наблюдается локальное изменение процессов во времени и в пространстве. Так, в период дождей в таежно-лесной зоне преобладают нисходящие потоки вод и развитие подзолообразования, а летом при высоких температурах значительна роль восходящих потоков и развитие дернового процесса. Это приводит весной и осенью к подкислению почв, а летом – к аккумуляции в верхнем слое К, Са, Mg, нейтрализации почв и повышению pH.

Кислотно-основное состояние почв тесно взаимосвязано с развитием оглеения, дернового процесса почвообразования, подзолообразования.

С теоретической точки зрения, взаимодействие извести с почвами разной степени гидроморфности имеет свою специфику. Особенности известкования оглеенных почв определяются 3 факторами: 1) особенностью состава поглощенных катионов; 2) изменением констант ионного обмена катионов H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, на Ca^{2+}; 3) изменением растворимости $CaCO_3$. При прочих равных условиях с увеличением гидроморфности почв увеличивается доля в ППК Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, и может несколько снижаться доля H^+. В связи с этим в оглеенных почвах в большей степени, чем в неоглеенных ионный обмен Са из раствора осуществляется на Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, NH_4^+ из ППК.

Направление и величина изменения зависит от преобладания следующих процессов. Повышение в ППК доли 3-валентных катионов по сравнению с Ca^{2+} вызывает, в связи с индуктивным эффектом, уменьшение плотности заряда ацидоидов ППК. В то же время, относительно повышенная доля Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} в ППК, по сравнению с H^+, в связи с индуктивным эффектом вызывает увеличение плотности заряда ацидоидов почвы. К аналогичному эффекту

приводит и понижение Eh среды. Повышенное количество водорастворимого органического вещества блокирует положительно заряженные реакционные центры. Увеличение доли низкомолекулярных фракций специфического органического вещества приводит к увеличению плотности заряда ацидоидов, карбоксильные группы органического вещества чаще обладают более сильным полем ацидоида, чем функциональные группы вторичных минералов. Если из названных изменений при оглеении преобладает усиление плотности заряда ацидоидов в ППК, то обмен H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} на Ca^{2+} осуществляется труднее. При длительном оглеении, видимо, преобладает такая зависимость, т.к. повышение плотности заряда ацидоидов сопровождается меньшей диссоциацией H^+, подщелачиванием среды, что характерно для оглеенных почв при непромывном режиме. Меняется и растворимость $CaCO_3$. В оглеенных почвах увеличивается содержание CO_2 в почвенном растворе и в почвенном воздухе, увеличивается содержание водорастворимого органического вещества, более низкомолекулярных фракций органических соединений. Наличие подобных процессов приводит к большей растворимости $CaCO_3$.

При образовании комплексных соединений Ca с водорастворимым органическим веществом обмен Ca^{2+} из этих соединений на Fe^{n+}, Al^{3+}, Mn^{n+} осуществляется легче, чем на Ca^{2+} в ионной форме, т.к. устойчивость органо-минеральных комплексов с Fe^{n+}, Al^{3+}, Mn^{n+} выше, чем устойчивость комплексов водорастворимых органических лигандов с кальцием.

Все вышеизложенное определяет и возможность увеличения эффективности известкования почв. Для этого необходимо повысить растворимость извести и изменить в благоприятную сторону константы обмена Ca извести на H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} из ППК.

Растворимость извести можно повысить путем повышения ионной силы раствора (внесение извести совместно с другими минеральными удобрениями), увеличения кислотности в зоне взаимодействия (внесения физиологически кислых удобрений KCl, K_2SO_4, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$), увеличения количества CO_2 в почвенном растворе (внесение органических (Савич В.И. и др. 2006),

бактериальных и минеральных удобрений и проведение всех мероприятий, направленных на повышение биологической активности почв), за счет применения комплексонов, образующих комплексные водорастворимые соединения с Ca^{2+}, увеличения влажности почв.

Изменение в благоприятную сторону константы обмена кальция из извести на Mn^{2+}, Fe^{2+}, H^{+}, Al^{3+} из ППК может быть достигнуто следующими способами: 1) при обмене H^{+}- ППК на Ca^{2+} при повышении температуры, обмене $2H^{+}$- ППК на Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}- ППК на Ca^{2+} и понижении температуры, 2) при обмене H^{+}- ППК на Ca^{2+} и $2H^{+}$-ППК на Ca^{2+} и повышении влажности, при обмене Al^{3+}- ППК на Ca^{2+} и понижении влажности, 3) при обмене H^{+}- ППК на Ca^{2+}, $2H^{+}$- ППК на Ca^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}- ППК на Ca^{2+} и повышении Eh среды, 4) при обмене H^{+}- ППК на Ca^{2+}, $2H^{+}$- ППК на Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}- ППК на Ca и наличии в растворе лигандов, образующих с Mn^{2+}, Fe^{2+}, H^{+}, Al^{3+} более устойчивые комплексы, чем с Ca^{2+}.

Так как подкисление среды вызывает уменьшение плотности заряда ацидоида и более селективное поглощение катионов с меньшей плотностью заряда, то обмен H^{+}- ППК, $2H^{+}$- ППК, Al^{3+}- ППК на Ca^{2+} при подкислении среды (в определенных пределах) более вероятен. Для увеличения эффективности известкования наиболее целесообразно вносить $CaCO_3$ в период временного избыточного увлажнения, Ca^{2+} с поливной водой, Ca^{2+} в виде органо-минеральных комплексов, $CaCO_3$ с минеральными удобрениями, повышающими ионную силу раствора в зоне реакции.

Полученные результаты подтверждают высказанные теоретические положения. В опытах повысилась растворимость извести при увеличении ионной силы раствора, наличии комплексонов и подкислении среды. Ион кальция более энергично входит в ППК при увеличении влажности почвы, наличии комплексонов на Ca.

1.7 Оптимальные значения кислотно-основного состояния почв

Оптимальные значения параметров кислотно-основного равновесия в почве можно оценить: а) по величине почвенного показателя, лимитирующего урожай, и его оптимальному значению; б) по параметру кислотно-основного равновесия, обусловливающего оптимизацию; в) по оптимальному значению этого параметра кислотно-основного равновесия.

Помимо знания величины оптимума, необходимо определение возможных лимитов. При их определении учитываются: а) условия, лимитирующие плодородие и урожай; б) параметры кислотно-основного равновесия, обусловливающие оптимизацию состояния системы почва – растение -окружающая среда. Для каждого из этих параметров подбирается максимальная и минимальная их величина, в пределах которой наблюдается удовлетворительное состояние рассматриваемой системы. Почва, растение и окружающая среда обладают определенными буферными свойствами, а вся система, с учетом антропогенного воздействия, стремится к термодинамическому равновесию. Поэтому изменения свойств почв под воздействием мелиорантов обратимы.

Для каждого уровня интенсификации производства, типа севооборота, сочетания свойств почв существуют свои уровни стабилизации параметров кислотно-основного равновесия. Применение умеренных доз удобрений и мелиорантов, умеренное отчуждение элементов с урожаем существенно не изменяют величину этих уровней. Поднятие величин параметров выше уровня стабильного, как правило, экономически не оправданно. В качестве оптимального значения выбирают тот интервал pH, который близок к требованиям возделываемых культур в регионе и обеспечивает оптимальные свойства почв. Однако для разных почв этот интервал не может быть одинаков. Более правильно считать, что оптимизация кислотно-основного равновесия в почве необходима для параметров, лимитирующих урожай. В настоящее время в ряде рекомендаций оптимальные значения pH в почве определяются

выращиваемой сельскохозяйственной культурой, гранулометрическим составом, гумусированностью почв. При этом кислотно-основное состояние почв является важнейшим фактором, определяющим их генезис, плодородие и урожай сельскохозяйственных культур.

В таежно-лесной зоне за счет поступления в почву кислых органических продуктов разложения растительного опада и промывного водного режима происходит постоянное подкисление почв. Этот процесс усиливается при протекании в почвах временного избыточного увлажнения и анаэробиозиса, при развитии почв на породах, не содержащих карбонаты и с малой суммой обменных оснований. Подкисление почв создает неблагоприятные для растений условия почвенной среды, что требует известкования.

Так как указанные процессы протекают постоянно, то требуются периодические повторения известкования почв, с целью предотвращения их подкисления. При этом доза извести увеличивается пропорционально степени загрязнения почв тяжелыми металлами для осаждения их в виде гидроокисей и для нейтрализации кислотности, обусловленной применением физиологически кислых удобрений типа $(NH_4)_2SO_4$. Такова общепринятая трактовка влияния кислотно-основного состояния почв на биопродуктивность угодий.

Оптимизация кислотно-основного состояния почв происходит для различных по гранулометрическому составу почв по-разному. Кулаковская Т.Н. с соавт. (1980), Духанин Ю.А. (2005) отмечали, что дерново-подзолистые почвы Белоруссии имеют следующие оптимальные значения pH_{KCl}: суглинистые - 6,5-6,7; супесчаные - 6,0-6,2; песчаные - 5,6-5,8; торфяно-болотные почвы – 5,2-5,6.

Оптимальная реакция на песчаных дерново-подзолистых почвах Литвы лежит в интервалах pH_{KCl} = 4,7-5,8; на супесчаных и легкосуглинистых - 5,0-5,7; среднесуглинистых - 5,0-6,5; тяжелосуглинистых и эродированных - 5,5-6,5; на торфяных - 3,8-4,9 (Ю.С. Стапутис, 1975)

По данным Стапутиса Ю.С. (1975), наибольший урожай сельскохозяйственных культур на дерново-подзолистых почвах получен на

супесчаных почвах при содержании обменных Ca – 70-80 мг/100 г; на суглинистых - 100-150 мг ·100г$^{-1}$; а тяжелосуглинистых и лесных – 120-200 мг/100 г; на торфяных – 580-740 мг ·100г$^{-1}$. Устранение избытка извести достигалось внесением марганца и меди.

Оптимум pH зависит от культуры и гранулометрического состава почв. Так, для ячменя на супесчаной почве оптимум pH находился в интервале 5,0-5,1; на легкосуглинистой - 4,9-5,7; на среднесуглинистой - 5,2-6,8; на торфяной - 3,8-4,5.

Оптимальный интервал pH для клевера красного составлял на супесчаной почве 5,0-6,3; на легкосуглинистой - 4,8-5,4; на среднесуглинистой – 4,9-6,1; на тяжелосуглинистой - 6,0-6,4; на торфяной - 4,9-5,5. Оптимальный интервал pH для яровой пшеницы составлял соответственно гранулометрическому составу: на тяжелосуглинистых – 5,2-5,3; на торфяных 3,9-4,4.

На почвах более тяжелого гранулометрического состава можно ожидать более ярко выраженное отрицательное влияние повышенной кислотности на структуру, водно-физические свойства почв, появление токсичных концентраций Fe, Mn, Al.

На почвах более легкого гранулометрического состава скорее появляется несбалансированность отношения Ca:Mg ; Ca:K, более вероятно осаждение при нейтральной реакции среды поливалентных катионов.

Оптимальные свойства почв зависят от содержания в них гумуса.

Степень гумусированности и оторфованности почв определяет возможность появления при кислой и щелочной реакциях среды значительных количеств водорастворимого органического вещества, потери гумуса, возможность инактивации повышенных концентраций поливалентных катионов органическими лигандами, уменьшения отрицательного влияния кислой реакции на структуру и водно-физические свойства почв.

Наличие в почве определенных групп микроорганизмов определяет вероятность изменения, в связи с условиями реакции среды, нитрификации и

денитрификации, сульфатредукции и железоредукции, трансформации органических соединений.

По данным Семенова В.А. с соавт. (1980), оптимальные значения pH на дерново-подзолистых почвах отличаются для отдельных культур (пшеница яровая - 5,5-6,0; капуста белокочанная - 7,0), но, в то же время, величина оптимума зависит и от содержания гумуса. Так, для картофеля на суглинистой почве, при содержании гумуса до 2% оптимальное значение pH = 5,6, а при содержании гумуса более 4% - 5,3. Аналогичные данные имеются и для других регионов.

Оптимальные значения pH и кислотно-основное состояние почв зависят от образования агрономически ценной структуры.

Величина кислотности раствора, содержание и соотношение катионов в ППК кальция, магния, марганца, железа, алюминия, водорода, натрия, калия, а также анионный состав Ca, Mn, Fe, Mg, Al, H, Na, влияют на структуру почв, ее физико-химические свойства, а, следовательно, на возможность применения соответствующей агротехнологии. В связи с этим, для оценки оптимальной величины pH и расчета доз извести необходимо знать влияние этих параметров на структуру почв, коагуляцию коллоидов; очевидно, что для отдельных почв эти зависимости будут отличаться.

При этом общая теоретическая закономерность влияния pH на структуру состоит в том, что при кислых реакциях среды при замене Ca^{2+} на H^{+} происходит диспергирование гумуса и минеральной части почвы, ухудшение структуры. Однако эта закономерность проявляется до определенного уровня pH. При очень кислой реакции вновь возможна коагуляция коллоидов, как в связи с коагулирующим действием H^{+}, в т.ч. и на гуминовые кислоты, так и в связи с тем, что при кислой реакции твердой фазы в раствор выделается больше поливалентных катионов (Fe, Al, Mn), что увеличивает коагуляцию и также способствует образованию микроструктуры.

При щелочной реакции среды при замене Ca^{2+} на Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+} также происходит диспергирование, ухудшение структуры. Однако этот

процесс может происходить и при большой дозе $CaCO_3$ в микроочагах внесения $CaCO_3$, т.к. pH раствора $Ca(HCO_3)_2$ более 8,0, что, само по себе, ведет к диспергированию почв. Процесс увеличения подвижности Mn, Al, при щелочной реакции среды также выражен и проявляется ощутимо при pH > 9. На зависимость структуры от pH при произрастании растений в значительной степени влияют корневые остатки, масса которых выше при более нейтральных значениях среды.

Одним из возможных методов оценки влияния pH на структуру почв является метод оценки структурного состояния конкретных почв при разных значениях pH среды (в первом приближении, при создании заданного pH растворами HCl, NaOH; при более точных прогнозах при регулировании pH раствором $Ca(OH)_2$.

Оптимум pH почв зависит от сочетания свойств почв.

Оптимальные уровни pH почв зависят от свойств почв и обеспеченности их фосфором, калием, микроэлементами, концентрации в почвах подвижных ионов железа, алюминия, марганца, ряда тяжелых металлов. Так, по данным Надежкиной Е.В. (2002), оптимальное значение pH в дерново-подзолистых почвах зависело от содержания в них легкоподвижного марганца и выращиваемой сельскохозяйственной культуры. Для злаковых трав и капустных, богатых марганцем, оптимальное значение pH_{KCl} составляет соответственно 4,6-4,8 и 6,3-6,8, для бедных марганцем соответственно 4,6-4,8 и 6,3-6,6.

Химический и минералогический состав почв определяют возможность появления скрытого отрицательного действия известкования, связанного с осаждением ряда ионов, увеличения подвижности поливалентных металлов до высоких критических концентраций при подкислении среды. Реально учитываемым параметром является содержание в почве подвижных форм соединений элементов.

Оптимум pH зависит от сочетания свойств почв и гидротермических условий территории.

Так, на кислой дерново-подзолистой почве (pH_{KCl} = 4,7-4,8) с обменной кислотностью 0,4-0,5 мг-экв ·100г$^{-1}$, гидролитической 4,3-4,9 мг-экв ·100г$^{-1}$. В сибирском НИИ земледелия известкование в чистом виде давало положительный эффект только на клевере 1-го года пользования, озимой ржи в первый год действия в благоприятных по погодным условиям года.

Гидротермические условия территории определяют возможность миграции Ca^{2+}, поступления в почву H^+, константы обмена Ca^{2+} и H^+ на другие катионы, степень влияния ионов на корневую систему растений. Оптимум pH не может быть однозначен при различной величине и сочетании указанных параметров.

В связи с указанным, эффект известкования зависит от погодных условий. Шильников И.А. и Аканова Н.И. (2012) с соавт. показывают, что известкование почв с избыточной кислотностью – это важнейшее мероприятие по стабилизации урожая в засушливые годы.

Оптимальные величины pH и кислотно-основных свойств почв отличаются в зависимости от уровня ведения сельскохозяйственного производства, планируемого урожая, внесения удобрений.

На изменение кислотности почвы оказывает существенное влияние применение минеральных удобрений. Некоторые удобрения способны подкислять почву, другие – наоборот – увеличивать концентрацию гидроксид-ионов. При применении на кислых почвах KCl, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl катионы K, NH_4 поглощаются корневой системой в обмен на H^+, и в почвах появляются кислоты HCl, H_2SO_4, т.к. Cl и SO_4 в меньшей степени необходимы растениям по сравнению с K, NH_4. В результате происходит подкисление почв.

Аналогичным образом при поглощении $NaNO_3$ на нейтральных и щелочных почвах происходит подщелачивание почв, в связи с поглощением растениями NO_3 и выделением корнями ионов OH^-.

В то же время, подкисление и подщелачивание почв возникает и при взаимодействии удобрений с почвами. В почвах бореального пояса при преимущественно отрицательном заряде сорбционных мест ППК ионы K, NH_4,

Ca поглощаются ППК, в обмен на ионы H^+, Fe^{2+}, Mn^{2+}, тяжелых металлов, ионы SO_4, Cl, NO_3 слабо сорбируются почвой и легко вымываются при промывном типе водного режима.

На кислых почвах выделяется из твердой фазы в основном H^+, почвенный раствор подкисляется, а обменная и гидролитическая кислотность могут уменьшаться. На нейтральных и щелочных почвах при преобладании в ППК ацидоидов поглощение анионов также невелико. К из KCl, K_2SO_4, Na из $NaNO_3$, NH_4 из $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl; NH_4NO_3 поглощаются ППК, и в раствор выделяются Ca, Mg. Для почв с преобладанием в ППК базоидов эти закономерности существенно отличаются. Дозы извести расходуются на нейтрализацию удобрений и, в первую очередь, физиологически кислых.

Внесение удобрений изменяет как свойства почв, так и микробиологическую активность почв.

1.8 Расчет доз извести

С учётом изложенного, расчёт доз мелиорантов производится не только для изменения pH почв, а для оптимизации факторов, лимитирующих урожай в конкретной почве: 1) для оптимизации pH; 2) для коагуляции коллоидов, улучшения структуры; 3) для закрепления гумуса, оптимизации его группового и фракционного состава; 4) для оптимизации микробиологической активности; 5) для оптимизации ферментативной активности; 6) для осаждения токсикантов поливалентных катионов; 7) для оптимизации отдельных макро- и микроэлементов в почве; 8) для устранения отдельных форм кислотности и щелочности; 9) для оптимизации соотношения Ca:K, Ca:H; Ca:(Fe+Mn); Ca:Mg; Ca:Na в почве и в растении; 10) для снабжения растений Ca, необходимым в процессах метаболизма и т.д. Очевидно, что расчёт доз для данных целей не может быть проведён только на основании обменной и гидролитической кислотности. Необходима многовариантность методик расчёта, в зависимости от того фактора, который мы хотим оптимизировать.

Таким образом, среди путей регулирования кислотно-основного равновесия в почве, помимо внесения $CaCO_3$, $CaSO_4$, следует выделить внесение физиологически кислых и физиологически щелочных удобрений, регулирование деятельности сульфатредукторов, железоокисляющих и железо-редуцирующих микроорганизмов, масляно-кислых бактерий, нитрификаторов, аммонификаторов и т.д. Создание условий для селективного развития отдельных групп микроорганизмов, их активизация и ингибирование; добавление органических удобрений с заданными свойствами; регулирование состояния Ca, Mg в почве за счёт изменения эффективной растворимости их осадков, эффективных констант ионного обмена; регулирование состояния Ca, Mg в растениях, в т.ч. за счёт внекорневой подкормки; оптимизация структуры почвы за счёт внесения структурообразователей, посева многолетних трав, устранения токсичных продуктов за счёт их вымывания, осаждения, связывания в комплексы. Расчёт доз $CaCO_3$ проводится для оптимизации факторов, лимитирующих урожайность, связанных с кислотно-основным состоянием почв.

При этом наиболее оптимальной является постановка модельных опытов. В экспрессном варианте расчёта может проводиться титрование почв $Ca(OH)_2$ с одновременным определением параметров плодородия. При определении дозы $CaCO_3$ на основании физико-химических расчётов оценивается эффективная растворимость $CaCO_3$, необходимое значение pH для осаждения токсикантов, эффективная константа обмена Ca^{2+} из раствора на H^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, NH_4^+ из ППК, необходимая доля Ca в ППК (Седых В.А., 2013).

При известковании почв и при расчете доз извести необходимо учитывать следующее:

1. Растворимость $CaCO_3$ зависит от pH, ионной силы раствора, влажности, pCO_2, температуры, комплексообразующей способности раствора.

2. Обмен Ca^{2+} на H^+ с разной степенью селективности проходит на почвах определенного гранулометрического и минералогического состава.

3. Обмен Ca^{2+} из $Ca(HCO_3)_2$ происходит не только на H^+, но и на другие катионы ППК,

4. Обмен происходит с определенной скоростью.

5. При известковании необходимо добиваться не только изменения pH до заданной величины, но и достижения определенных соотношений Ca/K, Ca/Mg и т.д.

6. Оптимальная величина pH отличается для почв разной степени гумусированности, отдельных культур, для образования гумуса, структуры, осаждения тяжелых металлов и т.д.

Существующие методы расчета доз извести не обеспечивают достижение заданных значений pH, а только приводят к нейтрализации почв до неизвестной величины.

7. При расчете доз извести не учитываются протекающие почвообразовательные процессы.

8. Нужны альтернативные варианты оценки необходимости известкования, расчета доз $CaCO_3$, других мелиорантов, выбор других способов оптимизации кислотно-основного состояния почв.

Определение форм кислотности и щелочности (в т.ч. pH) проводится в сухих «мертвых» образцах, что не дает картины истинного кислотно-основного равновесия в почвах. Даже удаление образца из всей массы почвы в полевых условиях изменяет его газовый режим, карбонатно-кальциевое равновесие, pE и все связанные с ним почвенные процессы.

Определение форм кислотности и щелочности проводится в статических условиях, хотя этот параметр очень динамичен, и необходимо знать кислотно-основной режим почв.

Определение указанных параметров проводится в смешанных образцах, в то время как pH и кислотно-основные свойства существенно меняются на поверхности и внутри структурных отдельностей, в отдельных микрозонах, во всей массе почвы и в прикорневой зоне растений. С физико-химической точки зрения составление смешанного образца для определения pH, гидролитической

кислотности некорректно, т.к. они не обладают аддитивностью, и суммарный эффект не равен сумме слагаемых.

Таким образом, кислотно-основное состояние почв в значительной степени определяет их агроэкологическое состояние, генезис и эволюцию почв. При его оценке и разработке способов регулирования выполнено значительное количество фундаментальных исследований. Предлагаются новые методы оценки кислотно-основного состояния по кинетике протекающих процессов, депонирующей способности почв, содержанию в почвах положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений, по фракционному составу кислотно-основных систем, по продуктам испарений из почв и составу продуктов миграции в грунтовые воды.

Известкование почв оптимизирует свойства почв и повышает урожай сельскохозяйственных культур. Однако в настоящее время не учитывается влияние на кислотно-основное состояние почв скорости и интенсивности протекающих почвообразовательных процессов, не учитывается скорость и интенсивность протекающих при известковании процессов ионного обмена в почвах, комплексообразования, растворения $CaCO_3$, не учитываются взаимосвязи pH и подвижности в почве биофильных элементов и токсикантов. Не учитывается при изменении pH среды плотность заряда ацидоидов и базоидов, процессы протонирования и гидратообразования в комплексах. Как правило, при известковании регулируются свойства почв, но не регулируются кислотно-основные процессы и режимы почв.

Подкисление почв приводит к увеличению поглощения растениями анионов, а подщелачивание – к увеличению поглощения растениями катионов.

Подкисление почв приводит к увеличению в почве доли базоидов и к уменьшению емкости поглощения почвами катионов (Орлов Д.С., 1987). Концентрация подвижных и доступных форм биофильных элементов и токсикантов в почвах в значительной степени зависит от pH среды (Седых В.А., 2013). Применение в качестве десорбентов растворов с величиной pH,

отличающейся от pH почв, дает неточные результаты, как об обеспеченности почв биофильными элементами, так и ПДК токсикантов для конкретных почв.

1.9 Агроэкологическая оценка окислительно-восстановительного состояния почв

Окислительно-восстановительное состояние почв имеет большое агроэкологическое значение. Оно является интегральным показателем, определяющим свойства, процессы и режимы почв, является индикатором протекающих в почве почвообразовательных процессов. Его изучению посвящено значительное количество фундаментальных исследований (Алешин Е.П., 1979; Болдырев А.И., 1969; Воробьева Л.А., 1982; Востров И.С., 1970; Габбасова И.М., 1980; Гречин И.П., 1965; Гринева Г.М., 1975; Долгих Ю.Р., 1977; Добровольский Г.В., 1978; Дуда В.И., 1981; Емцев В.Т., 1984; Зайдельман Ф.Р., 1989; Зырин Н.Г., 1963; Игнатьев Н.Н., 1989; Кауричев И.С., 1982; Кириенко Т.Н., 1985; Колотовский В.В., 1984; Котенков Н.М., 1990; Латимер В.И., 1954; Мицуи С., 1960; Нелидов С.Н., 1982; Неунылов Б.А., 1961; Орлов Д.С., 1987; Пивоваров Л.П., 1984; Савич В.И., 1999; Сердобольский И.П., 1949; Скрынникова И.Н., 1964; Стратанович М.В., 1974; Тарарина Л.Ф., 1986; Чиркова Т.В., 1988 и др.).

Большое значение имеет разработка современных инструментальных методов оценки окислительно-восстановительного состояния почв.

В соответствии с изложением Савича В.И. с соавторами, для оценки окислительно-восстановительного состояния почв необходимо определить такие показатели, как: 1) потенциальную емкость почв, зависящую от электродвижущей силы для каждой окислительно-восстановительной системы и от качественного и количественного состава окислителей и восстановителей; 2) фактор интенсивности (изменение термодинамических характеристик ΔG, ΔH, ΔS, а также ΔEh в ходе реакций в почве; 3) фактор кинетики, описывающий скорость изменения Eh, и параметров с ним взаимосвязанных в почве под влиянием гидротермических условий, антропогенного воздействия; 4) фактор

мобильности, показывающий закономерность изменения Eh от гидротермических и антропогенных факторов; 5) фактор гистерезиса; 6) фактор буферных свойств в окислительно-восстановительном интервале.

С учетом сочетания данных параметров ОВ состояния почв оценивают оптимальные показатели этого состояния для конкретных условий и приемы регулирования окислительно-восстановительного состояния в системе почва-растение.

Используя различные методы оценки ОВ состояния почв, определяют свойства, характеризующие особенности ОВ состояния почв, их генетические и агрономические особенности (Савич В.И., 2008). В литературе предложено определение Eh в мВ, $rH_2 = Eh/30 + 2pH$, фракционного состава окислительно-восстановительных систем, буферности ОВ условий (изменения Eh во времени $\Delta Eh/\Delta t\Delta W$, где W – влажность почв), буферной емкости - способности почв противостоять окислению и восстановлению при добавлении окислителей и восстановителей, скорости окислительно-восстановительных процессов, гистерезиса окислительно-восстановительного состояния почв.

Оценка динамики изменения величины окислительно-восстановительного потенциала под действием различных факторов позволяет связать воедино термодинамические, кинетические, физико-химические и другие показатели почв для выявления оптимальных величин, управления продукционным процессом с получением высоких и качественных урожаев.

Окислительно-восстановительные процессы можно оценивать по показателю, который связывает обе величины Eh и pH: $rH_2 = Eh/30 + 2pH$. Если величина rH_2 больше 27, то преобладают окислительные процессы. Если $rH_2 < 27$, то – восстановительные процессы, которые могут быть сверхинтенсивными при $rH_2 < 20$.

Основным фактором, который может изменять окислительно-восстановительные реакции в природе, является кислород. Кислород диффундирует в почву и при содержании O_2 50-100 $см^3$/кг почвы в ней преобладают аэробные условия, но, если < 5,5 $см^3$/кг почвы - анаэробные

условия (Савич В.И. и др. 2006). Содержание 0,01 мл на 1 кг является критической для роста растений величиной. Для повышения содержания кислорода в почве необходимо проводить соответствующие мероприятия с учетом того, что «аэрация почвы до 10% является для суглинков неудовлетворительной, 10-15% - удовлетворительной, 15-20% - хорошей (для дерново-подзолистых почв); 30-40% - для торфянистых» (Качинский, 1947). Теоретический расчет необходимого кислорода может осуществлен при учете знания коэффициент диффузии кислорода в почве, который составляет около 0,24 мкг/см^2 в минуту (Блэк К.А., 1976). Также необходимо учитывать концентрацию углекислого газа. Повышение концентрации диоксида углерода в почвенном воздухе более 1% приводит к резкому снижению роста корневой системы растений, а при концентрации «более 1,5% - рост корней у фасоли и подсолнечника, более 6,5% - у овса и ячменя» (Блэк К.А., 1976).

Таким образом, на практике необходимо стремиться к следующим оптимальным показателям: для дерново-подзолистых почв Eh = 550-750 мВ, для черноземов Eh = 400-600 мВ, для сероземов Eh = 350-400 мВ. Близкие к эим величины Eh можно получить при использовании значений rH_2.

Ситуация осложняется при выращивании сельскохозяйственных культур в анаэробных условиях, когда происходит восстановление азота из нитратов, марганца до степени лкисления +4 или +2, железа до двухвалентного состояния, сульфатов – с понижением степени лкисления вплоть до S^{-2}. Если величина Eh находится в интервале от 0,75 до 0,4 В, то присутствуют нитраты; при Eh от 0,48 до 0,34 В могут быть одновременно и нитраты и нитриты; при Eh от 0,34 до 0,20 В присутствуют нитриты, а ниже 0,20 В - окислы азота. Трансформация нитратов в нитриты наблюдается в кислой среду при pH = 5, и Eh = 338 мВ, Mn^{5+} в Mn^{2+} при pH = 6,1 и Eh = 450 мВ, а при pH = 7,0 этот процесс протекает окислительно-восстановительном потенциале 400 мВ. Окислительно-восстановительная система Fe^{3+}- Fe^{2+} способна к процессу восстановления в слабокислом растворе с водородным показателем около 6 и ОВП, равном 220 мВ. По мере уреличения pH на одну единицу ОВП снижается

на 60 мВ. Для сульфатов наблюдается обратная картина, когда при возрастании pH ОВП снижается на 60 мВ (Brummer Y., 1974).

Эти величины не являются стационарными и имеют свойство изменяться под действием других факторов, если, например, одновременно происходят реакции комплексообразования или ферментативные и микробиологические процессы (Савич В.И. и др., 2006). Это важно знать для оптимизации динамики почвенных процессов, оценки воздействия агротехнологий на почвы.

Агрономическая интерпретация окислительно-восстановительного состояния почв может проводиться не только по величине потенциала (Eh), но и с учётом ОВ-буферности и ОВ-буферной ёмкости. Для практической оценки разными авторами предложены следующие градации.

1. По валовому количеству восстановленных веществ (определяемому со смесью Тюрина):

- более 20 г-экв/кг почвы — очень большая ОВ-ёмкость;
- 20–10 г-экв/кг — большая ОВ-ёмкость;
- 10–7 г-экв/кг — средняя ОВ-ёмкость;
- 7–3 г-экв/кг — низкая ОВ-ёмкость;
- менее 3 г-экв/кг — очень низкая ОВ-ёмкость.

2. По данным потенциостатической кулонометрии (на электродах из почвенно-угольной пасты в растворе 1н KCl при pH = 6,0 и Eh = –200 мВ):

- более 50 мг-экв/кг — очень большая ОВ-ёмкость;
- 50–20 мг-экв/кг — большая ОВ-ёмкость;
- 20–10 мг-экв/кг — средняя ОВ-ёмкость;
- 10–5 мг-экв/кг — ниже средней ОВ-ёмкости;
- 5–1 мг-экв/кг — низкая ОВ-ёмкость;
- менее 1 мг-экв/кг — очень низкая ОВ-ёмкость в восстановительном интервале.

3. По величине буферности при затоплении (рассчитывается как Б = (ΔEh / Δt) × 100 / Eh):

- до 2,5% — очень большая буферность;

- 2,5–5% — большая буферность;
- 5–10% — средняя буферность;
- 10–15% — низкая буферность;
- более 15% — очень низкая буферность.

Практическая значимость этих показателей в том, что они помогают предсказать, как почва отреагирует на изменение водного режима. Например, при низкой буферности после затопления неблагоприятный для большинства сельскохозяйственных культур ОВ-режим (менее –200 мВ) может установиться уже менее чем за 5 дней. В то же время почвы с высокой буферностью сохраняют приемлемый потенциал значительно дольше — более 20 дней. Это напрямую влияет на выбор сроков и способов мелиорации, подбор культур и систему удобрений (Савич В.И. и др., 2006).

Важное агроэкологическое значение имеет изучение в почве окислительно-восстановительных процессов в присутствии различных катионов, анионов, других частиц (Кауричев И.С., Орлов Д.С., 1982). Изучают изменение Eh почв, содержания NO_3, NH_4, NH_3, H_2S, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{4+}, Mn^{2+}, Al, микробиологической активности почв при засолении, при орошении, при осушении, при внесении удобрений и мелиорантов, в почве и в прикорневой зоне растений, по горизонтам почвенного профиля и в структуре почвенного покрова.

Развитие анаэробных условий сопровождается снижением окислительно-восстановительного потенциала почв. Очевидно, что при повышении температуры скорость процессов возрастает, то же происходит при увеличении сроков затопления (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021), при наличии органического вещества и значительного количества микрофлоры. Так, по данным Кауричесва И.С. и Малий Н.Н. (1973), в дерново-подзолистой почве, компостированной в условиях избыточной влажности, величина Eh в Ап составляла при температуре 0^0 через 18 дней 490 мВ, а через 31 день – 320 мВ; при температуре 25-30^0 через 18 дней – 440 мВ, а через 31 день – 95 мВ.

При внесении в почву органических веществ в условиях избыточного увлажнения значительно увеличивается количество анаэробных бактерий, что

приводит к более быстрому падению Eh почв. Так, по данным Савича В.И. с соавторами и Сидоренко О.Д. (1999), в черноземной почве через 1 месяц затопления число железо-редуцирующих бактерий уменьшилось с 1508 млн. на 1 г почв в контроле до 4100 – при внесении сидератов. Число масляно-кислых бактерий изменилось с 0,95 до 19,0 млн. на 1 г почв, число ацетобутиловых бактерий увеличилось – с 3,2 до 18,8 млн. на 1 г почв.

Влажность и температура почв изменяются в сезонной динамике, что приводит и к изменению окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв. При этом изменяются и другие свойства почв, взаимосвязанные с ОВ состоянием. Изменения в сезонной и годовой динамике Eh и свойств почв, связанных с окислительно-восстановительным состоянием, описываются повторяющимися петлями гистерезиса (Савич В.И., Котелева В.В., 1977). При этом степень неравновесности соответствия свойств почв факторам почвообразования пропорционально разомкнутости петли гистерезиса, что соответствует необратимым изменениям свойств почв, произошедшим за год. Так, например, по данным Савича В.И., Кауричева И.С. с соавторами (1999), величина гистерезиса изменения в сезонной динамике ОВП составляла в черноземе 9,5 $см^2$, в дерново-подзолистой почве – 2,0; величина pH соответственно – 4,8 и 2,5 $см^2$, по FeO – 6,0 и 4,0; по Fe_2O_3 – 1,6 и 0,2 $см^2$.

Закономерные изменения окислительно-восстановительных свойств почв и окислительно-восстановительных процессов характеризует окислительно-восстановительные режимы почв. Они тесно связаны с другими режимами почв, определяющими генезис и плодородие почв. Это водный, воздушный, тепловой режимы, фосфатный, азотный, калийный режимы и т.д.

Окислительно-восстановительные режимы почв тесно связаны с почвообразовательными процессами: дерновым, подзолистым, глеевым, процессами засоления, осолонцевания, осолодения и с процессами деградации почв.

Оптимальное сочетание окислительно-восстановительных (ОВ) свойств, процессов и режимов почв, соответствующее конкретным задачам

сельскохозяйственного производства, целесообразно определять на основе модели ОВ-состояния почв, адаптированной к поставленным целям. При этом модели ОВ-состояния существенно дифференцируются в зависимости от функционального назначения почвенного покрова. Так, модель, ориентированная на использование почв в качестве глеевого или сульфидного барьера, принципиально отличается от модели, предназначенной для обеспечения высоких урожаев конкретных сельскохозяйственных культур либо для функционирования почв в лесопарковых хозяйствах.

В научной литературе представлены различные подходы к типизации ОВ-режимов почв. В частности, Кауричевым И. С. (1979), с учётом более ранних разработок (Савич В. И. и др., 2006), была предложена детализированная группировка почв по ОВ-режимам (см. табл. 1). Данная классификация отражает не только общий характер ОВ-обстановки, но и профильное распределение ОВ-процессов, а также их динамику в рамках годичного цикла почвообразования. С учётом региональных почвенно-климатических особенностей возможна дальнейшая детализация и корректировка указанной типизации.

С нашей точки зрения, при группировке ОВ-режимов целесообразно опираться на следующую концептуальную схему. Окислительно-восстановительные режимы следует рассматривать как пространственно-временную динамику свойств и процессов:

- во времени (временная динамика);
- в пространстве — по вертикали (профильное распределение) и по горизонтали (латеральное распределение).

В качестве ключевых параметров ОВ-состояния выступают:

- окислительно-восстановительный потенциал (Eh) — как интенсивный показатель;
- фракционный состав ОВ-систем — как экстенсивный показатель.

При анализе временной динамики ОВ-состояния принципиальное значение имеют продолжительность отдельных периодов, их приуроченность к

определённым фазам развития почвы и растений, а также скорость изменения ОВ-параметров. При оценке пространственной изменчивости ключевыми характеристиками являются площадь распространения изменений и пространственный градиент варьирования показателей.

Таблица 1 - Группировка почв по окислительно-восстановительному режиму

Тип ОВ режима	Почва	Примечание
почвы с абсолютным господством окислительных процессов	автоморфные почвы степей, полупустынь и пустынь, черноземы, каштановые, серо-оричневые, бурые полупустынные, сероземы, серо-бурые и др.	
почвы с господством окислительных процессов	дерново-подзолистые, серые лесные, бурые лесные (неоглеенные), красноземы, степные солонцы и др.	
почвы с контрастным ОВ режимом:		
а) почвы с развитием сезонных восстановительных процессов в верхних горизонтах (поверхностно-оглеенные)	болотно-подзолистые, подзолистые, серые лесные глеевые, бурые лесные глеевые, солоди, луговые солонцы, желтоземы	Целесообразно разделение на почвы с кислым и щелочным глееобразованием
б) почвы с развитием сезонного оглеения в нижних горизонтах (грунтово-оглеенные)	те же, что и в п. «а», а также луговые почвы, орошаемые почвы с близким уровнем залегания грунтовых вод	
в) почвы с развитием устойчивых восстановительных процессов в нижней части профиля	болотные торфяные мелиорированные почвы	
г) почвы с контрастной сменой окислительной и восстановительной обстановки по всему профилюпочвы с господством восстановительных условий по всему профилю	почвы под культурой затопляемого риса	

а) почвы с господством восстановительной глеевой обстановки	болотные торфяные, иловато-болотные, тундровые глеевые, дерново-глеевые	То же
б) почвы с господством сероводородной восстановительной обстановки	солончаки, солончаковые почвы, переувлажненные сильно минерализованными сульфатными грунтовыми водами	

Существенное влияние на кинетику и направленность окислительно-восстановительных процессов оказывает последовательность смены ОВ-условий во времени. Это обусловлено тем, что отдельные стадии процесса характеризуются взаимозависимостью: предшествующая стадия может либо создавать необходимые предпосылки для реализации последующей (например, за счёт формирования промежуточных соединений, изменения дисперсности твёрдой фазы или перераспределения влаги), либо, напротив, ингибировать её протекание (вследствие исчерпания субстрата, образования барьерных форм элементов или модификации реакционной способности почвенных компонентов).

Аналогичный принцип применим и к пространственной организации ОВ-процессов. Особую значимость имеет последовательность чередования ОВ-зон в вертикальном разрезе — по генетическим горизонтам почвенного профиля. Пространственная преемственность ОВ-обстановок определяет характер миграции и трансформации веществ: продукты реакций, формирующиеся в вышележащих горизонтах, могут выступать в качестве реагентов или катализаторов в нижележащих, либо формировать геохимические барьеры, лимитирующие нисходящую миграцию элементов. Таким образом, пространственно-временная упорядоченность ОВ-условий представляет собой ключевой фактор, определяющий интегральную динамику окислительно- восстановительных превращений в почвенной системе.

Большое агроэкологическое значение имеет степень проявления в почвах глееобразования.

В работе Зайдельман Ф.Р. (1998) предлагается учитывать несколько причин глееобразования в почвах: высокая концетрация воды и органического

вещества, подвергающегося ферментативной деструкции, а также присуствие гетеротрофной анаэробной микрофлоры. Эти факторы являются определяющими условиями для возникновения глееобразования в кислых, нейтральных и щелочных почвах, свободных от сульфатов, независимо от приуроченности почв к природным зонам. Этот процесс усиливается при орошении, переуплотнении, подтоплении почв, в сезоны интенсивного выпадения атмосферных осадков.

Характер трансформаций почв в восстановительных условиях и при глееобразовании существенно определяется составом почвообразующих пород. В соответствии с классификацией, предложенной автором, выделяют следующие группы пород, обусловливающие специфику почвообразовательных процессов:

1. Породы, обогащённые сульфатом натрия, — способствуют формированию сульфидных почв, появлению соды и создают предпосылки для осолонцевания.
2. Породы, обогащённые сульфатом кальция, — обусловливают накопление сульфида железа и извести в профиле почв.
3. Породы, обогащённые карбонатом кальция, — определяют формирование карбонатных и нейтральных почв.
4. Кислые и нейтральные породы — служат основой для развития элювиальных кислых почв.

Результаты наших исследований показывают, что интенсивность указанных процессов возрастает при усилении элюирования катионов из кристаллических решёток минералов, что связано с подкислением среды и развитием комплексообразования. Данные процессы способствуют диспергированию почвенной массы и, как следствие, изменению структурной устойчивости почвенного профиля.

При избыточном увлажнении возможно развитие нескольких сценариев формирования восстановительных условий, определяемых типом водного режима и комплексом почвенных свойств:

1: избыточное увлажнение при достаточном содержании кислорода. Реализуется, например, непосредственно после осадков либо в прирусловой части поймы, а также при высокой оксигенации грунтовых вод.

2: анаэробные условия при избытке воды, но с вариабельным сочетанием лимитирующих факторов:

- при высокой микробиологической активности, обеспеченной достаточным количеством органического субстрата;
- при низкой микробиологической активности — вследствие дефицита органического вещества, пониженных температур, высокой буферности почвы по отношению к элементам питания либо техногенного загрязнения;
- при нейтрализации продуктов анаэробиозиса сульфатами — в условиях значительного содержания сульфатов кальция, магния и натрия в почвообразующих породах либо в сульфатных грунтовых водах, а также при повышенной концентрации сероводорода в почвенных водах и воздухе.

3: анаэробные бескислородные условия без избытка воды. Формируются при высокой плотности почвы и затруднённой диффузии газов либо при вытеснении кислорода иными газами (например, летучими углеводородами в зонах влияния газопроводов).

Динамика и выраженность восстановительных процессов варьируют в зависимости от типа водного режима (промывной или непромывной). В условиях промывного режима продукты анаэробиозиса и оглеения могут выноситься за пределы почвенного профиля, тогда как при непромывном режиме они аккумулируются в пределах профиля. Развитие процессов также определяется степенью открытости почвенной системы — то есть возможностью удаления продуктов реакций. Существенную роль в этом играют геохимические барьеры, формируемые отдельными почвенными горизонтами, а также бактериальные фильтры, присутствующие в профиле.

Таким образом, в естественных условиях в почвах возможно развитие анаэробиозиса, оглеения и избыточной влажности. Характер и интенсивность трансформаций при этом определяются совокупностью факторов: физико-химическими и биологическими свойствами почв (в том числе ферментативной и микробиологической активностью), типом водного режима, степенью открытости системы и наличием барьеров, лимитирующих миграцию продуктов реакций.

Окислительно-восстановительное состояние почв тесно взаимосвязано с ОВ состоянием растений и микрофлоры, водной и воздушной среды. Для сельскохозяйственного производства большое значение имеет агрономическая оценка окислительно-восстановительного состояния почв. Указанные процессы неодинаково влияют на подвижность фосфатов в почвах.

При развитии анаэробных условий существенно трансформируется круговорот азота в почве. Можно утверждать, что все ключевые звенья его превращения — от биологического поглощения и накопления в различных формах до аммонификации, нитрификации, денитрификации и азотфиксации — в той или иной степени коррелируют с окислительно-восстановительными (ОВ) процессами (Савич В.И. и др., 2006). Однако наиболее ярко зависимость трансформации азота от условий аэрации проявляется именно на примере нитрификации и денитрификации (Савич В.И. и др., 2006).

Возникновение в почве временного анаэробиозиса при избыточном увлажнении сопровождается рядом сопутствующих изменений: накапливаются водорастворимые органические соединения с фенольными группами, а также формируются двухвалентные формы железа и марганца (Савич В.И. и др., 2006). Падение окислительно-восстановительного потенциала до значений, характерных для устойчивых восстановительных условий, создаёт благоприятную среду для активного протекания *хемоденитрификации* — химического восстановления нитратов и нитритов до газообразных форм азота (N_2O, N_2) без прямого участия микроорганизмов. Тесную связь между динамикой аэрации и превращениями азота подтверждают и

экспериментальные данные: опыты по трансформации нитратных и аммиачных солей при различном режиме увлажнения и последующем компостировании наглядно демонстрируют эту зависимость как в масштабе всего горизонта, так и в отдельных микрозонах (Смирнов П.М., 1977).

Анализ процессов превращения азота в контексте особенностей ОВ-режима позволяет сделать практический вывод: для формирования оптимального для растений азотного баланса и повышения эффективности азотных удобрений необходимо учитывать и целенаправленно регулировать ОВ-процессы (Савич В.И. и др., 2006). Чтобы минимизировать потери азота вследствие денитрификации, помимо корректировки водно-воздушного (и, как следствие, ОВ-) режима почвы, целесообразно применять комплекс мер: тщательно подбирать формы и сроки внесения азотных удобрений, а также использовать ингибиторы нитрификации (Муравин Э.А., 1989; Савич В.И. и др. 2006; Ларешин В.Г., Шуравилин А.В., 2008).

Окислительно-восстановительное (ОВ) состояние почв является ключевым фактором, определяющим режим трансформации органического вещества. Систематическое развитие интенсивных восстановительных процессов (оглеение) при ежегодном длительном затоплении обусловливает выраженную деградацию гумусовой системы, что проявляется в ряде взаимосвязанных изменений.

Во-первых, наблюдается достоверное снижение содержания гумуса относительно исходного уровня. Это связано с возрастанием подвижности (растворимости) гумусовых соединений вследствие разрыва связей с минеральной матрицей, частичной деструкцией наиболее устойчивой фракции (гумина) и увеличением доли водорастворимого органического вещества, мигрирующего с оросительными и сбросными водами.

Во-вторых, существенно трансформируется качественный состав гумусовых веществ: снижается доля гумина, а также II и III фракций гуминовых соединений; одновременно возрастает содержание фульвокислот, что приводит к уменьшению отношения Сгк:Сфк.

В-третьих, в водорастворимой фракции гумуса увеличивается доля органических соединений неспецифической природы.

В-четвёртых, повышается реакционная активность органического вещества: усиливаются процессы формирования водорастворимых органо-минеральных комплексов за счёт взаимодействия агрессивных органических соединений с восстановленными формами элементов переменной валентности.

Указанная трансформация органического вещества и рост его реакционной способности по отношению к минеральной основе представляют собой ключевой механизм деградации почв рисовых чеков (Савич В. И. и др., 2006). При этом в почвах под орошаемым рисом особую роль играют количество и качественный состав поступающего свежего органического вещества (растительные остатки, органические удобрения и др.), которые определяют интенсивность восстановительных процессов в период затопления и тесно коррелируют с величиной урожая риса (Савич В. И. и др., 2006).

ОВ-состояние почв оказывает комплексное влияние на воздушный режим и физические свойства почвенной системы. Трансформация органической и минеральной составляющих почвы под действием восстановительных условий определяет изменение её структурной организации и, как следствие, аэрационных характеристик. Одновременно изменение величины Eh влияет на подвижность ионов, в первую очередь элементов переменной валентности, что модулирует как химические реакции, так и ферментативную и микробиологическую активность. Эти процессы взаимосвязаны и в совокупности определяют динамику газового режима. Имеет место и обратная связь: изменение воздушного режима воздействует на подвижность и трансформацию соединений, микробиологическую активность и ОВ-потенциал (Савич В. И. и др., 2006).

Содержание кислорода и диоксида углерода в пахотных почвах в период активной вегетации характеризуется выраженной вариабельностью в

зависимости от типа почвы (Зборищук Н. Г., 1985; Савич В. И. и др., 2006). Ниже представлены такие данные:

Тип почвы	**O_2, %**	**CO_2, %**
Иловато-болотная	11,9–19,4	1,1–8,1
Торфяно-глеевая	13,5–19,5	0,8–4,5
Дерново-подзолистая	18,4–20,4	0,2–1,0
Серая лесная	19,2–21,0	0,2–0,6
Чернозём обыкновенный	19,5–20,8	0,3–0,8
Каштановая	19,8–20,9	0,05–0,5
Серозём	20,1–21,0	0,05–0,3

Концентрации других газов в почвенном воздухе варьируют в широких пределах: содержание азота составляет 10–95 %, метана — 15–75 %, CO2 — 1–20 %, водорода — 0–10 % (Поннамперума Ф., 1967). На газовый состав влияют состав и соотношение органической и минеральной частей почвы, микробиологическая активность, влажность, температура, величина Eh, а также рельефные условия. Так, в микроповышениях осушенного верхового болота концентрация CO_2 в 2–4 раза ниже, чем на относительно ровных участках (Смирнов А. П., 1983). В затопляемых почвах газы анаэробного происхождения формируют следующий концентрационный ряд: $CH_4>C_2H_6>H_2>C_3H_8>CO$ (Каспаров С. В. и соавт., 1986). Переход бактериальных сообществ от аэробного к анаэробному метаболизму происходит при содержании кислорода менее 1 %; при этом критическим фактором является не только концентрация O_2, но и скорость его диффузии к микробным клеткам (Савич В. И. и др., 2006).

Растения в целом способны выдерживать концентрацию CO_2 в почвенном воздухе до 7 %. Важное значение имеет количественная оценка сорбции и эмиссии CO_2. Согласно данным Gupta S. R. (1977), скорость поглощения CO_2 почвой варьирует в диапазоне 45–512 мг CO_2 с 1 кв.м.в час. Для воздушно-сухой дерново-подзолистой почвы масштаб необратимой сорбции CO_2 составляет 10–100 мг CO_2 на кг почвы; константа кинетики необратимой сорбции равна 10^{-6} $с^{-}1$, что соответствует времени установления равновесия порядка 50 суток (Хегай Т. А., 1979).

Величины эмиссии CO2 из почв существенно различаются в зависимости от землепользования и климатических условий. Так, по данным Кабановой Н. М. (1989), эмиссия CO_2 составила: под паром — 413, озимой пшеницей — 532, целиной — 594 мг $м^{-2}·ч^{-1}$ в холодный влажный год и 257, 452, 612 мг соответственно — в тёплый год. Эмиссия из лесных почв достигала 2–14 кг $га^{-1}$ (Комиссарова Н. Ф., 1987). Внесение органических удобрений в затопленные щелочные почвы приводило к увеличению содержания CO_2 с 2,5 до 4,5 % и H_2 с 0,06 до 0,42 % (Пивоварова Т. Н., 1989).

По обобщённым данным Заварзина Г. А. с соавторами (1985), годовая эмиссия CO_2 существенно различается по почвенно-климатическим зонам:

- торфяно-глеевые почвы тундры — 0,3 т $га^{-1}·год^{-1}$;
- подзолистые почвы хвойных лесов — 3,5–30 т $га^{-1}·год^{-1}$;
- бурые и серо-бурые почвы широколиственных лесов — 20–60 т $га^{-1}·год^{-1}$;
- чернозёмы степей — 40–70 т $га^{-1}·год^{-1}$;
- красные ферраллитные почвы субтропиков и тропиков — 50–90 т $га^{-1}·год^{-}1$.

Суммарная эмиссия CO_2 складывается из нескольких компонентов: дыхания корней и надземной фитомассы, активности мицелиальных организмов, грибов, аэробных бактерий, а также продукции углекислоты анаэробными микроорганизмами. В лесных экосистемах значимый вклад в эмиссию CO2 вносит дыхание почвенной фауны (Заварзин Г. А., 1985; Савич В. И. и др., 2006).

Для разных гидротермических условий территорий, в зависимости от сочетания свойств почв, в зависимости от характера хозяйственного использования почв и уровня интенсификации производства отличаются и оптимальные окислительно-восстановительные свойства почв.

Окислительно-восстановительное состояние почв играет важную роль в изменении динамики протекающих в почвах химических реакций, способно

приводить к повышению плодородия почв, повышать урожай сельскохозяйственных культур и качество продукции АПК при снижении экологической нагрузки на почвы.

При развитии восстановительных условий оптимизация развития растений достигается внесением в почву микроэлементов. Так, по данным Савича В.И. с соавторами (1999, 2006), зеленая масса биотестов, выращенных на избыточно влажной почве, увеличивалась и составляла (в % от контроля) при добавлении молибдена на черноземе – 138%, на дерново-подзолистой почве – 130%; при добавлении меди на черноземе – 141%, на дерново-подзолистой почве 116% от контроля (Седых В.А., 2013).

Внесение в избыточно влажные почвы микроэлементов приводило и к увеличению активности пероксидазы в мг пурпургаллина на 100 г за 30 минут и каталазы в мг O_2 на 1 г почвы за 1 минуту. Так, в контрольном варианте в избыточно влажном черноземе и дерново-подзолистой почве активность пероксидазы и каталазы составляла соответственно в черноземе – 8,8 и 5,4; в дерново-подзолистой почве – 13,0 и 4,1; при внесении в почву йода в черноземе – 9,8 и 6,5; в дерново-подзолистой почве – 13,8 и 4,5. При внесении в чернозем меди активность пероксидазы составляла 9,8 единиц, каталазы – 7,4.

Положительное влияние на развитие растений на оглеенных почвах оказывает внесение в почвы $KMnO_4$, NO^-_3, $Fe_2(SO_4)_3$. Так, по полученным Савичем В.И. с соавторами данным (1999), при внесении в почву 15 мг $Fe_2(SO_4)_3$ на 100 г Eh избыточно влажных почв изменился с 344±11 мВ по ХСЭ до 424±11 мВ. При этом масса корней биотеста возросла с 4,4 г до 6,6 г, длина корней – с 27,3 до 180,1 мм, длина стеблей – с 14,1 до 46,4 мм.

По данным, полученным Яковлевой Н.Н. (1982), повышение Eh достигается и анодным окислением почв, что может быть использовано в парниках. Так, по данным автора, при окислении 5 кг почвы при Eh = 75 мВ в течение 1 суток Eh у анода на дерново-подзолистой почве составлял соответственно 470 и 160 мВ по ХСЭ, на черноземе – 370 и 200 мВ по ХСЭ. При этом у анода было меньше водорастворимых железа, марганца, кальция,

меньше гумуса.

По полученным данным (Савич В.И., Кауричев И.С., Шишов Л.Л., 1999), окисление почв при развитии анаэробиозиса достигается и поливом водой, обогащенной кислородом. Развитие растений улучшается при подкормке их микроэлементами, входящими в состав окислительно-восстановительных ферментов. Окисление почв достигается и при их рыхлении, сбросе воды, при применении физиологически кислых удобрений.

Таким образом, по оценке окислительно-восстановительного состояния почвы выполнено значительное количество фундаментальных исследований. Однако, с нашей точки зрения, при агрономической оценке окислительно-восстановительного состояния почв недостаточно учитываются следующие показатели.

1. Величина Eh в значительной степени зависит от процессов комплексообразования, протекающих в почве, и только для Eh нельзя прогнозировать соотношение Fe^{3+} к Fe^{2+}, Mn^{4+} к Mn^{2+} и других окислительно-восстановительных пар.

2. При вычислении rH_2 не учитывается величина $\Delta Eh/\Delta pH$, которая является характерной для отдельных почв.

3. Движение растворов и растворенных в них веществ в почве определяется не только градиентом температуры, влажности, давления, концентрации, но и градиентами Eh, электрических и магнитных полей.

4. Внесение в почву удобрений и мелиорантов, в т.ч. физиологически кислых и физиологически щелочных изменяют не только pH, но и Eh почв, что необходимо учитывать при прогнозе протекающих в почвах процессов.

5. Оптимальные свойства почв отличаются для определенного сочетания их свойств, уровня интенсификации производства, для разных культур, определенных гидротермических условий и, в частности, от сочетания pH и Eh почв.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Дерново-подзолистые среднесуглинистые почвы Московской области, развитые на покровных суглинках (образцы отбирали с опытных делянок кафедры почвоведения, геологии и ландшафтоведения РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева и с опытов кафедры растениеводства полевой опытной станции РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева), для сравнения черноземы обыкновенные глинистые малогумусовые мощные на карбонатных отложениях Краснодарского края (образцы взяты с полей и опытных участков хозяйства «Заветы Ильича» Ленинградского района Краснодарского края и с опытных полей Северо-Кубанской сельскохозяйственной опытной станции – филиала ФГБНУ «Национальный центр зерна имени П.П. Лукьяненко») (Гвоздецкий Н.А., 1958; Вальков В.Ф., 1977, 1995, 2002, 2004; Тильба А.П., 1981; Шифферс Е.В., 1953; Белюченко И.С., 2002).

Почвы таёжно-лесной зоны (южно-таёжная подзона, Среднерусская провинция дерново-подзолистых почв). Опытное поле расположено в Московском регионе и характеризуется преобладанием дерново-среднеподзолистых среднесуглинистых почв, сформированных на покровных суглинках. В пределах участка отмечается неоднородность почвенного покрова, обусловленная варьированием степени оглеённости и оподзоленности отдельных контуров. Исследования проводили на почвах различной степени окультуренности в рамках 7-польного полевого севооборота. Почвенный покров опытного поля представлен дерново-средне- и слабоподзолистыми среднесуглинистыми почвами на покровных суглинках; по степени гидроморфизма выделены неоглеенные и слабоглееватые разности.

Балансовые опыты по программированию урожаев полевых культур и воспроизводству плодородия с учётом оптимизации экологической среды

были заложены в хозяйстве между деревнями Голохвастово и Бабенки (в восточном направлении, на удалении 400–600 м от Калужского шоссе). Данная локация ранее использовалась для проведения аналогичных исследований (Егоров Д. Н., 2008).

Площадь опытного поля составляла около 60 га. Для оценки пространственной неоднородности плодородия были проведены уравнительные посевы: озимой пшеницы (1965 г.) и ячменя (1966 г.). Параллельно выполнено детальное агрохимическое обследование почвенного покрова: смешанные образцы отбирали с каждого участка площадью 0,5 га, при этом точечные пробы (по 10 штук) отбирали по нерегулярной сетке для репрезентативной оценки показателей. В ходе обследования определяли степень кислотности почвы, а также обеспеченность подвижными формами фосфора, калия и другими элементами питания.

На основании дробного учёта урожайности (с учётных площадок по 0,2 га) уравнительных посевов и данных агрохимического обследования почвенный покров поля был дифференцирован на три контрастных по плодородию участка:

1. Участок с низким плодородием (площадь — 2 га): урожайность зерновых культур — 10–12 ц/га.
2. Участок со средним плодородием (площадь — 15 га): урожайность зерновых — 18–20 ц/га.
3. Участок с повышенным плодородием (площадь — 4 га): урожайность зерновых — 25–30 ц/га.

Пространственная вариабельность урожайности озимой пшеницы и ячменя в пределах выделенных участков была умеренной и не превышала 4–6 % (коэффициент вариации), что свидетельствует о достаточной однородности условий внутри каждого контура.

Агрохимические показатели пахотного горизонта (Ап, 0–20 см) перед закладкой опытов приведены в табл. 2. Указанные данные ранее были

опубликованы (Замараев А. Г., Савич В. И., Сычев В. Г., 2005) и в ходе настоящего исследования подтверждены повторными измерениями.

Таблица 2 - Агрохимические и физико-химические свойства дерново-подзолистых почв перед закладкой опыта

Уровень окультуренности почвы	pH (KCl)	Гидролитическая кислотность, мг-экв/кг	Сумма обменных оснований мг-экв/кг	K_2O, мг на кг почвы	P_2O_5 мг на кг почвы	Гумус, %
низкий	4,4	39	160	80	39	1,5
средний	4,3	37	180	124	80	1,8
повышенный	4,7	36	190	290	190	2,0

Известкование местным известковым туфом проведено из расчёта 1,5 нормы по гидролитической кислотности (37 мг-экв/кг). С учётом тонины помола известкового материала (доля фракции менее 1 мм составляла 58,9 %) расчётная весовая норма внесения составила: (3,7×1,5×100):58,9=9,4 т/га. Изначально на участках (в том числе на участке низкого плодородия) были нарезаны поля 7-польного севооборота со следующим чередованием культур: Занятый пар. Озимая пшеница. Картофель. Ячмень с подсевом многолетних трав. Многолетние травы 1-го года пользования. Многолетние травы 2-го года пользования. Овёс.

Морфологическое строение почвенного профиля. Детальное описание почвенного разреза (Подволоцкая Г. Б., 2019) характеризуется следующей последовательностью горизонтов:

- Ап (0–24 см) — светло-серый, пылевато-комковатый, среднесуглинистый; присутствуют остатки корней; переход к нижележащему горизонту отчётливый.
- A2B (24–50 см) — окраска неравномерная, коричнево-бурая с белёсыми языками и пятнами; структура пластинчато-мелкоореховатая, среднесуглинистая; отмечаются мелкие железисто-марганцевые стяжения, корни; переход постепенный.

- B1 (50–92 см) — коричнево-бурый, на изломе белесоватый; структура ореховато-призматическая, среднесуглинистая; на поверхности структурных отдельностей — тёмно-бурая коллоидная плёнка; горизонт плотный, трещиноватый, содержит железисто-марганцевые стяжения и корни; переход постепенный.
- B2 (92–148 см) — коричнево-бурый с сизоватыми пятнами; структура крупноореховато-призматическая, среднесуглинистая; плотный, тонкопористый; по стенкам трещин — признаки оглеения, видны тонкие корешки; переход постепенный.
- BC1 (148–175 см) — жёлто-бурый, среднесуглинистый; распадается на крупнопризматические отдельности; по вертикальным граням структурных отдельностей — глинистые плёнки толщиной до 0,5 см с корешками.
- BC2 (175–200 см) — жёлто-бурый, легкосуглинистый; встречаются прослойки ржаво-серой супеси; очень плотный, редкие вертикальные трещины шириной до 2 см, заполненные рыхлым тонким материалом.

Физические и физико-химические свойства

Плотность и поровое пространство. Удельный вес почвы составляет 2,52–2,54 г/см³ в верхних горизонтах и 2,81–2,83 г/см³ — в нижних. Объёмный вес равен соответственно 1,09 и 1,68 г/см³. Общая скважность верхних горизонтов достаточно высока (49–59 %) и постепенно снижается вниз по профилю до 46 %, что отражает типичную для дерново-подзолистых почв дифференциацию по плотности и аэрационным свойствам.

Гранулометрический состав. В верхних горизонтах преобладает средний суглинок крупнопылеватого типа (содержание физической глины — 30,7–35,2 %), в нижних — тяжёлый пылеватый суглинок (физическая глина — 46,5–55,0 %). Содержание илистой фракции в пахотном и подпахотном слоях на 20–62 % ниже, чем в почвообразующей породе, что свидетельствует о выраженной миграции ила по профилю — характерной особенности подзолистого типа почвообразования.

Минералогический состав. Преобладают гидрослюды; в меньшем количестве присутствуют каолинит, хлорит и особенно смектит. Такое соотношение минералов определяет буферные свойства почвы, её способность к удержанию влаги и элементов питания, а также склонность к уплотнению в нижних горизонтах.

Химический состав и особенности распределения элементов.

Распределение оксидов по профилю отражает процессы элювиирования и иллювиирования, типичные для подзолистых почв: SiO_2 — преобладает в верхних горизонтах; Fe_2O_3 и Al_2O_3 — аккумулируются в нижних горизонтах; щелочи (K, Na) — распределены равномерно по профилю; CaO, сера и фосфор — содержатся в большей концентрации в верхней части профиля; магний — накапливается преимущественно в нижней части профиля.

Валовое содержание элементов характеризуется следующими особенностями: небольшое содержание валовых форм фосфора, достаточное содержание валового калия, невысокие уровни валового кальция и магния.

Гумусовое состояние почв характеризуется фульватным составом гумуса, что типично для дерново-подзолистых почв таёжно-лесной зоны. Водно-физические свойства оценены как удовлетворительные, что обеспечивает приемлемую водопроницаемость и влагоёмкость в пахотном слое при сохранении риска переувлажнения и развития восстановительных условий в нижних горизонтах при избытке осадков.

Показатели микробиологической активности свидетельствуют об окультуренности исследуемых почв; при этом в более окультуренных вариантах отмечается улучшение состава микрофлоры, что коррелирует с агрохимическими показателями и уровнем внесения органических и минеральных удобрений (Савич В. И. и др., 2016; Подволоцкая Г. Б., 2019). Почвы, взятые для исследования, различаются по степени окультуренности и, соответственно, по комплексу агрохимических и физико-химических свойств (см. табл. 3–5), что позволило выделить контрастные варианты для оценки

влияния агротехнологий на ОВ-процессы, трансформацию органического вещества и продуктивность культур. (Савич В.И., Белопухов С.Л., Гукалов В.В., 2016; Подволоцкая Г.Б., 2019).

Таблица 3 - Минералогический состав исследуемых почв, Ап

Вариант	Основные минералы		
	каолинит	гидрослюды	смектит
$ОК_1$ – ил	25,0	58,0	17,0
почва	3,0	6,8	2,0
$ОК_2$ – ил	28,0	56,0	16,0
почва	4,5	9,0	2,5

Таблица 4 - Микробиологическая активность исследуемых почв, тыс. $1г^{-1}$ (Ап) (Замараев А.Г., Савич В.И., Сычев В.Г., 2005; Подволоцкая Г.Б., 2019)

Вариант	Гетеротрофы	Олиготрофы	Использующие минеральный азот	Актиномицеты	Численность на 1 г почвы	
$ОК_1$ - 1	1118	1093	3306	427	$2,5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^3$
$ОК_2$ - 1	989	1039	2185	1440	$13,0 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^3$
$ОК_3$ - 1	1975	1263	3598	594	$2,5 \cdot 10^6$	$13,0 \cdot 10^2$
$ОК_3$ - 2	1916	1910	3902	546	$13,0 \cdot 10^7$	

Таблица 5 - Агрохимическая характеристика почв разной степени окультуренности (Замараев А.Г., Савич В.И., Сычев В.Г., 2005)

Вариант	pH	N, %	Гумус, %	S, м-экв на 100 г	P_2O_5, мг/кг	K_2O, мг/кг
ОК,-1	4,3	0,12	1,5	9,0	32	6,0
$ОК_2$-1	6,0	0,15	1,8	13,0	140	12,0
ОКз-2	5.9	0,20	2,2	12,0	200	17,0

Слабоокультуренные почвы имеют pH<7, в них малая сумма поглощенных оснований, низкая концентрация подвижных форм Р и К. В более окультуренных почвах наблюдается принципиально иной комплекс свойств: pH около 7, значительно больше сумма поглощённых оснований; повышенная гумусированность; высокая обеспеченность подвижными формами Р и К. Выявленные различия определяют неодинаковый характер взаимодействия почв с поступающими растительными остатками. В рамках исследования

наиболее детально изучались следующие виды пожнивных остатков: солома ячменя, солома пшеницы и ботва картофеля. Контраст агрохимических свойств почв (в первую очередь — реакции среды, ёмкости поглощения и обеспеченности элементами питания) обусловливает разную скорость и направленность трансформации этих органических материалов, а также различную интенсивность протекания окислительно-восстановительных реакций в почвенной системе (Подволоцкая Г.Б., 2019).

Дополнительные исследования проводились на дерново-подзолистых почвах стационарных площадок кафедры почвоведения.

Площадка 1 представлена дерново-подзолистой среднесуглинистой глееватой почвой на покровном суглинке, площадки 2 и 3 - неоглеенной дерново-подзолистой почвой. Изменения свойств этих почв при избыточном увлажнении представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Изменение свойств дерново-подзолистых почв при избыточном увлажнении (Егоров Д.Н., 2008)

Параметры	Площадка 2			Площадка 3		
	контроль	NPK - 60	NPK- 120	контроль	NPK - 60	NPK- 120
pH(H_2O)	6,9 / 7,2	6,9 / 6,8	6,7 / 6,9	6,4 / 6,6	6.4 / 6,4	6,3 / 6,7
Eh, мВ по ХСЭ	-230/ -151	-354/ -310	-102/ -322	70/54	52/6	40 / -27,5
NO_3, м/л · 10^5	143 /29	87/22	262/9	129/8	141 /30	274/9
Fe, м/л · 10^5	3,6/0,0	0,0 / 3,0	0,0/0,1	0,0 / 2,0	0,0/0,1	0,0 / 6,8
P_2O_5, м/л · $10'^5$	4,0/1,7	5,3 / 4,7	4,2 / 2,5	2,0/1,9	2,1 /0,8	1,9/0,5
K/Ca	0,94 / 0,53	0,96/0,71	1,37/0,94	0,81 /0,48	0,91 /0,44	1,17/0,88

*) в числителе – при компостировании почв в условиях оптимальной влажности, в знаменателе – при избыточной влажности.

3. Краткая характеристика агрохимических и физико-химических свойств почв хозяйства «Михайловское» приведена в таблице 7.

Таблица 7 - Агрохимические и физико-химические свойства почв хозяйства «Михайловское» (Замараев А.Г., Савич В.И., Сычев В.Г., 2005)

		Показатели

Почвы	Горизонт	pH	S, мг-экв ·100г$^{-1}$	Гумус, %	P_2O_5, мг/кг	K_2O, мг/кг
$ДП_1$ С/П	Ап	5,2±0,2	12,1±0,7	2,0±0,1	168±14	96±18
	A_2B	3,8±0,1	16,7±0,6	0,6±0,02	82±5	51±3
$ДП_2$ С/П	Ап	5,2±0,2	11,3±0,8	2,2±0,1	159±17	100±17
	A_2B	4,4±0,1	11,6±0,9	0,6±0,03	100±9	46±6
$ДП_2^{Г_1}$ С/П	Ап	5,1±0,2	12,3±0,7	2,0±0,1	163±18	52±6
	A_2B	4,2±0,2	9,1±1.6 *	0,6±0,04	65±25	34±5
$ДП_2Э_2$ С/П	Ап	5,0±0,2	13,5±1,0	1,7±0,1	152±20	67±10
	A_2B	3,9±0,1	17,3±1,2	0,5±0,1	94±6	43±4

*) в отдельных разрезах до 4,4

4. Детальные исследования проведены на обыкновенных черноземах Краснодарского края. Длительное изменение свойств почв, протекающих в них процессов и режимов проводилось на черноземах хозяйства «Заветы Ильича» Ленинградского района. Почвы – черноземы обыкновенные малогумусные тяжелосуглинистые мощные на карбонатных лессовидных отложениях.

Почвы данного типа имеют хорошую структуру, высокую пористость и водопроницаемость; содержание гумуса составляет 3,6-4,2%, pH = 8,1-8,3. Щелочная реакция среды связана со значительным присутствием $CaCO_3$. Карбонат кальция содержится в поверхностных горизонтах. Запасы $CaCO_3$ на глубине 0-200 см - 2400 т ·га$^{-1}$. Гранулометрический состав большей частью глинистый и тяжелосуглинистый.

Ниже дано описание морфологических свойств исследуемых почв.

Ап – 0-25 см - темно-серый с коричневым оттенком, рыхлый, комковато-зернистый, в нижней части уплотненный, вскипание с поверхности, встречаются корни растений и ходы дождевых червей;

A_1 - 25-50 см - почти такой же окраски, книзу чуть светлее, рыхлый, комковато-зернистый, изредка встречаются корни растений и ходы дождевых червей, карбонатная плесень;

AB_1 - 50-115 см - серый с коричневым оттенком, высокопористый, гумусированный, много карбонатной плесени, имеются ходы червей, кротовины;

AB_2 - 115-145 см - серый, с бурым оттенком, рыхлый, мелкокомковатый; белоглазки и журавчики; бурное вскипание;

B_KC - 145-160 см - бурый, комковатый; много белоглазок и журавчиков;

C_K - 160-210 см - буровато-палевый, немного плотнее предыдущего, тонкопористый; выделяются ходы червей.

Агрохимические и физико-химические свойства обыкновенных черноземов приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Агрохимические и физико-химические свойства катены обыкновенного чернозема хозяйства (2006) (Гукалов В.Н., Белюченко И.С., 2015)

Элементы ландшафта	Гумус, %	pH (H_2O)	NO_3, мг/кг	P_2O_5, мг/кг	Частиц <0,01 мм, %
Северный водораздел	3,4	8,5	155	345	68,5
Северный склон	3,3	8,5	141	330	69,7
Южный водораздел	3,1	8,6	204	440	71,0
Южный склон	3,4	8,5	200	285	67,2
балка	4,3	8,5	186	1190	65,6

Почвы опытного участка ФГБНУ «Национальный центр зерна имени П.П. Лукьяненко характеризовались следующими показателями.

Почва опытного участка – чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый малогумусный – на начало 3-й ротации севооборота характеризовалась следующими агрохимическими показателями 0-30 см слоя почвы: содержание гумуса – 3,7-4,1%, общего азота – 0,19-0,21%, валового фосфора – 0,15-0,18%, обменного калия – 386 мг $\cdot кг^{-1}$ почвы, $pH_{ВОД}$ – 8,2-8,3.

Почвенные карты участков, на которых заложены разрезы, описание разрезов, фотографии почв и дополнительная их характеристика приведены в приложении.

2.2 Методы исследования

Полевые и лабораторные исследования, лабораторные анализы, поставлены модельные опыты, статистическая обработка данных анализов. выполнены с 2016 г. по 2024 гг.

Методика исследования состояла в определении водно-физических, физико-химических и агрохимических свойств методами, рекомендованными почвенной и агрохимической службами России (Минеев В.Г., Сычев В.Г., Воробьева Л.А.; Андреев А.Г., 1963; Евсеева Р.П., 1968; Ельников И.И., 1993; Гришин П.Н., 1998; Гончар-Зайкин П.П., 1974).

При углубленном исследовании системы почва-растение определены инфракрасные спектры почв, их дериватограммы (Савич В.И., Раскатов В.А., 2011), оценено содержание в почвах оксидантов и антиоксидантов, содержание в испарениях из почв положительно и отрицательно заряженных аэроионов в соответствии с методиками (Подволоцкая Г.Б., Савич В.И., 2019; Гродзинский А.М., 1965; Звягинцев Д.Г., 1987; Бобков В.П., 1975; Двинский Л.М., 1986).

Оценка энергетического состояния почв проведена с использованием методов ИК-спектрометрии, RGB, определения содержания положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений катионов методом химической автографии на основе электролиза (Савич В.И., 1984), фракционного состава ОВ систем методом потенциостатической кулонометрии (Савич В.И., Смарыгин С.Н., 1979), комплексообразующей способности почвенных растворов (Карпухин А.И., Савич В.И.; Савич В.И., Белопухов С.Л., 2015).

Для дополнительной оценки кислотно-основного состояния почв проводилось определение кинетических характеристик процессов (Карпухин А.И., Ильхун А., Торшин С.П., 2010), депонирующей способности почв (В.И, Савич, П. Санчес, В.Н. Банников, 2002).

Оценка окислительно-восстановительных свойств почв проведена по показателям Eh, rH_2 (Поздняков А.И., 1996), фракционному составу окислительно-восстановительных систем, буферности и буферной емкости почв (Савич В.И., Кауричев И.С., Шишов Л.Л., 1999; Зенова Г.М., 2002; Литвинов М.А., 1967; Розанов Б.Г., 1983; Лыткин И.Н., 1982).

Оценка цветовой гаммы почв методом компьютерной диагностики в системах RGB, CMYK, Lab проводилась в соответствии с руководством Савича В.И., Егорова Д.Н., Кирюшина В.И. (Кирюшин В.И., Савин И.О., Савич В.И., 2014).

Часть анализов проводилась во ВНИИ агрохимии им. Д.Н. Прянишникова, на кафедрах физической и органической химии, почвоведения, геологии и ландшафтоведения, физиологии растений, неорганической химии, микробиологии РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева, в Почвенном институте им. В.В. Докучаева, в институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, в НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина (г. Москва), в испытательном центре почвенно-экологических исследований РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, в лаборатории ОАО «Заветы Ильича» Ленинградского района Краснодарского края, в лаборатории Северо-Кубанской сельскохозяйственной опытной станции.

В модельных опытах изучалось изменение кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв, компостированных различное время в условиях оптимальной и избыточной влажности.

Для уточнения влияния кислотно-основного состояния почв на протекающие в почвах процессы и режимы, на эффективность применения минеральных удобрений и на урожай сельскохозяйственных культур анализировались материалы полевых опытов (Шеин Е.В., 2005; Воронин А.Д., 1986; Розанов Б.Г., 1985; Гиляров М.С., 1965; Пуховский А.В., 2003).

Анализировались результаты полевых опытов на дерново-подзолистых почвах стационара кафедры почвоведения и многолетних опытов кафедры растениеводства РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (Подволоцкая Г.Б., 2019).

Для оценки влияния окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния на плодородие черноземов и урожай сельскохозяйственных культур анализировались данные многолетних полевых опытов, заложенных в хозяйстве «Заветы Ильича» Ленинградского района Краснодарского края и в Северо-Кубанской сельскохозяйственной опытной станции.

На дерново-подзолистых почвах опыт заложен в хозяйстве «Михайловское» Московской области в звене 7-польного севооборота с чередованием культур: викоовсяная смесь, озимая пшеница, картофель, ячмень с подсевом клеверотимофеечной смеси, травы 1-го года, травы 2-го года (Егоров Д.Н., 2008), овес. Исследования проведены на слабоокультуренной, среднеокультуренной и хорошо окультуренной почвах.

Исследовалось влияние на урожай сельскохозяйственных культур и его качество степени окультуренности почв и доз удобрений, вносимых на использование растениями 2 и 3% ФАР. Ежегодное внесение питательных веществ (в среднем по севообороту) составляло под урожай на использование 2% ФАР 122 кг/га азота, 15,1 кг,га фосфора и 95,2 кг/га калия и на усвоение 3% ФАР соответственно - 162,3 кг/га, 23,3 и 128,5 кг/га. Для поддержания уравновешенного баланса гумуса в вариантах севооборота с применением туков вносили навоз по 35 т/га в поле занятого пара и картофеля (из расчета 10 т/га ежегодно).

В полевом опыте на базе ОАО «Заветы Ильича» на обыкновенном черноземе схема полевого опыта включала 3 варианта по 4 повторности. Форма делянок удлиненная, размещение рендомизированное. Площадь опытной делянки составляла 6600 м^2 (60×110 м), учетной делянки – 5000 м^2 (50×100 м), общая площадь полевого опыта составляла 6600 м^2 × 12 = 79200 м^2 = 7,9 га.

Полевой опыт проводили по следующим вариантам: 1) контроль (N_{60} – фон); 2) N_{60} + полуперепревший навоз КРС (50 т ·га$^{-1}$); 3) N_{60} + сложный компост (65 т ·га$^{-1}$), составленный из полуперепревшего навоза КРС (25 т на делянку), фосфогипса (3,5 т/делянку) и растительных остатков (4 т/делянку), включающих кормовые отходы с фермы и после очистки семян, отходы с площадок хранения зерна и сахарной свеклы. Послеуборочные остатки подсолнечника, сахарной свеклы, древесные опилки в соотношении 7,0:1,5:1,0.

Все материалы исследований обработаны методами вариационной статистики. Вычислялись средние арифметические величины и их ошибки, коэффициенты корреляции, уравнения регрессии по 15 формулам, полихорические показатели связи для полуколичественных и качественных признаков. Принятый уровень вероятности $P = 0,95$, $F > 3$.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Фракционный состав кислотно-основных систем

Кислотность почв обусловлена H^+, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, аморфными формами Al_2O_3, общим содержанием Al_2O_3, органическим веществом почв, кристаллическими формами Al_2O_3, аморфными формами Fe_2O_3, кристаллическими формами Fe_2O_3, обменными Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+} в ППК при их взаимодействии с KCl и аналогичными соединениями почвенных растворов. Для характеристики кислотно-основного состояния почв, в первую очередь, определяют pH (Амельянчик О.А., 1997; 2003; Аларио де Хесус, 1982).

Гринченко Т.А. с соавторами (1979) показана перспективность оценки кислотно-основного состояния почв по известковому потенциалу (pH – 0,5pCa), калийному (pH – pK); (pK – 0,5pCa). С нашей точки зрения, эти показатели дополнительно характеризуют кислотно-основное состояние почв.

Особенности кислотно-основного состояния почв определяются обусловленностью pH органическими и неорганическими соединениями, ароматическими и алифатическими группировками гумусовых кислот, на гранях и на сколах минералов и структурных отдельностей, поглощенных экстра- и интрамицеллярно.

С агрономической точки зрения, важно знания значений pK_a, эффектов протонирования и гидратообразования комплексов, присутствующих в почве, емкости кислых групп в разных интервалах pH, буферности, буферной емкости, кинетики процессов, депонирующей способности почв к кислым и основным группировкам (Гукалов В.В., Савич В.И., Тазин И.И., Бакланова А.А., 2019; Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019; Савич В.И., Поляков А.М., Ермошина А.В., Гукалов В.В., 2019).

Перспективно определять также следующие параметры (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019), представленные в таблице 9.

Таблица 9 - Параметры кислотно-основного равновесия

Статические	Динамические
фактор емкости 1) формы кислотности 2) формы щелочности 3) фракционный состав кислотно-основных систем 4) константы диссоциации кислых и основных групп 5) буферная емкость в кислом и щелочном интервалах фактор интенсивности 6) параметры оценки энергетики кислотно-основного равновесия 7) константы обмена, равновесия, осадкообразования, окисления, восстановления, комплексообразования для реакций с участием доноров и акцепторов протонов и электронов буферные свойства 1) буферная емкость в кислом и щелочном интервалах 2) баланс Ca, Mg, H^+, фракционного состава кислотно-основных систем	1) буферность почв в кислом и щелочном интервалах 2) кинетика процессов сорбции и десорбции, осадкообразования, комплексообразования с участием кислотно-основных группировок 3) фактор мобильности по зависимости факторов емкости, интенсивности кинетики от условий среды 4) кислотно-основные поля в почве и в системе почва-растение: динамика изменения кислотно-основных свойств от гидротермических факторов, при антропогенном воздействии, в процессе почвообразования

В таблице 10 приведены установленные нами константы диссоциации (pK_a) функциональных групп ППК разных типов почв.

Таблица 10 - Константы диссоциации pK_a функциональных групп ППК разных типов почв (pK_a = ½ pH в точке эквивалентности) при титровании HCl (1) и NaOH (2) (интервалы pK_a)

Почва	Интервалы	
	1	2
дерново-подзолистая	1,5-2,9	3,5-4,9
чернозем	1,8-2,8	3,7-5,1

Как видно из представленных данных, в черноземах отмечаются более высокие показатели $pK_a = -lgK_a \cdot (10^{-2}\text{-}10^{-3})$, в дерново-подзолистой почве более низкие – $(1{,}3\text{-}1{,}8)\cdot(10^{-1}\text{-}10^{-2})$, что соответствует большей доле группировок COOH и меньшей – R-OH и фенольных групп.

С нашей точки зрения, представляет интерес количество функциональных групп с определенными значениями pK_a (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019). Это иллюстрируют данные таблицы 11.

Из результатов таблицы 11 следует вывод, что для нейтрализации разных функциональных групп кислотного (СООН) и щелочного (ОН) характера с установленной величиной pK_a в отдельных почвах и горизонтах требуется и определенное количество титранта. Буферная емкость одних почв будет выше в одних интервалах pH, других – в иных интервалах.

Таблица 11 – Величины pK_a функциональных групп ППК при нейтрализации, мг-экв/кг

Почва подзолистая среднесуглинистая, A_1							
pK_a	25	34	35	40	49	67	71
E	4	24	32	48	4	24	32
Почва подзолистая среднесуглинистая оглеенная, A_1							
pK_a	24	31	34	49	62	69	18
E	12	20	36	12	20	36	4
Почва подзолистая легкосуглинистая, A_1							
pK_a	25	12	10	50	24	21	25
E	4	28	48	4	28	48	4

Повышенная кислотность почв приводит к ухудшению структуры почв, увеличению их плотности, уменьшению водо- и воздухопроницаемости, уменьшению содержания в почве гумуса и ухудшению его состава, нарушению баланса и проявлению процессов деградации, к уменьшению емкости поглощения катионов и увеличению емкости поглощения почвой анионов, к появлению в почве токсичных концентраций железа, алюминия, марганца, тяжелых металлов, к уменьшению азотфиксации и ухудшению азотного режима почв (в связи с уменьшением содержания гумуса, ухудшением микробиологического состояния почв, токсичным действием повышенных концентраций алюминия, марганца). При этом наблюдается изменение фосфатного состояния почв в сторону ухудшения, т.к. увеличивается концентраиця малорастворимых фосфатов железа и алюминия и возрастает фосфат-фиксирующая способность почв, ухудшается также

калийное состояние почв. Последнее происходит из-за конкуренции за поступление в растения катионов K^+ и H^+, в связи с блокировкой калия в межпакетном пространстве минералов $A1^{3+}$ и водорастворимым органическим веществом. При кислой реакции среды в неблагоприятную сторону изменяется отношение Ca/H, Mg/H и т.д., константы обмена катионов элементов питания и H^+ на корнях растений.

Таким образом, следует выделить многофакторность отрицательного влияния повышенной кислотности на систему почва-растение. Очевидно, что для конкретных почв большее или меньшее влияние будут иметь и определенные перечисленные факторы деградации системы.

Негативное влияние на агрофитоценоз повышенной кислотности обусловлено ионами H^+ и свойствами почв, возникающими при их подкислении. При этом действие на систему кислотности и факторов, с ней взаимосвязанных, обусловлено фактором емкости: количеством в подвижной форме H^+, Pb^{2+}, Al^{3+} и т.д. фактором интенсивности pH, pPb и т.д., фактором кинетики – скоростью перехода H^+, Pb^{2+}, Al^{3+} из почвы в раствор. Как было сказано ранее кислотность почв (pH_{H2O}) зависит от величины констант диссоциации функциональных групп pK_a.

Как известно, общее количество ионов водорода в почве определяется, как гидролитическая кислотность в мг-экв/100 г. Этот показатель является фактором емкости. Однако для практических целей целесообразно знать количество мг-экв H^+ в почве, соответствующее разным интервалам pH и pK_a или фракционного состава соединений водорода в почве. Аналогичную по значимости для практики величину дает определение буферной емкости почв в кислотно-щелочном интервале. Для практических целей также целесообразно знать величины $\Delta pH/$ 1 т $CaCO_3$ (в разных интервалах pH); $\Delta pH/\Delta t^0$; $\Delta pH/\Delta W$ и т.д., т.е. зависимость изменения pH от внешних факторов и антропогенного воздействия.

В то же время, при подкислении песчаных почв образование в растворе избытка Fe, Mn, Al маловероятно. Величина ΔAl/ΔpH или в общем виде ΔX/ΔpH мала. Для глинистых почв эта величина значительно выше и должна учитываться при оценке кислотно-основного состояния почв.

Негативные последствия повышенной кислотности почв на систему почва-растение отличаются для почв, растений, других компонентов экологической системы. Для устранения разных негативных последствий должны использоваться и разные приемы. Улучшение структурного состояния почв может быть достигнуто не только известкованием, но и применением структурообразователей, посевом многолетних трав, внесением органических удобрений, оптимизацией сроков и способов вспашки и других технологических приемов. Фосфоритная мука и органические удобрения способствуют связыванию в комплексы ионов тяжелых металлов, марганца, алюминия может (Седых В.А., 2013), а также запашкой пожнивных остатков.

Обеспечение растений кальцием и магнием может быть достигнуто дополнительно внесением их в рядки, с внекорневой подкормкой. Увеличение усвоения растениями кальция и магния возможно за счет использования их из нижележащих слоев почв, при оптимизации питательного режима растений при внесении удобрений, при усилении развития дернового процесса почвообразования.

Выводы

1. Фракционный состав кислотно-основных систем почв является важной агроэкологической характеристикой их состояния и служит характеристическим показателем генезиса почв.

2. Фракционный состав кислотно-основных систем почв характеризует константы диссоциации функциональных групп ППК и их количество. Справедливо и обратное утверждение: константы диссоциации функциональных групп ППК и общее число функциональных групп являются характеристикой фракционного состава кислотно-основных систем почв.

3. С агрономической точки зрения фракционный состав кислотно-основных систем характеризует устойчивость к подкислению и подщелачиванию почв при применении физиологически кислых и физиологически щелочных удобрений, при выпадении кислых осадков, при развитии подзолообразования и оглеения.

3.2 Кинетика кислотно-основных реакций в почвах

Как уже отмечалось выше, кинетические параметры всех химических реакций, массопереноса веществ в почвах проходят с определенными скоростями и оцениваются уравнениями внешнедиффузионной, внутридиффузионной и химической кинетики разных порядков. Это определяет изменение содержания в почвенных растворах с увеличением времени взаимодействия с десорбентом (в т.ч. с водой) величин pH, Eh, содержания водорастворимых Ca, Mg, K и других катионов и анионов.

С увеличением времени взаимодействия растворов с почвой в реакцию вступают новые сорбционные места, изменяется селективность сорбционных мест ППК к отдельным ионам, что определяет доступность этих ионов растениям и их миграцию в водную среду. Однако для почв разного гранулометрического состава и определенной степени гумусированности характер рассматриваемых зависимостей отличается. Это относится и к горизонтам разной степени гумусированности, гидроморфности.

Кинетика вытеснения ионов из почв определяет и необходимое время взаимодействия почвы с десорбентом.

По литературным данным, в большей степени выражена и изучена кинетика вытеснения ионов из почв, причем скорости тем больше, чем выше содержание в почве минералов с интрамицеллярным типом поглощения, таких как: монтмориллонит, вермикулит и т.д., а также для почв более гумусированных. Однако детального изучения кинетики процессов изменения pH, Eh и содержания водорастворимых катионов не проводилось (Дричко

В.Ф., 1999; Марченко З.С., 1992, 1997; Таргульян В.О., 2008; Фокин А.Д., 1967, 2014; Хабиров И.К., 2001; Хегай Т.А., 1979; Хрюкин Н.Н., 2018; Чистова Е.Д., 1967; Кловская Ю.М., 2015; Вам Вьет Хоа, 1994).

Ниже приведены данные, полученные при исследовании дерново-подзолистых среднесуглинистых почв на покровных отложениях Мичуринского сада РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (Р-1 и Р-2 – автоморфные почвы, Р-3 – полугидроморфная дерново-подзолистая грунтово-глеевая) и для сравнения подзолистая почва Архангельской области (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Для определения pH, Eh, содержания водорастворимых Ca, Mg, K в растворах обрабатывали 50 г почвы 500 мл H_2O при времени взаимодействия 5 минут, 1 час, 1 сутки, 5 суток, отбор проб по 10 мл раствора из одной пробы проводили последовательно. Eh и pH определялись потенциометрически, K – на пламенном фотометре, Ca, Mg – на атомном абсорбционном спектрофотометре. Полученные данные приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Изменение pH, Eh, содержания водорастворимого калия в дерново-подзолистых почвах

Горизонты	**$\Delta pH_{н2о}$**	**ΔEh, мВ**	**ΔК, мг/л**	**ΔCa, мг/л**	**ΔMg, мг/л**
Ап	0,1	27,0	12,1	6,1	0,5
A_2, A_2B	0,3	38,2	4,4	12,3	0,6
В	0,6	42,6	11,3	10,6	0,7
глеевые горизонты	0,1	49,5	11,2	4,7	0,4

Из результатов таблицы 12 следует, что изменение pH и окислительно-восстановительного потенциала, содержание водорастворимых соединений K, Ca, Mg изменяется в зависимости от длительности контакта почвы с водой (5 минут и 5 суток). Эти зависимости отличаются для отдельных горизонтов исследуемых почв. В гумусовом горизонте с увеличением продолжительности взаимодействия несколько увеличивается pH и уменьшается Eh. Это привело к увеличению содержания водорастворимого калия и к уменьшению содержания водорастворимых соединений Ca и Mg. Отношение Ca/K меняется с 3,9 при времени взаимодействия 5 минут до 1,6 – при времени

взаимодействия 5 суток. Соотношение Ca/Mg при этом изменяется в меньшей степени – от 8,2 до 7,8, т.е. в исследуемых горизонтах больше медленно вытесняемых форм калия, чем кальция. Кинетика вытеснения Ca и Mg выражена примерно в одинаковой степени.

В глеевых горизонтах, по сравнению с горизонтами нормального увлажнения, резче выражено падение Eh при увеличении времени десорбции. Также отмечается уменьшение вытеснения из почв кальция и магния. Однако наблюдается и уменьшение содержания в растворе водорастворимого калия. Отношение Ca/K меняется с 2,2 при 5 мин. до 4,4 – при времени взаимодействия 5 суток. Очевидно, это обусловлено блокировкой калия в межпакетном пространстве минералов водорастворимым органическим веществом и алюминием при развитии анаэробных условий.

В горизонтах A_2, A_2B и B, по сравнению с горизонтом A_1, наблюдается большее подщелачивание среды за время до 5 суток и большее падение Eh. При более длительном времени взаимодействия (5 суток) отмечается увеличение концентрации водорастворимого калия и уменьшение концентрации водорастворимых кальция и магния. При увеличении времени взаимодействия почвы с водой от 5 минут до 5 суток в горизонте A_1 величина pH изменилась на 0,1, Eh – на 27 мВ; в горизонтах A_2 и A_2B соответственно на 0,3 и 38,0 мВ; в горизонте B – на 0,6 и 45 мВ, что соответствует буферной емкости этих горизонтов в кислотно-основном и окислительно-восстановительном интервалах.

С увеличением продолжительности взаимодействия почв с водой до 5 суток содержание водорастворимого калия увеличилось в горизонте A_1 в 2 раза, в горизонтах A_2 и A_2B – в 1,3 раза, в горизонте B – в 3 раза. Содержание водорастворимых кальция и магния при развитии слабых анаэробных условий во всех горизонтах уменьшилось. Важным физико-химическим показателем является величина $\Delta Eh/\Delta pH$, которая учитывается при расчете величины $rH_2 =$

Eh/30 + 2pH. Для горизонтов A_1 эта величина равна 270, для A_2 и A_2B – 126,7; для горизонта В – 45,0, что еще раз свидетельствует об условности показателя rH_2.

В агрономическом отношении важно изменение при увеличении продолжительности взаимодействия почв с водой показателей Ca/K, Ca/Mg, что определяет доступность этих элементов растениям. Для автоморфных горизонтов отношение Ca/K с увеличением времени взаимодействия почв с водой (при развитии анаэробиозиса) уменьшается, для глеевых горизонтов - увеличивается.

Оценку концентраций и соотношения разных катионов в почвенных растворах необходимо проводить для прогнозирования динамики накопления или убыли этих ионов при разных временах затопления, что можно сделать, если использовать математические зависимости описания этих процессов. Полученные нами уравнения парной корреляции на основе предварительных опытов (Егоров Д.Н., 2008) приведены в таблице 13.

Из результатов таблицы 13 следует, что вытеснение K, Ca, Mg из дерново-подзолистых почв водой зависит от времени взаимодействия. Однако уравнения, описывающие кинетику вытеснения, отличаются для интервалов времени взаимодействия 5 минут – 60 минут; 1 час – 120 часов.

Таблица 13 - Уравнения парной корреляции вытеснения K, Ca, Mg из дерново-подзолистых почв от времени взаимодействия с H_2O

Время взаимодействия с десорбентом	Катионы	Уравнение	r
5 мин. – 60 мин.	K	1) $K = 14 – 0,08 \cdot t$	-0,37
		2) $K = 12,3 + 0,99^t$	-0,38
	Ca	1) $Ca = 44,0 + 0,03 \cdot t$	0,15
	Mg	1) $Mg = 4,8 – 0,002 \cdot t$	-0,01
		2) $Mg = 1 / [0,21 - 0,1 \exp(-t)]$	-0,02
1 час – 120 час.	K	1) $K = 9,2 + 0,08 \cdot t$	0,47
		2) $K = 8,7 + 1,01^t$	0,48
	Ca	1) $Ca = 46,2 – 0,1 \cdot t$	-0,56
	Mg	1) $Mg = 4,8 – 0,01 \cdot t$	-0,49
		2) $Mg = 1(0,21 – 0,01^t)$	0,51

*) 1 - по уравнению $Y = a + BX$; 2 – по уравнению для максимальной величины r.

Исследуемые почвы, в основном, содержат минералы группы каолинита, не обладающие интрамицеллярным типом поглощения, по сравнению с черноземами, поэтому кинетика вытеснения из этих почв К, Са, Mg водой выражена слабо. Для малого времени взаимодействия (до 1 часа) она практически не проявляется. При времени взаимодействия почв с H_2O в течение 1 часа – 120 часов ярко проявляется кинетика вытеснения из почв калия (r = 0,47-0,48). Однако при этом с течением времени взаимодействия почв с водой уменьшается вытеснение из них Са, Mg, что связано с подщелачиванием среды и уменьшением Eh.

Таким образом, при увеличении времени взаимодействия дерново-подзолистых почв с водой (от 5 минут до 120 часов) отмечается некоторое увеличение pH и снижение Eh (что характерно для закрытых систем). При этом увеличивается количество водорастворимого калия и несколько снижается количество водорастворимых Са, Mg, что необходимо учитывать при интерпретации данных анализов почвенных растворов и поверхностных вод.

Кинетика рассматриваемых процессов наиболее адекватно описывалась уравнением Y = a + bX при «b» - положительном при оценке кинетики вытеснения калия и отрицательном – при оценке кинетики вытеснения кальция и магния.

Кинетика вытеснения ионов из почв проявляется и при применении других десорбентов. Например, при изучении динамики вытеснения из подзолистых и дерново-подзолистых почв Fe, Mn, Cu, K, Ca, Mg гумуса десорбентом 0,1н NaOH при времени десорбции 5 минут и 5 суток можно отметить следующие закономерности (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019). Кинетика вытеснения ионов из почв идет интенсивно, хорошо выражена для всех изучаемых элементов. Для гумуса, Fe, Mn, Cu, Ca, Mg она больше проявляется для автоморфных почв, проявляется тенденция большей выраженности кинетики вытеснения из почв Fe, Mn для верхнего слоя почв.

Скорость вытеснения ионов из почв может быть обусловлена внешнедиффузионной, внутридиффузионной и химической кинетикой.

Нами подтверждены и уточнены, высказанные ранее Платоновым И.Г. (2000) закономерности в том, что время установления сорбционного равновесия реакций Ca с дерново-подзолистыми почвами находится в интервале 4 – 24 часа. При этом можно выделить 2 группы реакций с разными константами сорбции $\beta_1 = 10^{-4} – 10^{-5}$ сек$^{-1}$ и $\beta_2 = 10^{-1}$ сек$^{-1}$. Для почв с медленной сорбцией Ca скорость определяется диффузией кальция внутрь почвенных частиц с коэффициентом диффузии $D = 10^{-10}$-10^{-12} м^2 сек$^{-1}$ (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Константы сорбции для других химических элементов могут иметь другие значения. Например, кинетические константы Fe из горизонта A_2 подзолистых почв при вытеснении 0,1 н раствором серной кислоты составляют $5 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$, а при вытеснении 0,1 н NaOH – $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$, т.е. различаются в 5 раз. Чем больше величина кинетической константы, тем быстрее скорость данного химического или физико-химического процесса.

Кинетические константы вытеснения Mn из горизонта A_2 подзолистых почв при действии 0,1 н раствором H_2SO_4 составляют $1.5 \cdot 10^{-2}$ сек$^{-1}$, а при вытеснении 0,1 н NaOH – $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$, т.е. различаются на 2 порядка.

При вытеснении железа и марганца из почв раствором 0,01н $CaCl_2$ установлено, что константа кинетики для реакции 1-го порядка достигает $9 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$. Чётких закономерностей зависимости скорости вытеснения Fe, Mn от состояния оглеения и в отдельных генетических горизонтах не установлено.

Таким образом, все процессы в почвах протекают с определённой скоростью, которая описывается уравнением внешнедиффузионной, внутридиффузионной и химической кинетикой разных порядков. Оценка диффузионных и кинетических процессов, определяющих концентрацию катионов и анионов в почве, является практически важной составляющей для

получения информации о количестве доступных для растений компонентов, характеристики почвенного плодородия.

Лимитирующей стадией всех процессов может быть та реакция, где нами отмечается наименьшая константа скорости реакции. Так легко определяемые экспериментально константы скоростей реакций сорбции - десорбции позволяют принимать оптимальные решения для управления ростом и развитием сельскохозяйственных культур, довавляя в почву или снижая концентрации тех или иных катионов, анионов, конвлексных соединений. Это важно, например, тогда, когда скорость перехода ионов из твёрдой фазы меньше, чем скорость их потребления растениями. С определённой скоростью происходит в почве растворение $CaCO_3$, вымывание Ca, Mg, K из почв, обмен Ca^{2+} на H^+ из ППК и Ca^{2+} на Fe^{2+} из ППК.

С нашей точки зрения, для уточнения характеристики кислотно-основного состояния почв, необходимо экспериментально определять, рассматривать и сравнивать константы скоростей протекающих в почве процессов, взаимосвязанных с кислотно-основным состоянием.

Выводы

1. Доказывается необходимость оценки при определении кислотно-основного состояния почв фактора кинетики, показывающего скорость изменения pH и десорбции катионов, характеризующих кислотно-основное равновесие в почвах.

2. Скорость поступления катионов, характеризующиеся константами скорости реакции, в почвенный раствор, концентрации катионов определяют кислотно-основное равновесие, причем эти скорости меньше из черноземов, где выше доля минералов типа 2:2, 2:1, определяющих интрамицеллярное поглощение, и больше из подзолистых и дерново-подзолистых почв, а также почв более легкого гранулометрического состава.

3. Скорость десорбции катионов, характеризующих кислотно-основное состояние почв, определяется внешнедифузионной, внутридиффузионной и

химической кинетикой разных порядков. В почвах выделяется несколько сорбционно-кинетических групп, имеющих разные константы скоростей сорбции и десорбции, характеризующие генезис и почвенное плодородие.

3.3 Депонирующая способность почв и кислотно-основное равновесие

Массоперенос ионов, комплексов и частиц из твёрдой фазы почв в почвенный раствор, а также отдельными десорбентами зависит от показателя эффективного произведения растворимости содержащихся в почве осадков, эффективными константами ионного обмена и эффективными константами нестойкости имеющихся в почве комплексов ионов металлов с органическими и неорганическими лигандами.

Эти параметры характеризуют кинетическое и термодинамическое состояние ионов в почвах, а также важны для оценки концентрации этих ионов в твёрдой фазе почв, в почвенном растворе, их подвижности, степени гидратации, комплексообразования. При этом надо иметь ввиду, что концентрации компонентов будут различаться для почв разного гранулометрического состава. Поэтому однократная вытяжка не даёт корректного ответа о состоянии любого иона в почве, в т.ч. ионов, определяющих кислотно-основное состояние почв. В конечном счете это приводит к неточным расчетам доз извести для оптимизации кислотно-основного равновесия в почве.

Также необходимо иметь ввиду, что, если используют многократные последовательные процессы десорбции компонентов из почв, то концентрация химических элементов по мере проведения десорбции будет снижаться и необходимо контролировать кинетические параметры десорбции через константы десорбции, но в данном случае можно оценить прочность связи комплексных соединений (Кобзаренко В.И., 1998). В результате таких экспериментов по оценке возобновляющей или депонирующей способности

почв можно управлять кислотно-основным равновесием в почвах, оптимизировать концентрации компонентов (Савич В.И., Санчес П., 2002).

Очевидно, что депонирующая способность почв будет различаться для фракций ионов с различной энергией связей с лигандами, а также зависеть от продолжительности взаимодействия почв с растворами десорбентов, что важно при вариациях агроклиматических условий. В нижеследующих таблицах приведена депонирующая способность почв к Ca, Mg, Fe, Zn, Pb, K, при вытеснении их из твёрдой фазы раствором 0,05 н HCl (мг/л).

Концентрации катионов кальция, магния и калия оказывают существенное влияние на кислотно-основное состояние почв. Эти концентрации могут быть оценены как теоретически, так и экспериментально, поскольку для большинства неорганических и органических соединений установлены константы - эффективные произведения растворимости, эффективные константы ионного обмена и эффективные константы устойчивости образующихся комплексов. Например, произведение растворимости (ПР) для гидроксида, карбоната, сульфата, сульфита и фосфата кальция соответственно равны: $6{,}3\cdot10^{-6}$; $4{,}4\cdot10^{-9}$; $3{,}7\cdot10^{-5}$; $3{,}2\cdot10^{-7}$; $1\cdot10^{-25}$. Для $Mg(OH)_2$ и $Mg_3(PO_4)_2$ ПР соответственно равны $6{,}8\cdot10^{-12}$; $3{,}9\cdot10^{-26}$. И для многих других гидроксидов и солей металлов ПР представляяют собой, как правило, малые величины, свидетельствующие о малой растворимости таких химических соединений. Поэтому знание точных концентраций катионов и анионов в почвах и почвенных растворах является важной задачей для оценки как кислотно-основного, так и окислительно-восстановительного состояния в системе почва-растение.

Для определения концентраций компонентов почвах, депонирующей способности в агрохимслужбе осуществляют вытеснение ионов из твердой фазы последовательными вытяжками H_2O и принятых в агрохимической службе десорбентов при приливании к 10 г почвы до 10 л растворов. Депонирующая способность почв, как правило, больше выражена в почвах

более тяжелого гранулометрического состава и более гумусированных (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Рассмотрим для примера результаты анализа образцов почвы: чернозём обыкновенный мощный, малогумусный, карбонатный, тяжелосуглинистый, горизонт Ап; этот же чернозём деградированный; дерново-подзолистая почва Мичуринского сада РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева горизонт Ап. При анализе образец почвы массой 10 г обрабатывали последовательно 4 раза раствором 0,05 н HCl объемом 100 мл. Депонирующая способность почв к разным катионам при определении сумм вытесненных фракций (мг/100 г почвы) нами была уточнена и составила соответственно по Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Pb для чернозема т/с: 2340±70; 1830±60; 310±20; 75±5; 3,5±0,3; 1,4±0,3. Для чернозема л/с содержание химических элементов составило соответственно: 450±30; 460±40; 9,6±1,0; 12±3; 1,2±0,3; 0,25±0,10. Для дерново-подзолистой почвы содержание химических элементов Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Pb составило соответственно: 460±20; 410±20; 150±15; 25±5; 2,0±0,4; 1,2±0,3.

Из полученных результатов следует, что депонирующая способность почв к Ca, Mg выше в чернозёмах по сравнению с дерново-подзолистой почвой в 4-5 раз и выше в чернозёмах более тяжёлого гранулометрического состава (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Оценка параметров депонирующей способности почв перспективно и по отношению максимальной и минимальной концентрации в последовательных вытяжках, т.е. по динамике перехода компонентов с менее прочными связями к более прочносвязанным. Также важно учитывать соотношение между химическими элементами как по сумме всех ионов в вытяжках, так и при сравнении вытеснения ионов между одинаковыми вытяжками. Например, в черноземе тяжелосуглинистом соотношение (максимум/минимум) по концентрации калия составляет 9,3; по кальцию – 14, по магнию – 23, по железу и марганцу – более 400. При этом для дерново-подзолистой почвы

такое соотношение составляет по калию - 10,5; по кальцию – 9, по магнию – 19, по железу и марганцу – более 300.

Для оценки кислотно-основного равновесия почв важное значение имеет оценка депонирующей способности почв к H^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} при их десорбции H_2O и 0,1н KCl (последовательное приливание 25, 50, 100, 500 мл). Полученные данные по десорбции ионов из дерново-подзолистой почвы приведены на рис. 1.

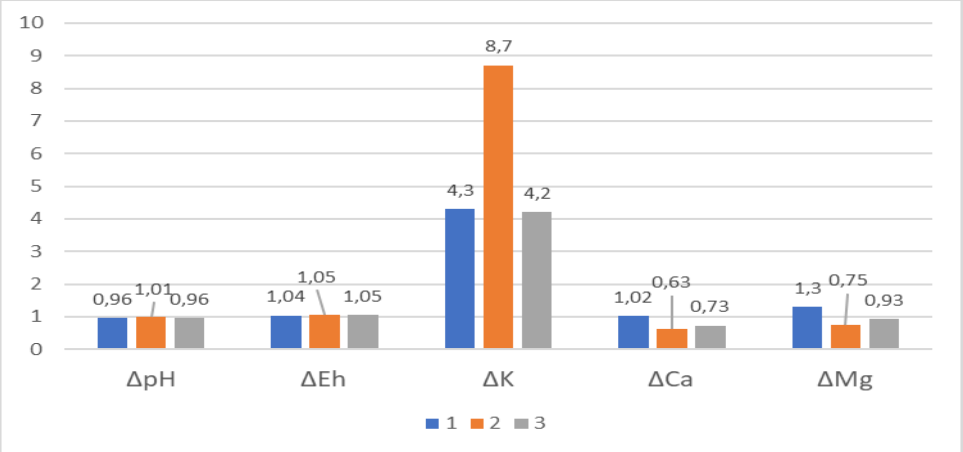


Рисунок 1 - Изменение pH, Eh, концентрации водорастворимых катионов (мг/л) при обработке почвы (Ап) последовательно возрастающими количествами H_2O (25 и 500 мл)

Из данных, представленных на рисунке, видно, что при последовательных десорбциях катионов K, Ca, Mg из дерново-подзолистых почв водой (25 мл – 500 мл), вытесняется значительно меньше K, но больше Ca и Mg, величина Eh несколько уменьшается, pH_{H2O} изменяется незначительно.

Депонирующая способность дерново-подзолитсых почв Мичуринского сада к H^+, e^-, Ca, Mg при промывании почв последовательно 25 мл 0,1н KCl, 50 мл, 100 мл, 500 мл 0,1н KCl приведена на рис. 2.

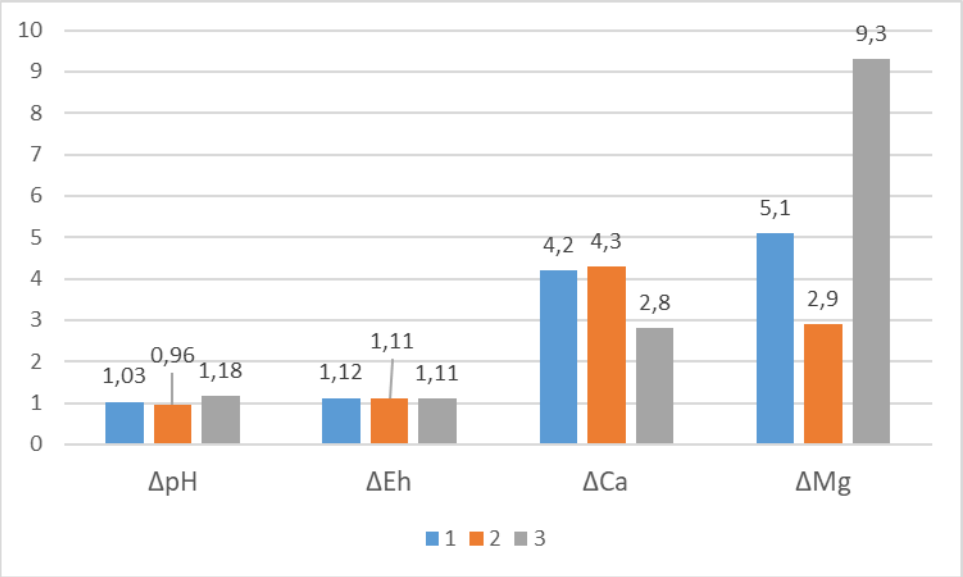


Рисунок 2 - Изменение pH, Eh и концентрации водорастворимых катионов при обработке 0,1н KCl

Результаты опытов, представленные на рис. 2 показывают, что при вытеснении из почв (Гукалов В.В., Савич В.И., Полякив А.М., 2021) Ca, Mg последовательными порциями 0,1н KCl величина pH уменьшается в разрезе 3 на 0,2-1,0 pH - особенно интенсивно в оглеенной почве; содержание Ca, Mg в растворе резко падает.

Как указывалось ранее, десорбция катионов из почв растворами десорбентов зависит и от продолжительности их взаимодействия с почвой.

Никиточкиным Д.Н. для дерново-подзолистых почв Мичуринского сада РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева оценивалось вытеснение Ca, Mg, K из автоморфной дерново-подзолистой почвы (Р-1) и полугидроморфной почвы (Р-3), последовательно 25, 50 и 250 мл H_2O в течение 5 дней. Как и предполагалось, в опытах было отмечено снижение депонирующей способности и концентрации катионов кальция, магния и калия по мере увеличения объемов растворителя, которым обрабатывают образец почвы. Эти показатели ΔpH, ΔEh, ΔCa, ΔMg, как и соотношение между ними характеризует гумусовые, элювиальные горизонты и почвы разной степени гидроморфности.

Особняком здесь стоит калий. Т.к. ионы калия обладают высокой подвижностью и практически все соли калия растворимы в воде и многих других растворителях и растворах. Седых В.А. (2013) также отмечает, что обладая определенными значениями произведений растворимости, депонирующая способность почв к калию выше по сравнению с кальцием и магнием, связанным прочно в малорастворимые химические соединения. При этом депонирующая способность по профилю снижается. Это можно отметить и при сравнительном анализе полугидраморфной почвы (Р-3), с автоморфной (Р-1), где происходит медленное снижение концентрации К с увеличением разбавления.

Отмечается тенденция увеличения депонирующей способности почв к Са у автоморфных почв по сравнению с гидроморфными. В автоморфной почве, вниз по профилю, депонирующая способность к Са уменьшается по сумме вытесненных фракций, но меньше падение концентраций в растворе с разбавлением. Аналогичная ситуация для полугидроморфной почвы. Такая же тенденция отмечается и для магния.

Таким образом, концентрация катионов, анионов и других частиц в растворе десорбентов, переходящих из почв, зависит от эффективных произведений растворимости малодиссоциирующих соединений, энергии химических связей в молекулах и комплексных соединений, эффективными константами ионного обмена и контантами скоростей химических реакций. Экспериментально полученные величины концентраций ионов в растворе являются важной частью информации о концентрациях подвижных форм соединений изучаемых ионов в твёрдой фазе почв. Однако, этот факт необходимо учитывать при оценке кислотно-основного равновесия почв, чтобы избежать практических ошибок при расчёте доз извести и обеспеченности почв Ca, Mg, K. Это важно, поскольку в настоящее время расчет доз извести проводят по показателям концентрации катионов водорода, гранулометрическому составу, плотности почв и мощности пахотного слоя

является недостаточно точным, имеет большую степень приближения, т.к. не учитывается депонирующая способность почв к H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, K^+. Необходимо учитывать концентрации $[H^+]$, $[Al^{3+}]$, $[Fe^{2+}]$ в почвенно-поглощающем комплексе.

Таким образом, почвы разного гранулометрического состава, степени гидроморфности, отдельные горизонты почв характеризуются разными показателями по депонирующей способности почв к отдельным ионам, комплексам, веществам. С учетом интенсивного развития агротехнологий эти показатели необходимо учитывать для получения высоких и качественных урожаев сельскохозяйственных культур.

Выводы

1. Содержание катионов, анионов, комплексных ионов, других частиц и химических веществ, переходящих из почв в растворы десорбентов, зависит от растворимости, степени гидратации, эффективных произведений растворимости химических соединений, энергии химических связей в молекулах и комплексных соединениях, эффективных константами ионного обмена и констант скоростей химических реакций. Эти показатели могут быть определены экспериментально для решения задач практического использования.

2. Теоретические значения и экспериментально измеренные величины концентраций ионов в растворе предоставляют важную, но частичную информацию о концентрациях подвижных форм соединений изучаемых компонентов в твёрдой фазе почв. Добавление в почву различных доз минеральные и органических удобрений, извести влияет на показатели кислотно-основного равновесия почв, что необходимо учитывать при расчёте доз извести, в обеспеченность почв Ca, Mg, K и в их соотношение в растворах.

3. Предлагается оценка депонирующей способности почв по отношению к катионам, определяющим кислотно-основное равновесие почв. Для оценки общего содержания подвижных ионов в твердой фазе почв определяют

депонирующую или возобновляющую способность почв по суммарному содержанию ионов, выделяемых из почв последовательными экстракциями H_2O и десорбентов.

4. Оценка депонирующей способности к H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} больше в почвах более гумусированных и почвах более тяжелого гранулометрического состава, по отношению к катионам водорода, кальция, магния и калия, выше в черноземах, по сравнению с дерново-подзолистыми почвами.

5. Для решения практических задач при расчете и внесении доз извести необходимо учитывать депонирующую способность почв (Седых В.А., 2013).

3.4 Изменение суспензионного эффекта почв при разных pH

Для оценки суспензионного эффекта необходимо оценить разность pH в суспензии и в фильтрате почв. С нашей точки зрения, этот показатель является характеристическим для отдельных почв и должен учитываться при углубленной оценке кислотно-основного состояния почв (Седых В.А., 2013; Воробьева Л.А., 1995). Для оценки суспензионного эффекта проводят измерение pH в суспензии и в интрамицеллярной жидкости той же суспензии. С точки зрения техники выполнения, измерение pH проводят после того, как суспензия отстоялась, индикаторный электрод помещают в суспензию, а электрод сравнения опускают в надосадочную жидкость.

На показатель величины и знака суспензионного эффекта влияют почвенные коллоиды, заряд почвенных коллоидов, электрокинетический потенциал, емкость катионного обмена.

Маклин Е. (McLean, 1982) предлагает суспензионный эффект считать важной экспериментально определяемой характеристикой свойств почвы.

В связи с тем, что величина суспензионного эффекта уменьшается с уменьшением концентрации твердых частиц в суспензии, можно получить различные значения pH при разных соотношениях почвы и раствора. При

разбавлении почвы водой, находящейся в состоянии естественной влажности, до соотношения почва : вода как 1:5-1:10 значение pH кислых почв возрастает примерно на 0,5-1,5 ед. pH (Орлов, 1975; Карпинский, Голубева, 1955). На практике используют соотношение почва : вода как 1:2,5 и 1М раствора KCl.

Чем выше разбавление, тем ниже суспензионный эффект. Увеличение содержания воды приводит к смещению химического равновесия разных реакций в почве. Протекающие реакции гидролиза солей или эффекты гидратации ионов могут увеличивать или наоборот, снижать концентрации электролитов в жидкой фазе суспензии. Поступающие в раствор ионы способны замещать ионы водорода и алюминия из ППК, усиливать гидролиз различных соединений алюминия, что приводит к снижению суспензионного эффекта. В результате при уменьшении концентрации солей pH может возрастать, при увеличении - падать.

Таким образом, при определении pH почвенных систем должна приниматься во внимание концентрация солей в анализируемой среде. Поэтому при анализе кислых почв измерение pH достаточно часто проводят в солевых (1м KCl; 0,01м $CaCl_2$) суспензиях. При анализе 1М KCl суспензий очень хорошо маскируются различия в содержании солей между почвами. Это приводит к снижению и даже полному подавлению суспензионного эффекта. KCl в высокой концентрации способен резко изменить кислотно-основные равновесия в почве путоем вытеснения из ППК кислотных компонентов. Поэтому pH_{KA} может быть на 1,5-2 ед. pH ниже, чем pH_{H_2O} соответствующих кислых почв и его нельзя рассматривать, в качестве показателя актуальной кислотности почв» (Орлов, Воробьева, 1982).

Можно констатировать, что суспензионный эффект следует рассматривать не только, как погрешность определений, но и как характеристику, отражающую физико-химические свойства почв. Характеристической для почв является и разница pH в водной и солевой

суспензии почв (Савич В.И., Трубицина Е.В., 1981; Савич В.И., Белопухов С.Л., Гукалов В.В., 2015).

Часто можно наблюдать кислый суспензионный эффект, характерный для кислых почв. В этом случае pH суспензии отличается от pH фильтрата и pH центрифугата, т.е. pH суспензии ниже, чем pH фильтрата. Это приводит к неточности расчёта доз извести при их оценке по pH_{H_2O} или pH_{KCl} вытяжки, т.к. для разных почв величина суспензионного эффекта отличается. Аналогичный суспензионный эффект существует по Eh, pCa, pMg, pK и т.д. В меньшей степени он проявляется при оценке не активности, а концентрации ионов.

В проведённых нами исследованиях оценивалась величина суспензионного эффекта, в различных типах почв и его изменение в зависимости от степени развития анаэробиозиса, известкования. На рис. 3 приведены величины суспензионного эффекта в почвах кислого и щелочного ряда. (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019; Савич В.И., Белопухов С.Л., Гукалов В.В., 2015).

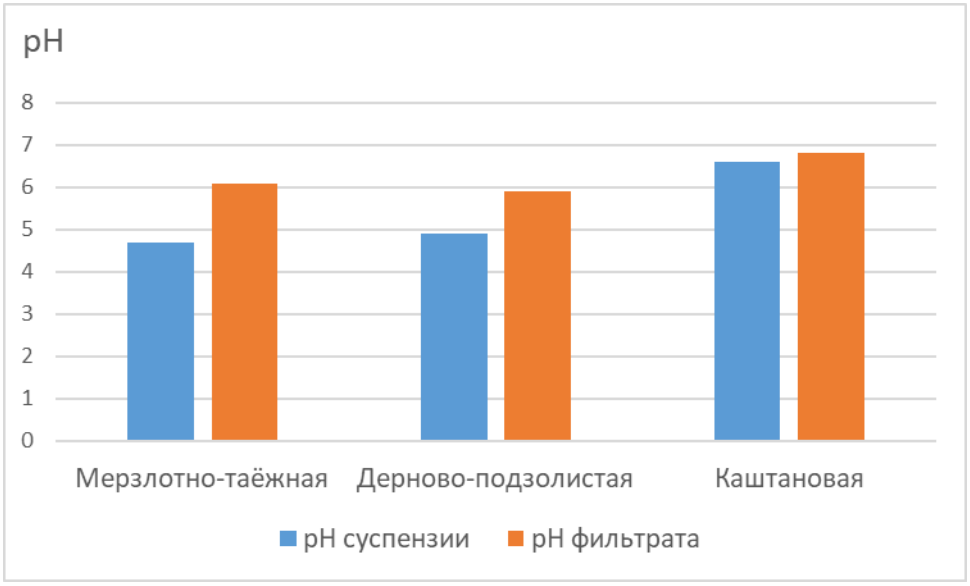


Рисунок 3 - Суспензионный эффект в почвах кислого и щелочного ряда (pH_{H_2O})

Из данных рисунка 3 следует, что pH суспензии значительно ниже, чем pH фильтрата.

На величину суспензионного эффекта влияет температура и соотношение почва-раствор. Было установлено, что в каштановой почве при температуре 5^0С величина ΔpH центрифугата составляла 0,3 при 3000 об/мин и 0,7 – при 9000 об/мин. При температуре 20^0С эти величины были соответственно равны 0,2 и 0,1, т.е. с увеличением температуры величина суспензионного эффекта уменьшалась (Подволоцкая Г.Б., 2019). Это объясняется тем, что при повышении температуры увеличиваются скорости химических реакций, что приводит к изменению равновесных состояний, и, в частности, кислотно-основного и окислительно-восстановительного равновесия.

Величина суспензионного эффекта по pH зависит от степени гидроморфности почв, условий компостирования (таблица 14).

Таблица 14 - Суспензионный эффект в кислых и щелочных почвах при оптимальной и избыточной влажности

Оптимальная влажность		**Избыточная влажность**	
pH суспензии	**pH фильтрата**	**pH суспензии**	**pH фильтрата**
Кислые почвы			
6,7±0,3	7,6±0,3	6,3±0,3	7,0±0,3
Щелочные почвы			
8,6±0,2	8,0±0,3	8,0±0,3	7,6±0,5

Из результатов таблицы 14 следует, что в кислых почвах проявляется кислый суспензионный эффект, в щелочных - щелочной. Величина кислого суспензионного эффекта варьирует от 0,1 до 1,7, не всегда увеличиваясь только с подкислением среды, т.е. эта величина дополнительно характеризует кислотно-основное равновесие почв.

Суспензионный эффект отличается в почвах катены. Для дерново-подзолистых почв Мичуринского сада РГАУ-МСХА это иллюстрируется данными таблицы 15, полученными совместно с Никиточкиным Д.Н.

Таблица 15 - Суспензионный эффект в дерново-подзолистых почвах катены

Рельеф	Почва/горизонт	pH		
		суспензии	фильтрата	-Δ
Верх склона	$ДП_2$ср/с Ап	5,96	5,98	0,02
	$А_2$	5,49	6,18	0,69
	$В_1$	5,73	6,46	0,73
	$В_2$	4,73	6,31	1,58
Середина склона	$ДП_2$ср/с Ап	5,43	6,10	0,67
	$А_2$	4,82	6,27	1,45
	$В_1$	6,06	6,24	0,18
	$В_2$	6,05	6,39	0,34
Низ склона	$ДП_2^г$ср/с Ап	6,29	6,25	0,00
	$А_2$	5,60	6,16	0,56
	$В_1$	6,44	6,76	0,22
	$В_2$	6,01	6,33	0,32

Из результатов таблицы 15 следует, что величина кислого суспензионного эффекта в анализируемых образцах почвы варьирует от 0 до 1,6 с увеличением в горизонтах В и $А_2$. Почва нижней трети склона имеет более нейтральное значение pH, в связи с избыточным увлажнением при непромывном типе водного режима. Наибольшее значение кислого суспензионного эффекта отмечается в горизонтах с pH = 4,7-4,8. При pH < 5 величина суспензионного эффекта равна 1,51±0,1; при pH = 5-6 эта величина составляет 0,50±0,20; В Ап суспензионный эффект равен 0,23±0,22; в $А_2$ равен 0,90±0,28; в В = 0,56±0,21. В оглеенной почве величина суспензионного эффекта равна 0,27±0,11; в автоморфной почве - 0,71±0,19.

Аналогичный характер зависимости получен и в других опытах с большим набором почв. Так, в почвах с pH = 4-5 величина суспензионного эффекта равна 0,75±0,25; при pH = 6-7 – 0,94±0,10; при pH = 7-8 величина эффекта – 0,3±0,1, при pH > 8 величина суспензионного эффекта колебалась от 0,2 до -0,5. При оптимальной влажности кислых почв величина суспензионного эффекта была равна 0,75±0,11, при избыточной – 0,58±0,11.

В 20 образцах почв, компостированных длительное время в условиях избыточного увлажнения, определяли суспензионный эффект по pH, содержанию в растворах ионов калия, натрия, кальция, магния (таблица 16). Из результатов таблицы 16 следует, что в кислых средах (pH < 7) величина

суспензионного эффекта равна 0,73±0,37; при pH = 7-8 эта величина составляет 0,39±0,07; при pH > 8 значение суспензионного эффекта равно 0,14±0,09.

В щелочных средах (pH > 8) отмечается щелочной суспензионный эффект. Также следует, что суспензионный эффект возрастает при увеличении отношения (K+Na)/(Ca+Mg) и при более кислой реакции среды. Наример, при отношении (K+Na)/(Ca+Mg) < 2 величина суспензионного эффекта равна 0,27±0,08, а при отношении (K+Na)/(Ca+Mg) > 2 величина эффекта составляет 0,47±0,09.

Таблица 16 - Связь суспензионного эффекта почв с содержанием водорастворимых Ca, Mg, K, Na, мг/л

№ образца	**pH суспензии**	**pH фильтрата**	**Δ**	**K+Na**	**Ca+Mg**	**(K+Na)/(Ca+Mg)**
1	7.49	7.55	0.06	7.2	23.9	0.3
2	7.67	8.10	0.43	3.9	1.4	2.8
3	7.54	8.20	0.26	8.8	25.4	0.3
4	7.30	7.75	0.45	4.8	9.1	0.5
5	7.57	8.17	0.60	2.5	1.4	1.8
6	7.30	7.75	0.45	19.3	9.2	2.1
7	8.51	7.87	0.36	6.2	22.6	0.3
8	7.79	7.90	0,11	3.8	3.6	1.1
9	7.00	8.10	1.10	4.1	1.4	2.9
10	7.18	7.79	0.61	27.1	9.2	2.9
11	7.81	8,10	0.29	6.9	4.8	1.4
12	7.33	7.93	0.60	100.7	31.8	3.2
13	6.77	7.14	0.37	113.1	18.9	5.9
14	7.74	8.56	0.85	8.7	7.7	1.1
15	8.16	8.50	0.34	2.2	0.9	2.4
16	8.34	8.35	0,00	1.6	0.8	2.0
17	7.50	8.08	0.18	7.0	2.7	2.6
18	7.58	8.17	0.19	4.4	1.0	4.4
19	8.44	8.29	0,00	29.9	73.0	0.4
20	9.00	8.74	0,00	26.3	33.2	0.8

Известкование почв изменяет pH и величину суспензионного эффекта. Это иллюстрируется в таблице 17.

Таблица 17 - Величина pH(H_2O) суспензии и фильтрата после известкования подзолистых почв $CaCO_3$ (3), $CaCO_3$ + помёт (2), $CaCO_3$ + растительные остатки трав (1) (продолжительность опыта 1 год)

Варианты	**Горизонт почвы**	**pH_{H2O} суспензии**	**pH_{H2O} фильтрата**	Δ
3	A_0/A_1	6,65	6,75	-0,10
	A_1/A_2	5,11	6,37	-1,26
	A_2B	5,46	6,11	-0,65
2	A_0/A_1	7,86	7,75	+0,16
	A_1/A_2	5,53	6,21	-0,68
	A_2B	5,20	6,05	-0,82
1	A_0/A_1	7,37	7,46	-0,09
	A_1/A_2	6,86	6,93	-0,07
	A_2B	5,26	6,34	-1,08

Результаты таблицы 17 подтверждают, что добавление органических остатков в почву повысило эффективность известкования, однако нейтрализация почв во всех горизонтах затронула только верхние горизонты. Кислый суспензионный эффект наблюдается при кислой реакции среды (pH < 7 и pH суспензии ниже pH фильтрата), а при щелочной реакции среды наблюдается слабый щелочной суспензионный эффект (pH > 7 и pH суспензии выше, чем pH фильтрата). В нижних горизонтах, незатронутых известкованием, величина кислого суспензионного эффекта выше.

В дополнительных опытах оценивалась величина суспензионного эффекта почв оптимального и избыточного увлажнения до внесения $CaCO_3$ и после внесения. Результаты опытов свидетельствуют, что в почвах с оптимальной влажностью до внесения карбоната кальция pH_{H2O} в суспензии и фильтрате составляла 6,4±0,5 и 6,6±0,4; после внесения $CaCO_3$ соответственно 6,8±0,5 и 7,3±0,5, т.е. после внесения $CaCO_3$ величина суспензионного эффекта имела тенденцию к возрастанию. В почвах избыточного увлажнения до внесения извести величина pH(H_2O) суспензии и фильтрата была 6,7±0,4 и 7,5±0,3; после внесения $CaCO_3$ соответственно 7,1±0,3 и 7,9±0,8. Для почв избыточного увлажнения величина суспензионного эффекта была выше, чем для почв нормального увлажнения.

Суспензионный эффект оказывает существенное влияние на точность расчётов доз извести, вносимой для коррекции кислотно-основного состояния почв. Его природа обусловлена различием реакции среды в почвенной суспензии и в фильтрате (надосадочной жидкости): в фильтрате фиксируется более нейтральная реакция среды по сравнению с суспензией. Это связано с особенностями взаимодействия компонентов в гетерогенной системе «твёрдая фаза — жидкая фаза» и с перераспределением ионов у заряженных поверхностей почвенных коллоидов. Особую значимость учёт суспензионного эффекта приобретает при характеристике отдельных почвенных горизонтов, отличающихся по физико-химическим свойствам и степени увлажнения. Величина эффекта варьирует в зависимости от ряда факторов, в том числе от степени избыточного увлажнения почв: в условиях повышенного увлажнения и развития восстановительных процессов изменяются соотношение твёрдой и жидкой фаз, заряд коллоидных частиц и буферные свойства системы — следовательно, трансформируется и выраженность суспензионного эффекта.

Таким образом, суспензионный эффект необходимо учитывать при определении форм и доз применяемых мелиорантов: игнорирование этого фактора может привести к занижению или завышению расчётной дозы извести и, как следствие, к недостаточно эффективной или избыточной мелиорации. Это особенно важно при дифференцированном подходе к известкованию отдельных горизонтов или участков с контрастными гидрологическими условиями.

3.5 Буферная емкость почв в разных интервалах pH

Важной характеристикой кислотно-основного состяния почв, как известно, является буферность почв. Различные источники антропогенного воздействия способны вносить в почву, в почвенный раствор различные соединения кислого или щелочного характера. Более устойчивыми к

подкислению будут почвы, в большей степенни насыщенные ионами OH^-, содержащие карбонаты, другие соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами. Т.е. для поддержания кислотно-основного равновесия необходимо контролировать показатель буферности почв.

Буферность почв пропорциональна отношению $\Delta H^+_{почв}/ \Delta H^+_{добавл}$, где $\Delta H^+_{добавл}$ – изменение концентрации добавленных к почве ионов водорода (мг-экв/100 г почв); $\Delta H^+_{почв}$ – изменение концентрации поглощенных почвой ионов водорода. Наличие в почве разных по составу неорганических и органических соединений с функциональными группами влияет на буферные свойства в разных интервалах pH. Следовательно, необходимо экспериментально оценивать интегральную составляющую для разных интервалов катионов водорода:

$$Б_H = \int_1^n \Delta H^+_{почв}/\Delta H^+_{добавл}$$

Изменение химических и физико-химических свойств или характеристик почв в зависимости от концентрации катионов водорода, например, в реакциях нейтрализации, можно оценить, рассматривая функцию $Y = f(H^+)$. В общем случае, можно оценить отношение $\Delta Y_{почв}/\Delta H^+_{добавл}$, где Y – функциональное свойство почвы. Тогда величина $\Delta Y_{почв}/\Delta H^+_{добавл}$ будет характеризовать буферность почв к увеличению содержания катионов водорода из-за внесения в почву кислых компонентов. Показатель $\Delta Y_{почв}/\Delta Red_{добавл}$ будет характеризовать устойчивость почв к восстановлению, а показатель $\Delta Y/\Delta К_{комп}$ – устойчивость к воздействию лигандов – клмплексообразователей.

Как видно, увеличение содержания в почве и почвенном растворе ионов водорода можно оценить, контролируя pH среды, а также количество ионов, взаимодействие которых с водой, другими компонентами растворов приводит к вытеснению ионов водорода, как это происходит, например, при гидролизе ряда солей.

Для оценки смещения равновесия в реакциях окисления-восстановления можно экспериментально измерять константы равновесия или константы скоростей полуреакций окисления и восстановления, проводить оценку изменения показателя Eh почв, концентраций восстановленных продуктов.

Аналогично для оценки воздействия на разные характеристики почв и почвенных растворов комплексообразующих веществ необходимо учитывать константу нестойкости или обратную ей константу устойчивости.

Таким образом, оценка величины и смещения разных констант равновесий (окислительно-восстановительных реакций, кислотно-основных взаимодействий, реакций комплексообразования и др.), а также констант скоростей таких реакций позволяет выявить самую медленную реакцию или самую медленную стадию такой реакциия, отметить наличие или отсутствие синергетических эффектов, а, следовательно, понять, как изменять, влиять на равновесные процессы.

Технические средства позволяют сегодня оперативно проводить измерение кинетических и равновесных характеристик процессов для принятия решений. Результаты наших опытов подтвердили и уточнили проведенные ранее исследования, и установлено, что лесные подстилки, растительные опады в условиях кислых сред способны оказывать воздействие на буферные процессы, ускорять обмен адсорбированных ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} и некоторых других ионов на катионы водорода, или снижать скорости разложения микроорганизмами соединений Fe и Mn в разных степенях окисления, а также органо-минеральных веществ, например, в виде солей ионов металлов с органическим кислотами, лигнообразующими и целлюлозосодержащими компонентами и пр. Медленные скорости таких буферных реакций поддерживают устойчивость буферной системы, нейтрализуя катионы водорода до pH около 3 или до 700 ммоль/кг, а быстрые реакции обеспечивают буферность до 160 ммоль/кг (Natscher, Schwertmann; Шамрикова Е.В., 2001, 2002; Максимова Ю.Г., 2013).

Свою роль в поддержании высокой величины буферной емкости, нейтрализации ионов водорода вносят глинистые минералы и органическое вещество почвы. Например, разные формы гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ в виде $Al^{3+} + 3(OH^-)$; $[AlOH]^{2+} + 2OH^-$; $[Al(OH)_2]^+ + OH^-$, как и формы гидроксидов (оксидов) железа и многие другие соединения способны нейтрализовать значительное количество катионов H^+ (Ларешин В.Г., Шуравилин А.В. 2008).

Буферность почв не является постоянной величиной. Этот показатель изменяется во времени, особенно при использовании коротких севооборотов, применяемых интенсивных агротехнологий. На рисунке 4 представлены данные по буферности дерново-подзолистой почвы в Московской области.

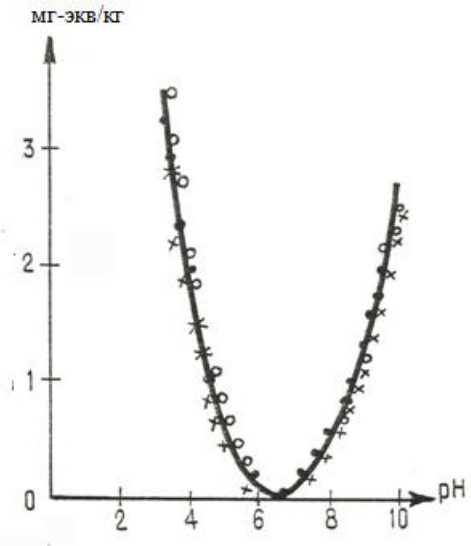


Рисунок 4 – Величина буферности дерново-подзолистой почвы

Данные из рисунка 4 позволяют оценить буферность почв в разных интервалах pH. Этот показатель также можно оценить по скорости снижения способности почв к нейтрализации кислот, которая составляет в год ~ 1300 моль/га; по скорости снижения содержания обменных оснований в почве в год ~ 2200 кмоль/га.

Согласно устойчивости буферных систем почв к подкислению по B. Ulrich в карбонатной буферной системе, где присутствуют мелкие и коллоидные фракции карбонатов, карбонаты в скелетной фракции и распределенные неравномерно, диапазон pH составляет 6,2-8,6, а емкость составляет 150 кмоль/га на 1% карбонатности. Для силикатной буферной системы, где может наблюдаться выветривание силикатов диапазон pH составляет 5,0-62, а буферная емкость составляет порядка 6 кмоль/га на 1% глинистых минералов. Для карбонатно-обменной буферной системы степень насыщенности основаниями составляет от 5 до 10% и больше, диапазон pH составляет 4,2-5,0, а буферная емкость 0,1-0,15 кмоль/га на 1% глинистых частиц. Алюминиевая буферная система харктеризуется активным растворением алюмосодержащих минералов, а диапазон pH составляет 3,0-4,2. При этом буферная емкость прямопропорционально зависит от содержания алюмосиликатов и полуторных окислов. И еще одна крайняя буферная железная система, где растворение окислов железа почти отсутствует, имеет диапазон pH 2,5-3,0 и не обладает буферной емкостью.

Как следует из этих данных, разные почвы с разным минералогическим и микробиологическим составом, находящиеся в разных агроклиматических условиях, на которых применяют разные системы минерального питания, выращивание определенных сельскохозяйственных культур, другие агротехнические приемы, обладают разной буферной емкостью, т.е. способностью сохранять равновесные характеристики, что также влечет за собой и устойчивость к окислительно-восстановительному состоянию данной открытой термодинамической системы.

Устойчивость почв к протонной (кислотной) нагрузке определяется комплексом физико-химических и ландшафтно-экологических параметров. Согласно данным Савича В. И., Седых В. А. и др. (2016), устойчивость возрастает при: утяжелении гранулометрического состава; увеличении ёмкости катионного обмена (ЕКО); более высокой доле минералов с

повышенной ёмкостью катионного обмена; росте содержания гумуса, суммы поглощённых оснований, карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$); повышении буферности в кислом интервале и, как правило, при увеличении pH среды.

В то же время устойчивость снижается под влиянием следующих факторов: увеличения мощности подзолистого горизонта и степени оподзоленности; удлинения периодов временного анаэробиозиса (в том числе в условиях избыточного увлажнения и оглеения); уменьшения pH растительного опада и возрастания в нём доли дубильных веществ и смол; роста массы поступающего опада; расположения на вогнутых склонах и в понижениях рельефа; усиления промывного типа водного режима и элювиальных процессов под отдельными насаждениями; повышения комплексообразующей способности мигрирующих кислых продуктов — в частности, при прогрессирующей деградации почв и компонентов биогеоценоза.

Для определения критических нагрузок применяют ряд подходов, позволяющих оценить порог допустимого кислотного воздействия без существенного нарушения функционирования почвенной системы: расчёт выноса элементов питания в процентах от их поступления; анализ динамики молярных соотношений между элементами питания; оценка степени угнетения растительности и изменений флористического состава напочвенного покрова; балансовый метод; математическое моделирование критических нагрузок. По McFee, величина предельной кислотной нагрузки соотносится с ёмкостью поглощения почв, что отражает фундаментальную связь буферности с ионно-обменными свойствами почвенного поглощающего комплекса.

По данным различных исследователей, пороговые значения протонной нагрузки существенно варьируют в зависимости от типа и свойств почв: серая лесная почва — 882 к-экв/га в год; чернозём — 912 к-экв/га в год (Елизарова Э. Г., Орлов Д. С.); дерново-подзолистые почвы — 2–6 к-экв/га в

год (Киселёва В. В.); чувствительные к подкислению почвы — 117 к-экв/га в год (Leyine). В условиях техногенного воздействия нагрузка может многократно превышать естественные возможности почв к нейтрализации протонов. В тех же работах указано, что критические нагрузки составляют 0,3–3 кг/га для протонов и 3–50 кг/га — для азота, с учётом свойств конкретных почв и экосистем.

Минералогический состав — один из ключевых факторов, определяющих буферность почв и их способность противостоять подкислению. По данным Nilsson, Greenfield (1988) и Савича В. И. с соавторами (2016), чувствительность почв и соответствующие критические нагрузки (H+) группируются следующим образом:

Группа чувствительности	**Преобладающие минералы**	**Критическая нагрузка (H+)**
Очень чувствительные	Кварц, К-полевые шпаты	До 20 кмоль H+/км² в год
Чувствительные	Мусковит, плагиоклазы, биотит	20–50 кмоль H+/км² в год
Средней чувствительности	Биотит, амфиболы	50–100 кмоль H+/км² в год
Слабочувствительные	Пироксены, эпидот, оливин	100–200 кмоль H+/км² в год
Нечувствительные	Карбонаты	> 200 кмоль H+/км² в год

Такая классификация подчёркивает ведущую роль минералогического состава в формировании буферных свойств почв и позволяет прогнозировать устойчивость различных почвенных типов к кислотным воздействиям.

Толстоконева Е.Н. установила для буро-подзолистых почв буферность к подкислению в размере 6-10 мг-экв $100г^{-1}$ почвы. Содержание иона H^+ до 10 мг-экв $100г^{-1}$ нейтрализовалось практически всеми почвами. Автор отмечает, что буферным действием является способность почв удерживать pH в пределах единицы. Высокая буферная емкость соответствует изменению pH на 0,5 ед., средняя – на 1,0. Почвы с высокими и средними значениями буферной емкости обладали способностью к восстановлению кислотно-основного равновесия, у почв с низкими значениями буферной емкости такая способность отсутствовала.

По полученным нами данным, а также экспериментальным результатам других исследователей (Савич В.И., Седых В.А.) установлено влияние на буферную емкость при внесении высоких доз органических удобрений на основе птичьего помета в дерново-подзолистые почвы. В таком варианте буферная емкость увеличивается в интервале pH от 6 до 9. Во всех остальных интервалах pH как более кислых, так и щелочных изменение буферной емкости не отмечено. Но при этом увеличивается ΔpH между верхними и нижними горизонтами почв. Такое наблюдение можно объяснить тем, что с органическими компонентами, прежде всего, содержащими разные углеводы, липиды и другие органические вещества как в кислых, так и в щелочных средах происходит или кислотный, или щелочной гидролиз с выделением соответствующих компонентов, подкисляющих или подщелачивающих почву, почвенный раствор.

В ряде опытов было отмечено увеличение буферной емкости горизонта A_1 по сравнению с A_2B. При подкислении почв на 2-3 единицы pH буферная емкость составляла 20 мг-экв/кг почв (Седых В.А., 2013). Теоретическое обоснование такому эффекту можно дать из предположения, что буферная емкость почв к подщелачиванию в основном зависит от реакций карбоксильных групп, при этом фенольные и гидроксильные группы не оказывают влияния на буферную емкость.

По полученным в наших опытах для дерново-подзолистых почв данным, по результатам других исследователей отмечается, что вниз по профилю почв величина pH закономерно уменьшается. При этом происходит массоперенос повышенных доз органических удобрений вниз по профилю, что повышает pH почв. Так ΔpH между горизонтами A_2B и B при низких дозах органических удобрений составляет 0,8, а при высоких - 1,1 (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019, Седых В.А., 2013).

В таблице 17 представлены результаты по изменению буферной емкости почв в кислотно-основном интервале. Видно, что буферная емкость

закономерно изменяется в зависимости от доз внесения органических удобрений и по горизонтам (Седых В.А., 2013).

В проведенных модельных опытах нами также было отмечено, что внесение органических удобрений в виде птичьего помета увеличивает концентрацию водорастворимых фосфатов в почве в несколько раз, влияет на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Изменяется разность pH(H_2O) - pH(KCl), величина суспензионного эффекта, буферная емкость почв в кислотно-основном интервале.

Таблица 17 - Буферная емкость исследуемых почв в кислотно-основном интервале при внесении в них помета

Вариант, горизонт	ΔpH при добавлении мл					
	0,1M NaOH			0,1M HCl		
	0-1	1-2	2-3	0-1	1-2	2-3
средняя доза – 100 т/га						
$АпА_1$	1,9±0,1	1,0±0,1	0,5±0,1	2,4±0,1	0,8±0,1	0,4±0,1
$А_2В$	1,6±0,1	1,0±0,3	0,4±0,1	2,9±0,5	0,6±0,1	0,5±0,1
$В_1В_2$	1,6±0,2	1,2±0,1	0,8±0,1	2,4±0,1	0,5±0,1	0,4±0,1
высокая доза – 500 т/га						
$АпА_1$	1,5±0,6	1,0±0,1	0,7±0,1	1,3±0,1	0,5±0,1	0,3±0,1
$А_2В$	1,3±0,2	1,2±0,2	0,9±0,1	2,3±0,2	1,2±0,2	0,6±0,1
$В_1В_2$	2,1±0,2	1,3±0,1	0,6±0,1	2,3±0,2	0,6±0,1	0,2±0,1
макс. доза – 1000 т/га						
$А_1$	1.1±0,2	1,1±0,2	0,9±0,1	1,1±0,2	0,6±0,1	0,3±0,1

При известковании в глеевых почвах с pH = 4,8-5,5 наблюдается обмен катионов водорода и Fe^{2+} на ионы кальция, а степень обмена зависит от комплексообразующей способности почвенного раствора к ионам кальция и железа (Седых В.А., 2013, Гукалов В.В., Савич В.И., 2019). Для сельскохозяйственной практики изменение соотношения по ионам, например, Ca/Mg; Ca/K; Mg/K; Ca/H и др. может в одних случаях быть благоприятным фактором для роста и развития растений, но в других – нет.

Буферную емкость почв к подкислению учитывают для почв таежно-лесной зоны, поскольку подкисление происходит при выпадении кислотных дождей, внесения удобрений, имеющих кислую реакцию среды, образования органических кислот при разложении растительных остатков, при выделении

катионов водорода корневой системой растений при поглощении катионов кальция, магния, калия, аммония (Седых В.А., 2013, Гукалов В.В., 2019).

По данным Банникова В.Н., полученным совместно с нами, внесение на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 вызывало подкисление, повышение подвижности Fe, Al, Mn, Zn, Ca, K. Такой результат связан с тем, что сульфат аммония обрабован солью от слабого основания (NH_4OH) и сильной кислоты (H_2SO_4). В водных растворах происходит гидролиз и идет накопление катионов водора, почвенный раствор подкисляется, что хорошо заметно около гранул минеральных удобрений. В то же время другие растворимые соли в виде хлорида и сульфата калия в высоких дозах по калию способствуют снижению содержания и подвижных форм кальция и калия, снижению устойчивости к подкислению, приводит к увеличению подвижности органических веществ при снижении водно-физических свойств при доле в ППК более 5% от емкости поглощения (Банников В.Н., 2003, Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Наши данные подтверждают, что буферная емкость почв к основным элементам минерального питания была выше на более окультуренных почвах, для водорастворимых форм и ниже – для подвижных форм, выше – для полевых условий и ниже – для модельных опытов, выше – для мелкодисперсных образцов и ниже – для почв ненарушенного сложения. Буферная емкость почв к элементам питания зависела от сопутствующих катионов и анионов, связанных в удобрениях с NPK (Банников В.Н., 2003).

В проведенных нами исследованиях буферная емкость почв в кислотно-основном интервале оценивалась методами потенциометрического титрования почв HCl, H_2SO_4, NaOH при разной температуре для разных типов почв и почв, насыщенных K, Ca, H.

Насыщенность почв Ca^{2+}, K^+ увеличивала буферную емкость почв в кислом интервале и резко снижала ее в щелочном интервале. Это важно при оценке влияния на буферную емкость внесения в почвы извести. Более

правильно оценивать кислотно-основную буферную емкость в том интервале pH, который ожидается в исследуемых почвах (рис.5). Из данных рисунка 5 видно, что внесение в почву кислых растворов или щелочных растворов существенно сдвигает кислотно-основное равновесие в системе в кислую или щелочную область. Это в конечном итоге приводит к снижению динамики роста и развития сельскохозяйственных культур, снижению урожайности и качества продукции растениеводства.

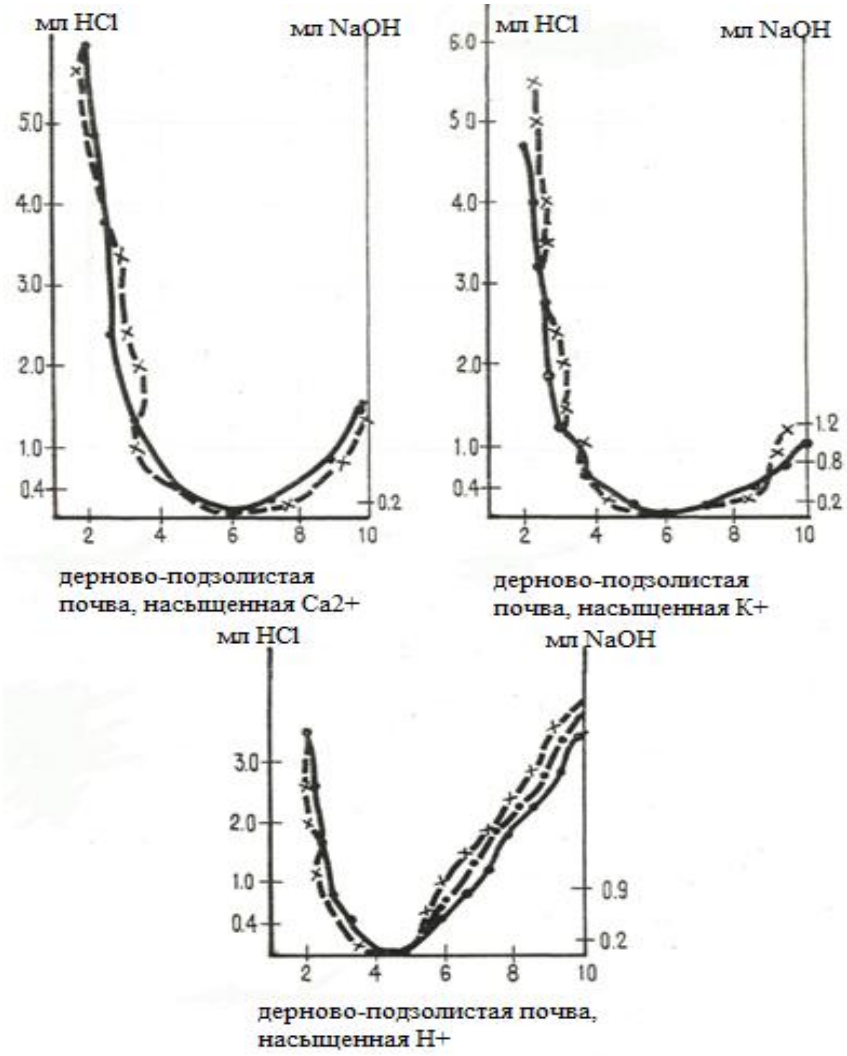


Рисунок 5 – Буферные свойства дерново-подзолистой почвы

Нельзя согласиться с мнением некоторых авторов о возможности контроля буферной емкости почв в различных интервалах – кислых или щелочных, используя показатели площади буферности и плечу буферности

(Ремезов Н.П., 1987). Такие данные не позволяют провести количественные расчеты, т.к. получаемые величины зависят от масштабов графиков. Определение величины буферной емкости, как отношения ΔpH/Δ мг-экв титранта, также не лишено ошибок, т.к. для того, чтобы изменить pH от 10^{-1} до 10^{-2} моль/л требуется совершенно иное количество титранта по сравнению с тем, которое требуется изменить ΔH от 10^{-5} до 10^{-6} моль/л. Далее в таблице 18 приводим результаты исследований.

Результаты таблицы 18 подтверждают тот факт, что в разных интервалах pH требуется разное количество титранта, необходимое для изменения pH на 1 единицу. Черноземы обладают наибольшей буферной емкостью и к подщелачиванию, и к подкислению. Следовательно, для сельхозтоваропроизводителей необходимо постоянно контролировать данный показатель в реально измеряемых при химической мелиорации интервалах pH, который может изменяться в результате антропогенных воздействий.

Таблица 18 - Количество титранта, необходимое для изменения pH почв на единицу, мг-экв /кг

Почва	Количество титранта, необходимое для изменения pH на единицу в интервале pH		
	3-4	4-6,5	6,5-10
дерново-подзолистая «Михайловское»	40	16	16
серая лесная учхоза «Дружба»	40	18	15
чернозем обыкновенный	130	40	31

Величина буферной емкости почв в кислом и щелочном интервале отличается для разных типов почв и при насыщении почв Ca, Mg, K. Это иллюстрируют рисунки 6 и 7. Из данных рисунка 6 видно, что черноземы Саратовской области в ненасыщенном состоянии по водороду имеет pH среды, близкую к нейтральной, но чернозем, насыщенный по катионам водорода, имеет резкий сдвиг кислую область. Близкая картина по динамике изменения pH среды наблюдается на рис. 7 при насыщении чернозема ионами калия и ионами кальция.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Буферная емкость почв в кислотно-основном интервале является информативным показателем генезиса и плодородия почв.

2. Буферная емкость почв в кислотно-основном интервале характеризует агроэкологическое состояние почв и является характеристическим параметром для разных таксономических единиц почв.

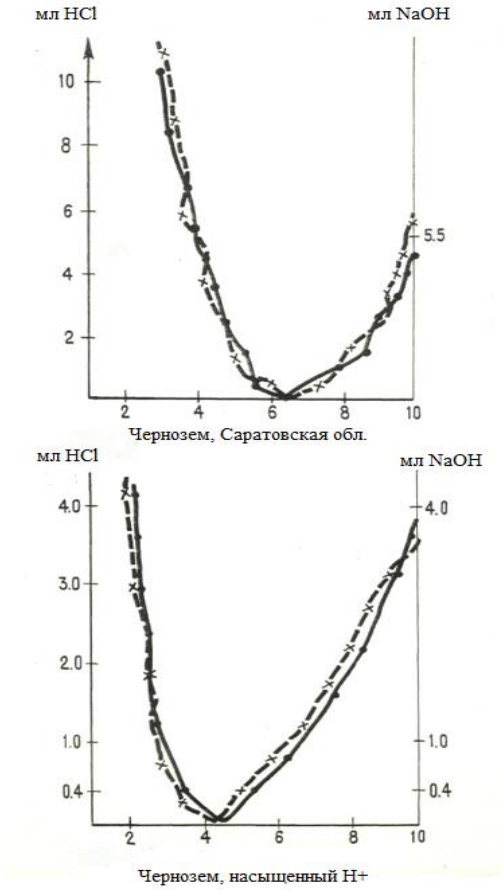


Рисунок 6 - Буферные свойства почв в кислом и щелочном интервалах

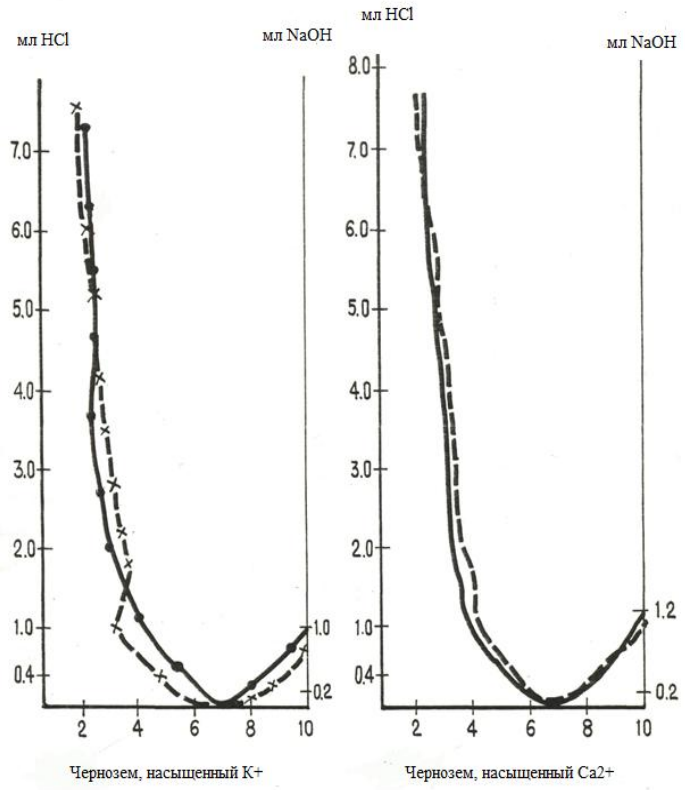


Рисунок 7 - Буферные свойства почв в кислом и щелочном интервалах

3. Буферная емкость почв в кислотно-основном интервале отличается для разных почв в определенных интервалах pH.

Глава 4 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ И ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

Почва относится к открытым термодинамическим системам, поэтому ее параметры не являются постоянными, а изменяются при воздействии внешних факторов, что приводит к изменению равновесных состояний, и, прежде всего, кислотно-основного равновесия. Такие изменения могут происходить и дискретно, но преимущественно происходят последовательных реакций, происходящих в прямом и обратном направлении, характеризующихся константами скорости реакций, что и приводит к изменению свойств почв. Как было сказано выше, изменение кислотно-основных свойств почв, которое проявляется в сдвиге pH в результате поступления в почву продуктов, обладающих кислотными и основными свойствами, определяется буферной емкостью почв. Динамика изменения кислотно-основных свойств почв под влиянием агроклиматических условий, применении систем минерального питания и систем защиты растений, других факторов, оценка буферности почв в кислотно-основном интервале изучена многими авторами (Назырова Ф.И., 2003; Гайсин И.А., 2002; Зонн С.Ф., 1992, Ровинский Ф.Я., 1989; Кузнецов А.В., 1966; Кидин В.В., 2014; Dorea C.C., 2008; Adams F., 1984; Bergelin A. u.a., 2000; Pratt P.E. u.a., 1962; Wu Y., Hendershot W.H., 2009).

Буферность почв в кислотно-основном интервале идентифицируется и данными изменения параметров кислотно-основного состояния в сезонной динамике в течение вегетационного периода. Это иллюстрируется показателями для 3 стационарных площадок дерново-подзолистых почв, заложенных кафедрой почвоведения, геологии и ландшафтоведения РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева.

Величина актуальной кислотности колеблется по срокам в пределах 0,1-0,3 единиц. Почвы по этому показателю существенно отличаются: на 1-ой площадке слабощелочная реакция среды, на 2-ой – нейтральная, на 3-ей –

слабокислая. Величина потенциальной кислотности в почвах 1-ой площадки составляет 6,8; 2-й – 6,2; 3-й - 5,2.

Отмеченные различия свидетельствуют о том, что подвижность целого ряда ионов в исследуемых почвах будет неодинаковой, что скажется на их питательном режиме. Почва 3-й стационарной площадки требует известкования для создания оптимальных условий жизни и роста растений. Гидролитическая кислотность наиболее высокая в почвах 3-й площадки, в среднем за сезон составила 24 мг-экв/кг почвы, отмечаются значительные колебания за сезон (от 18 до 32 мг-экв/кг почвы). В почвах стационарных площадок 1 и 2 эта величина не выходит за пределы оптимальных значений.

Сумма поглощенных оснований варьирует в исследуемых почвах от 134 до 294 мг-экв/кг. Ее величина коррелирует с содержанием гумуса. Для дерново-подзолистых почв оптимальной величиной суммы поглощенных оснований, согласно литературным данным, является 12-15 мг-экв $100г^{-1}$. Учитывая это, можно сказать, что почвы 3 площадки, имеющие минимальную сумму поглощенных оснований по данному показателю, не выходят за рамки оптимальных значений. Почва 1-й площадки имеют сумму поглощенных оснований, значительно превышающую оптимальную величину.

Представляло практический интерес оценка изменения кислотно-основного состояния почв в зависимости от влажности и температуры, т.к. эти параметры и их величина в значительной степени влияют на рост и развитие растений, активность микроорганизмов, растворение осадков, константы ионного обмена, газовый режим почв.

Было установлено, что при повышении влажности почвы более вероятно поглощение твердой фазой многозарядных катионов, а среди равнозарядных – катионов с меньшей энергией гидратации. Например, энергии гидратации для ионов Na^+; K^+; Al^{3+}; NH_4^+; Mg^{2+}; Ca^{2+}; Cl^-; H^+ соответственно равны 406, 331, 4570, 300, 2100, 1616, 365, 262 кДж/моль (Князев Д.А., Смарыгин С.Н., 2004). В связи с этим, при увеличении влажности почв и при орошении более

вероятен обмен H, Na, K на Ca и менее вероятен обмен магния на кальций. При увеличении температуры почвы (при прочих равных условиях) или воды при орошении относительно легче входят в ППК многовалентные катионы, а среди равнозарядных – катионы с большей энергией гидратации (Савич В.И., 1974). Основываясь на приведенных положениях, можно ожидать при повышении температуры более легкий обмен Na^+, H^+, K^+, на Ca^{2+}, но более трудный Mg^{2+} на Ca^{2+} (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019, Седых В.А., 2013, Гукалов В.В., 2019).

pH почвенных растворов отличается в зависимости от соотношения почва-вода. Гончар-Зайкин П.П. (1974) отмечает, что изменение pH при соотношении почва-вода выше границы текучести может быть использовано только для сравнения почв. Крупским Н.К., Александровой А.М. и Губаревой Д.Н. (1969) приведены измерения pH в почвенной пасте и при разведениях 1:0,5; 1:1; 1:2,5; 1:5. Показано, что с увеличением разведения определяемые величины pH имеют более высокие значения.

Однако для разных почв эти изменения отличались, составляя в среднем от 0,2 до 0,95 pH. Максимальное подщелачивание отмечалось в черноземе осолоделом - 2,05 pH при изменении pH от 4,8 до 6,75. Величина pH суспензии отличалась при времени взаимодействия почв с водой от 5 минут до 24 часов. Минимальное подщелачивание отмечалось в черноземе от 4,5 до 4,8 pH.

В почвах щелочного ряда с pH > 7,0 изменение влажности почв от границы текучести до П:H_2O = 1:5 приводило к незначительному подщелачиванию на 0,1-0,4 pH. В результате проведенных нами опытов по оценке изменения pH в зависимости от соотношения почва-раствор получено, что для чернозема при соотношении Почва:H_2O = 1:5 pH составляет 7,22±0,03, а при соотношении Почва:H_2O = 1:20 pH = 7,49±0,05. Для дерново-черноземной почвы эти показатели составляют соответственно 7,56±0,02 и 7,58±0,02.

Можно констатировать, что отмечается лишь небольшая тенденция повышения pH с увеличением степени разбавления. Однако повышение pH

отмечается в 11 случаях из 15, что с использованием непараметрических критериев различия подтверждает наличие указанной закономерности.

При этом зависимости pH(H_2O) от степени разбавления будут являться характеристикой разных типов почв, имеющих свой минералогический и гранулометрический состав, агрохимические показатели, и в целом от сочетания свойств почв. Данная зависимость будет отличаться от интервалов увлажнения, изменяться при росте и понижении температуры (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021). Также нами была отмечена тенденция к снижению на 5-6% окислительно-восстановительного потенциала при разбавлении.

Изменение концентрации (активности) ионов водорода или точнее иона гидроксония H_3O^+ в почвенном растворе отмечается рядом авторов (Крупский Н.К., 1969). И в наших опытах мы наблюдали возрастание pH раствора при разбавлении, что приводит к дополнительному связыванию катионов водорода анионами OH^-, а это приводит к уменьшению концентрации (активности) катионов водорода. С точки зрения термодинамического равновесия увеличение содержания воды (разбавление) смещает равновесие в сторону образования новых катионов водорода и анионов гидроксила, их концентрация повышается.

Но при этом другие ионы, такие как: Ca, Fe, Al, Mg, Na, K, Mn, Cr, входящие в состав окислов, солей и комплексных соединений, а также неорганические и органические анионы взаимодействуют с H^+ и OH^-, что приводит к растворению солей, окислов и гидроксидов. Этот процесс сопровождается дополнительным переходом этих катионов и анионов в раствор. Изменяется кислотно-основное и окислительно-восстановительное равновесие в данной термодинамической системе.

Еще одним справедлимым объяснением наблюдаемых изменений кислотно-основного равновесия является то, что Филэп (1977) указывает, что адсорбция Na, K по сравнению с Ca, Mg возрастала с увеличением ионной

силы раствора. Обмен натрия на кальций был выше при 50^0C, чем при 25^0C, что соответствует преимущественному поглощению при повышении температуры ионов с большей энергией гидратации. По данным Лешуковой Н.В. (1973), при увеличении влажности было более предпочтительно поглощение кальция, по сравнению с натрием и кальция по сравнению с магнием.

В поставленном нами модельном опыте при известковании дерново-подзолистой почвы pH водной суспензии изменилось при 20^0C и оптимальной влажности компостирования на 0,6, при 20^0C и избыточной влажности – на 2,0. Результаты, полученные нами, представлены на рис.8.

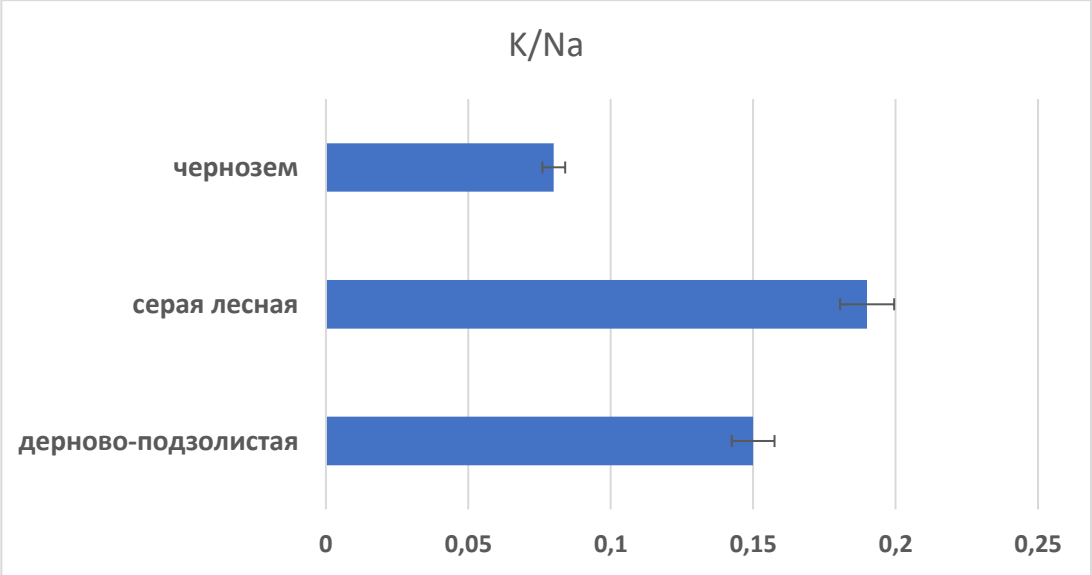


Рисунок 8 - Вытеснение катионов из почвы в зависимости от соотношения почва-раствор

Влияние температуры почвы в ППК на динамику перехода ионов с разными энергиями гидратации представлено в таблице 19.

Таблица 19 - Поглощение катионов в зависимости от температуры

Концентрация Ca (%) от поглощения при 22^0C (n = 22)					
50^0-75^0	**2^0-1^0**				
K	**Ca**	**Mg**	**Ca + Mg**	**K**	**Na**
80±3,2	150±10,0	72±6,7	75±6,9	127±7,4	60±3,4

Как следует из данных таблицы 19, более энергично в ППК входят ионы с большей энергией гидратации, Mg замещает Ca, но ионы кальция встают вместо двух ионов натрия, а ион калия взамен иона натрия.

Проблемным остается вопрос о принятом на практике одном соотношении П : H_2O для всех почв и возможности использования получаемых данных для расчета доз извести.

Выводы

1. При характеристике кислотно-основных процессов, происходящих в почвах, необходимо учитывать показатель буферности почв, при этом обращать внимание на изменение кислотно-основных свойств во времени и в пространстве, влажности, температуры, в сезонной динамике.

2. Динамика происходящих сорбционных процессов в почвах при изменении влажности и температуры описываются термодинамическими, кинетическими и физико-химическими закономерностями и должны учитываться при уточнении и оценке динамики биофильных элементов в почвах и при локальном во времени внесении удобрений для получения высоких урожаев.

3. Изменения параметров кислотно-основного состояния в сезонной динамике, в пределах парцеллы и почвенного профиля определяют содержание подвижных и доступных для растений биофильных элементов и должны учитываться при уточнении систем удобрений.

Эти закономерности отличаются не только для типов почв, но и для более мелких таксономических единиц, в зависимости от степени гидроморфности почв.

4.1 Динамика массопереноса удобрений в почве

Массоперенос удобрений как минеральных, так и органоминеральных, которые вносят в почву, происходит сферически во всех направлениях от зоны внесения, и его можно характеризовать скоростью распространения

удобрений и расстоянием, на которое они диффундируют, определяется коэффициентами диффузии, подвижностью ионов и самих химических соединений при определенных, характерных для каждой почвы, буферных свойствах, переходу ионов соответствующее окислительно-восстановительное состояние, влажности и других факторов. В связи с тем, что почва – это многокомпонентная термодинамическая система, неоднородная по горизонтали и вертикали, то динамика массопереноса удобрений в разных направлениях будет происходить с разной скоростью, определяемой константами скоростей, так и на различное расстояние.

Массоперенос элементов питания существенно различается в вертикальном и горизонтальном направлениях. При миграции компонентов удобрений вниз по почвенному профилю ключевую роль играют геохимические барьеры отдельных горизонтов, обладающие неодинаковыми сорбционными свойствами. На вертикальный массоперенос заметно влияют гравитационное поле, водопроницаемость почвы и объём фильтрующейся влаги; электромагнитное поле также вносит вклад в перераспределение заряженных частиц. В горизонтальной миграции эти факторы имеют меньшее значение, а доминируют процессы диффузии и латерального перераспределения по микрорельефу.

Для комплексной оценки трансформации свойств почв под действием удобрений целесообразно сочетать несколько взаимодополняющих подходов: традиционные полевые опыты, модельные эксперименты, анализ материалов агрохимических обследований, учёт агроклиматических параметров, а также изучение буферных и окислительно-восстановительных характеристик почв (Гукалов В. В., Савич В. И., 2019; Панова, 2019).

Особенность проведённых исследований состояла в оценке изменения свойств почв на разном расстоянии от зоны внесения удобрений в полевых условиях при сохранении естественной влажности образцов. Для этого применяли методы химической автографии на основе электролиза и

ионитовых мембран, позволяющие фиксировать пространственное распределение подвижных форм элементов без высушивания проб.

Опыт 1. Изучали распространение водорастворимых и обменных форм калия в чернозёме и дерново-подзолистой почве. В образцы вносили по 1 г KCl или KNO_3. После недели компостирования при оптимальной влажности определяли содержание калия в зоне внесения и на расстоянии 3 см от гранулы, а также оценивали его активность на расстояниях 1,5 и 3 см от центра.

Опыт 2. На дерново-подзолистых почвах Московской области исследовали влияние внесения NH_4NO_3, KCl, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$ (по 1 г в зону) на подвижность катионов. Через 2 недели компостирования определяли содержание подвижных соединений на расстояниях 2,0; 2,5; 4,0; 5,0 см от зоны внесения и на глубинах 0–2 и 2–4 см. Для вытеснения подвижных форм использовали электролиз и ионитовые мембраны (мембрана МА-40, насыщенная ЭДТА). Методика с ионитовыми мембранами: мембрану выдерживали 1 сутки во влажной почве, затем обмывали, сушили и проводили десорбцию ионов 0,1 н раствором H_2SO_4 (1 мл на 1 см²). При этом содержание элемента в мг/л соответствовало мг/см²·10^{-3}. Метод химической автографии (электролиз): электролиз проводили 30 минут при напряжении 12 В; к 10 г почвы прикладывали 10 см² хроматографической бумаги, далее элементы десорбировали 100 мл 0,1 н H_2SO_4. В этом случае концентрация в мг/л соответствовала содержанию в мг/100 г почвы.

Опыт 3. На дерново-подзолистых почвах (средне- и тяжелосуглинистых, слабосмытых и намытых) в почву ненарушенного сложения вносили 2 г аммиачной селитры (34,6 %N). Через 2 недели отбирали пробы на расстояниях 0–2, 2–4, 4–6, 12–16 см от центра зоны внесения. Оценивали массоперенос азота и изменение подвижности ионов K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni.

Опыт 4. В пахотном горизонте интенсивно удобренной почвы под кукурузой исследовали действие четырёх вариантов внесения удобрений (в

д. в.): KCl — 2 г + $Cu(NO_3)_2$ — 1 г; KCl — 2 г; $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$ — 2 г + $Cu(NO_3)_2$ — 1 г; $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$ — 2 г. Через 30 дней компостирования определяли концентрации K, Mg, Ca, Cu, Mn, Fe, Ni, Zn на расстояниях 2–14 см от очага: в водной суспензии (соотношение почва:раствор = 1:1) и в вытяжке 0,2 н HCl (соотношение 1:5).

Опыт 5. На дерново-подзолистых почвах хозяйства «Ильинское-Усово» (Красногорский район Московской области) вносили по 2 г аммиачной селитры, двойного суперфосфата и перегноя. Через 14 дней отбирали пробы на расстояниях 0–14 см и определяли: водорастворимые соединения катионов (соотношение почва:вода = 1:2); подвижные катионы в вытяжках: 0,1 н Na_2SO_4; 0,01 н Na_2SO_4 + 0,01 н CH_3COONH_4; 0,1 н Na_2SO_4 + 0,01 н ЭДТА (соотношение почва : раствор = 1:5, экспозиция — 1 сутки).

Результаты опытов свидетельствуют о том, что при внесении калия его водорастворимые и обменные формы аккумулируются в зоне внесения, одновременно диффундируя к периферии. Установлено, что:

- массоперенос водорастворимых форм от центра к периферии интенсивнее в дерново-подзолистой почве и слабее в чернозёме — что обусловлено более высокой ёмкостью поглощения и буферностью чернозёма;
- доля водорастворимых форм выше в центре зоны внесения из-за локальной насыщенности калием;
- активность калия максимальна вблизи центра, но со временем происходит её выравнивание по объёму образца;
- на чернозёме разница в активности калия между слоями на расстояниях 1,5 и 3 см от центра выражена сильнее, чем в дерново-подзолистой почве, — это отражает более выраженную способность чернозёма удерживать градиенты концентрации.

Общие закономерности миграции удобрений. Эксперименты подтвердили, что миграция элементов обусловлена двумя взаимосвязанными

процессами: постепенным растворением удобрений и формированием концентрических зон их распространения, а также диффузией и конвективным переносом катионов, определяемыми градиентом концентрации и свойствами почвенной матрицы.

Из-за постепенного растворения, в т.ч. характерного для удобрений пролонгированного действия, формируется «волновой» характер распространения веществ — как по вертикали (вниз по профилю), так и по горизонтали. Однако из-за неоднородности буферной ёмкости и сорбционных свойств в микрозонах не наблюдается сферически симметричного распределения: фронт миграции искажается и дифференцируется.

Пространственную динамику этих процессов можно отслеживать по волновому распространению:

- окислительно-восстановительного потенциала;
- температурных градиентов;
- концентрации подвижных соединений катионов в микрозонах на разном удалении от очага.

Буферность по отношению к внесённым минеральным удобрениям (в частности, к изменению подвижности Ca, Fe и Mn) предложено оценивать как отношение содержания элемента на расстоянии 5 см от центра зоны внесения к его содержанию в центре. Такой показатель отражает способность почвы сглаживать локальные изменения концентрации катионов. Так соотношение положительно и отрицательно заряженных соединений катионов в зоне внесения удобрений[9] (MLn+/MLn-) для опыта 2 для дерново-подзолистой почвы составляет: При внесении аммиачной селитры в центре зоны внесения соотношение для кальция составляет 0,03; для железа – 0,07. На расстоянии 5 см от центра внесения соотношение соответственно равно – 0,06 и 0,04.

При внесении $Ca(H_2PO_4)_2$ в центре зоны внесения соотношение для кальция составляет 23,2; для железа – 0,30. На расстоянии 5 см от центра внесения соотношение соответственно равно – 1,90 и 0,70.

Внесение аммиачной селитры сопровождалось существенным перераспределением форм соединений кальция: отмечено возрастание доли отрицательно заряженных соединений Ca. Данный эффект, по всей вероятности, обусловлен совокупным действием двух факторов — диспергированием органического вещества и подкислением почвенной среды. Последнее закономерно следует из гидролиза NH_4NO_3, сопровождающегося накоплением катионов водорода в почвенном растворе.
При внесении фосфорных удобрений наблюдалась иная динамика: увеличивалась доля положительно заряженных соединений кальция и магния, что связано как с непосредственным поступлением этих элементов, так и с процессами осадкообразования. Параллельно фиксировалось повышение доли отрицательно заряженных соединений железа — предположительно, за счёт формирования фосфатных комплексов.

Обобщение имеющихся в литературе и полученных нами данных позволило установить, что применение минеральных удобрений существенно трансформирует подвижность катионов в зоне внесения, а также изменяет соотношение их положительно и отрицательно заряженных форм не только в почве, но и в системе «почва — растение» (корни, листья). Для исследуемых дерново-подзолистых почв характерно увеличение подвижности кальция, магния, железа и марганца при внесении KCl и NH_4NO_3. В то же время применение фосфорных удобрений, как правило, снижало подвижность указанных элементов; вместе с тем в отдельных случаях образование фосфатных комплексов железа и марганца способствовало повышению их миграционной способности.

Результаты опыта 3 (табл. 20) демонстрируют, что внесение NH_4NO_3 повышало содержание водорастворимых форм K, Ca, Cu, Mn, Fe, Zn, Ni и в меньшей степени Mg.

Таблица 20 - Влияние NH_4NO_3 на подвижность катионов в дерново-подзолистой почве хозяйства «Восход» Московской области, мг/л (n=7-21)

Катионы	Почва-вода = 1:2		0,2н HCl	
	0-6 *)	12–17	0-6	12–17
K	28,1±4,5	12,2±1,9	46,0±5,5	66,7±16,2
Mg	4,8±0,5	4,3±0,5	13,5±2,2	34,6±3,4
Ca	37,4±3,8	25,9±2,8	74,4±10,8	190,9±29,5
Cu	0,30±0,03	0,025±0,001	0,1±0,02	0
Mn	0,7±0,1	0,24±0,04	0,5±0,1	0,7±0,3
Fe	44,4±17,8	4,9±1,9	1,8±0,3	0,33±0,04
Zn	0,8±0,1	0,2±0,1	0,8±0,3	0,4±0,1
Ni	0,30±0,02	0,20±0,01	0,20±0,01	0,20±0,01

*) расстояние от зоны внесения удобрений, см; проводилось последовательное вытеснение H_2O и 0,2н HCl.

Такая динамика обусловлена сочетанием подкисления среды и ионного обмена: катионы аммония вытесняют другие катионы из почвенно-поглощающего комплекса (ППК), увеличивая долю водорастворимых соединений. Для более прочно связанных форм (вытесняемых 0,2 н HCl) указанная закономерность выражена слабее; тем не менее вблизи центра зоны внесения отмечено некоторое повышение подвижности железа и цинка при одновременном снижении содержания кальция и магния.

Особый интерес представляет специфика воздействия NH_4NO_3 на почвенно-поглощающий комплекс эродированных дерново-подзолистых почв (табл. 21), что позволяет оценить устойчивость различных типов почв к индуцированным изменениям ионного равновесия.

Слабая выраженность закономерностей для прочно связанных форм (извлекаемых 0,2 н HCl) логично объясняется их высокой степенью закрепления в ППК: такие соединения менее подвержены кратковременным изменениям, вызванным внесением NH_4NO_3, и требуют более длительного времени или более сильных сдвигов в ионном равновесии для проявления заметной динамики. В то же время локальное возрастание подвижности железа и цинка в зоне внесения, сопровождающееся снижением кальция и

магния, может быть связано с конкуренцией катионов за сорбционные места, а также с изменением заряда коллоидных частиц под действием подкисления. Анализ данных по эродированным дерново-подзолистым почвам (табл. 21) подтверждает высокую пространственную неоднородность сорбционных свойств: варьирование показателей в слое 0–4 см отражает мозаичность распределения активных сорбционных центров. Сравнение концентраций катионов в слоях 0–4 и 12–17 см даёт возможность оценить буферность почвы: если в верхнем слое преобладают локальные эффекты, то в более глубоких горизонтах проявляется интегральная способность почвы сглаживать изменения ионного состава под действием удобрения. Это согласуется с представлениями о роли буферных свойств в поддержании устойчивости почвенной системы при агрогенных нагрузках.

Кроме того, проведенная нами и другими авторами оценка влияния NH_4NO_3 на подвижность калия, кальция, железа в дерново-подзолистых почвах, показала, что неоднородность сорбционных мест (Банников В.Н., 2003) к К, Са, Fe, как величина, равная отношению $(X_1\text{-}X_2) : X_{CP}$) и выражаемая в мг/л соответственно равна: для несмытой почвы – «132, 65, 137; для эродированной почвы – 49, 28, 67; для намытой почвы – 48, 200, 95. Буферная емкость почв» (Банников В.Н., 2003) в этих опытах для К, Са, Fe составила (ΔС для слоя 12-17 см и слоя 0-4 см): для несмытой почвы – 47, 136, -3,2; для эродированной почвы 18, 200, 21; для намытой почвы – 38, 96, 67.

Таблица 21 - Влияние аммиачной селитры на подвижность (границы показателей) катионов дерново-подзолистых эродированных почв Московской области (соотношение почва-раствор = 1:5, вытяжка 0,2н HCl), мг/л (мг/ 100г = мг/л :2) (опыт 3)

Расстояние от центра зоны внесения, см	**К**	**Са**	**Fe**
несмытая почва			
0-4	14,0-69,0	38,2-74,9	1,1-5,9
4–6	16,6-115,0	49,0-165,0	0,4-3,0
12–17	26,0-150,0	138,5-247,7	0,2-0,4

эродированная почва			
0-4	45,5-74,4	35,8-48,1	0,26-0,45
4–6	43,0-73,4	51,3-141,4	0,17-0,99
12–17	68,0-86,0	231,1-251,2	0,98-1,95
намытая почва			
0-4	20,0-32,5	46,7-59,4	1,1-3,0
4–6	30,0-58,0	129,4-226,4	0,2-0,6
12–17	40,0-45,4	47,3-241,0	6-13

Результаты опытов показывают, что «неоднородность сорбционных мест к К максимальна в неэродированной почве, к Са – в намытой почве, к Fe – в неэродированной почве. Минимальная неоднородность сорбционных мест к кальцию и железу отмечается в эродированной почве. То есть гетерогенность подпахотного слоя выражена в меньшей степени, чем гумусированного, если судить по реакции с NH_4NO_3». (Экологическая оценка взаимодействия удобрений и мелиорантов с почвой / М-во сел. хоз-ва Рос. Федерации, Федер. агентство по сел. хоз-ву ; [Ю. А. Духанин и др.]. - Москва : Россельхоз, 2005. - 324 с.). «Максимальная буферность к изменению концентрации Са при внесении аммиачной селитры в эродированной почве, к калию и железу – у намытой почвы. Внесение в почву аммиачной селитры, хлористого кальция и суперфосфата (опыт 4) изменяет подвижность в ней Са, Mg, Fe, Mn, Zn. При этом от зоны внесения удобрений их влияние постепенно распространяется в пространстве. Это приводит к изменению содержания подвижных форм Са, Mg, Fe, Mn, Zn на разном расстоянии от центра внесения удобрений. В торфяно-перегнойно-глеевой почве (Р-3) влияние на подвижность исследуемых ионов NH_4NO_3 сказывается меньше, чем на дерново-подзолистой почве. Концентрация ионов, переходящих в ионитовые мембраны изменялась на меньшем расстоянии от зоны внесения удобрений. Это, очевидно, обусловлено большей буферностью торфяной почвы. Подвижность кальция, магния, железа, марганца в наибольшей степени изменилась под действием NH_4NO_3, очевидно в связи с подкислением среды.

Влияние удобрений на свойства почв распространяется от зоны их внесения в пространстве с разной скоростью не только в разных почвах, но и по отношению к различным элементам. Поэтому максимальное количество подвижных форм отмечается для Ca, Mg, Fe, Mn, Zn на разном расстоянии от зоны внесения удобрений. Теоретически, чем дальше от стартовой зоны внесения удобрений к периферии образца, тем меньше действие удобрений на почву, меньше концентрация вносимых с удобрением элементов, меньше влияние удобрений на подвижность других элементов. Однако при взаимодействии удобрений с почвой происходит как увеличение подвижности отдельных элементов, так и уменьшение подвижности некоторых элементов, в основном, в связи с осадкообразованием и блокировкой подвижных элементов увеличивающейся концентрацией водорастворимого органического вещества» (Духанин Ю.А. и др., 2005).

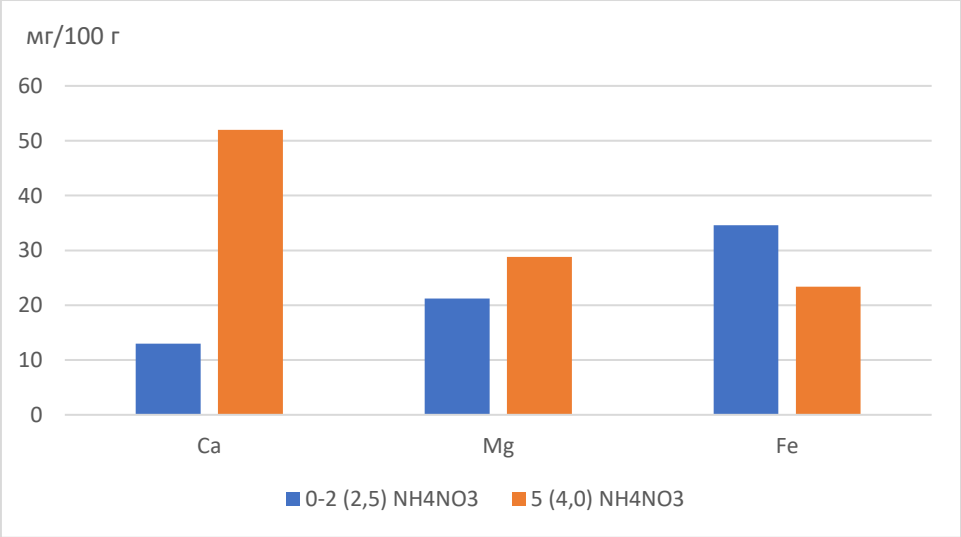
Пространственное распределение подвижных форм элементов в почвенном образце подчиняется закономерностям диффузионного переноса: при возрастании концентрации элемента в зоне внесения удобрений наблюдается его миграция в области с более низкой концентрацией — то есть к периферии исследуемого образца. В периферийной зоне трансформация физико-химических условий (изменение pH, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и ионной силы почвенного раствора) может инициировать процессы осаждения, что обусловливает локальное увеличение содержания подвижных форм элемента, экстрагируемых кислотными растворителями (Гукалов В. В., 2019).

При ограниченной диффузии удобрений и изучаемых элементов от стартовой зоны к периферии максимальное возрастание подвижности химических элементов фиксируется непосредственно в пределах самой зоны внесения. Такая картина отражает доминирование локальных процессов трансформации и сорбции над процессами пространственного переноса в условиях слабой миграционной активности вещества.

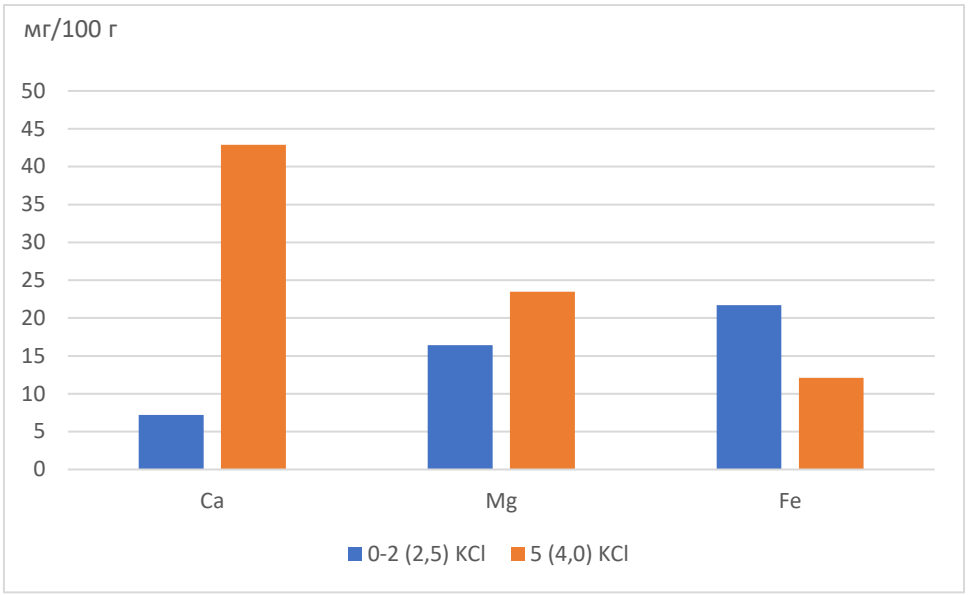
На рис. 9 представлены данные по отрицательно заряженным соединениям кальция, магния и железа в зоне внесения удобрений в опыте 2.

Выявленные пространственные закономерности отражают специфику взаимодействия разных типов удобрений с почвенно-поглощающим комплексом (ППК) и особенности поведения отдельных элементов. Локализация максимумов подвижных форм кальция и магния на расстоянии 4–5 см от очага внесения при использовании KCl и NH_4NO_3 может быть обусловлена диффузионным переносом этих катионов по градиенту концентрации, а также частичным вытеснением их из обменного комплекса под действием ионов K+ и NH_4^+. При этом сохранение высокой подвижности железа в зоне внесения, вероятно, связано с его склонностью к образованию локальных комплексов и меньшей миграционной способностью в данных условиях.

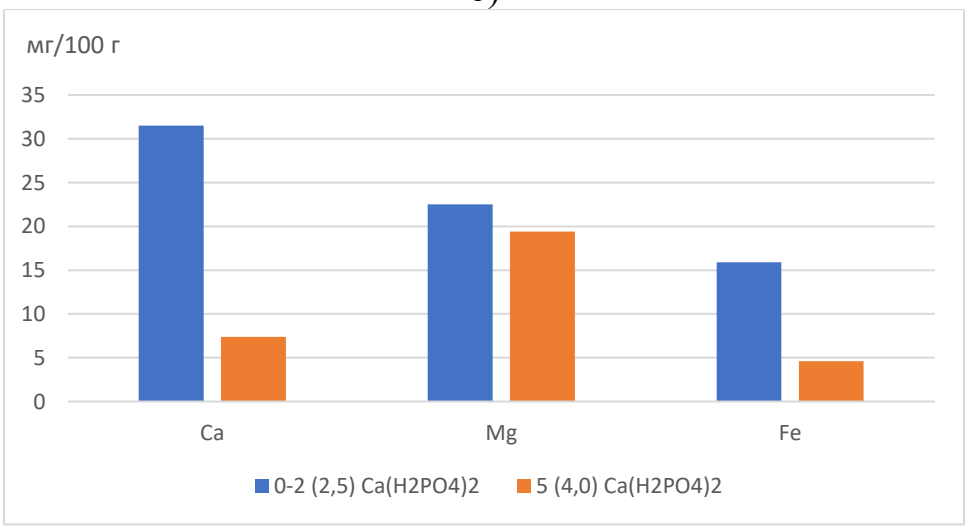
При внесении суперфосфата доминирование подвижных форм всех трёх элементов (Ca, Mg, Fe) в зоне внесения указывает на ограничение их миграции за счёт связывания фосфат-ионами — вплоть до формирования малорастворимых соединений либо устойчивых комплексов.



а)



б)



в)

Рисунок 9 - Сумма положительно и отрицательно заряженных соединений Ca, Mg, Fe в зоне внесения удобрений (все почвы), мг/100г (опыт 2)

Это согласуется с наблюдаемым изменением соотношения заряженных форм катионов: рост доли положительно заряженных соединений при повышенной концентрации элементов свидетельствует о преобладании катионных форм в составе подвижных комплексов. Корреляция между долей положительно заряженных форм и общей подвижностью элементов при внесении NH_4NO_3, KCl и $Ca(H_2PO_4)_2$ подчёркивает роль заряда соединений как одного из ключевых факторов, определяющих их миграционную способность в почвенной матрице.

На рис. 10 представлены результаты по соотношению положительно и отрицательно заряженных соединений ионов в очаге внесения удобрений, ML^{n+}/ML^{n-}.

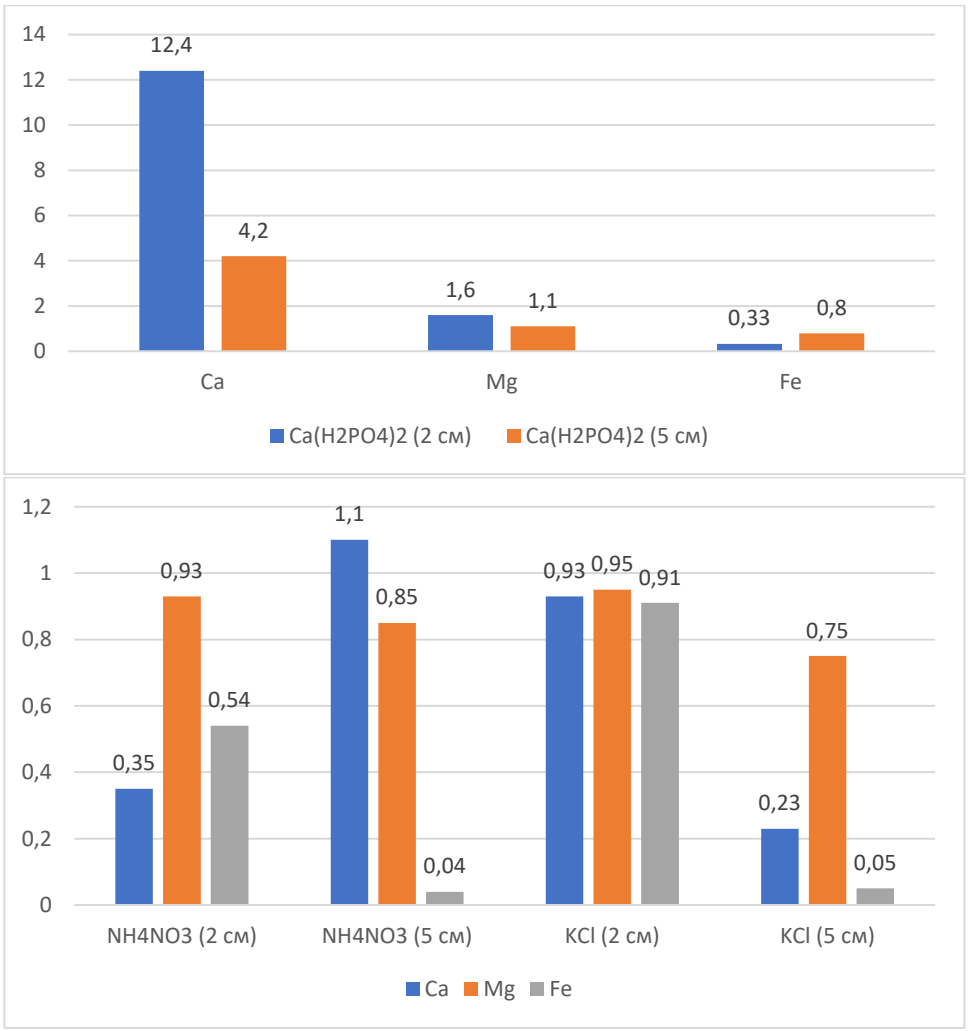


Рисунок 10 - Соотношение положительно и отрицательно заряженных соединений ионов в зоне внесения удобрений, ML^{n+}/ML^{n-}

Видно, что соотношение разнозаряженных соединений варьирует от применяемых минеральных удобрений и от расстояния от (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021) зоны внесения удобрения.

В таблице 22 представлены результаты динамики изменения концентраций катионов кальция, магния, железа, марганца, меди и цинка в зависимости от расстояния от зоны внесения удобрений.

Таблица 22 - Содержание водорастворимых и подвижных фракций катионов в зоне внесения удобрений на дерново-подзолистую почву (мг/100г)

Расстояние от зоны внесения удобрений, см	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
NH_4NO_3						
водорастворимые фракции						
0-2	8,1±0,6	3,9±0,5	0,4±0,1	4,5±0,4	0,13±0,03	
2–14	18,5±1,2	15,2±1,1	0,2±0,1	0,03±0,01	0,010±0,004	
подвижные фракции						
0-2	14,2±1,1	50,6±4,7	5,2±0,7	9,2±0,6	0,5±0,1	
12–14	58,5±4,9	36,1±2,9	4,3±0,3	3,1±0,4	0,3±0,1	
$Ca(H_2PO_4)_2$						
водорастворимые фракции						
0-2	65,3±5,3	101,3±8,4	0,22±0,08	2,6±0,3	0,010±0,006	
12–14	28,8±3,0	21,8±1,8	0,18±0,05	0,03±0,01	0,010±0,005	
подвижные фракции						
0-2	94,9±7,7	119,0±9,9	3,8±0,4	4,4±0,7	0,26±0,3	0,16±0,04
12–14	68,1±5,2	45,1±3,9	3,8±0,5	3,1±0,4	0,40±0,04	0,12±0,03
водорастворимые фракции						
0-2	21,5±2,0	18,6±1,9	0,31±0,03	0,15±0,03	0,08±0,03	
12–14	19,8±2,1	13,6±1,2	0,18±0,03	0,11±0,04	0,07±0,03	
подвижные фракции						
0-2	57,9±4,0	42,5±4,1	4,1±0,5	3,3±0,3	0,5±0,2	
12–14	68,2±5,4	37,1±2,8	3,8±0,3	2,6±0,3	0,35±0,2	

Согласно данным табл. 22, в зоне внесения удобрений по сравнению с фоновыми участками почвы отмечается преимущественное возрастание содержания водорастворимых и подвижных фракций элементов. Это обусловлено совокупным действием нескольких факторов: повышением степени насыщенности почвенного раствора вносимыми ионами, изменением pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) среды, а также ростом ионной силы раствора. Следствием указанных изменений является интенсификация локальных почвенных процессов — ионного обмена, комплексообразования и растворения малорастворимых соединений.

Высокие дозы удобрений (KCl, NH_4NO_3, KNO_3, $Ca(H_2PO4)2{\cdot}2CaSO_4$) в расчёте 100–150 кг/га д. в., а также применение $Ca(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$, приводят к изменению содержания водорастворимых и обменных форм катионов Ca, Mg, K, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn. Эти изменения достоверно фиксируются по градиенту концентрации на разном удалении от очага внесения.

Пространственная динамика миграции элементов характеризуется волнообразным распространением веществ от зоны внесения как по вертикали, так и по горизонтали. При этом изменение подвижности ионов происходит с временным запаздыванием, а их перемещение между «волнами» определяется концентрационным градиентом.

Установлены существенные различия буферных свойств дерново-подзолистых почв разной степени эродированности и чернозёмов в отношении изменения подвижности катионов (K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn) под действием удобрений. При этом целесообразно выделять два аспекта буферности:

- буферность в зоне внесения, определяемую ёмкостью почвенно-поглощающего комплекса (ППК);
- буферность по отношению к распространению фронта изменения свойств в пространстве, дополнительно лимитируемую диффузией.

Экспериментальные данные подтверждают специфику воздействия отдельных удобрений. Аммиачная селитра вызывала подкисление среды и повышение подвижности ионов K, Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Ca, Mg. При этом вблизи зоны внесения содержание водорастворимых форм железа и марганца достигало потенциально токсичных для растений уровней. Горизонтальная диффузия за 2 недели распространялась на расстояние до 15 см. Хлористый калий способствовал увеличению подвижности изученных катионов; в центре зоны внесения концентрации водорастворимого и обменного калия достигали агрономически неблагоприятных значений. Горизонтальная миграция за 2 недели составляла до 6 см. Двойной суперфосфат приводил к возрастанию подвижности калия при одновременном неоднозначном эффекте (зачастую — снижении) подвижности других катионов. Горизонтальное распространение за 2 недели — 4–6 см.

Совместное внесение KCl, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ и $Ca(NO_3)_2$ обусловливало существенное увеличение содержания меди исключительно в

пределах 2 см от очага внесения, что указывает на её низкую миграционную способность в данных условиях.

Выводы

1. Показана применимость информационного учета для оценки кислотно-основного состояния почв, определения изменения концентраций водорастворимых катионов кальция, магния, водорода и железа на разном расстоянии от зон внесения удобрений.

2. Изменение соотношения положительно и отрицательно заряженных форм соединений при внесении удобрений отражает трансформацию ионного состава почвенного раствора и перестройку взаимодействий в системе «катион — ППК — органическое вещество». Рост доли положительно заряженных форм целевого катиона в центре зоны внесения логично объясняется локальным увеличением его концентрации и преобладанием катионных равновесий.

3. При этом действие аммиачной селитры, несмотря на внесение катиона NH4+, сопровождалось увеличением доли отрицательно заряженных соединений Ca и Mg. Это свидетельствует о доминировании косвенных эффектов: подкисление среды и диспергирование органики приводят к изменению заряда почвенных коллоидов и формированию анионных комплексов, в которые вовлекаются эти катионы. Влияние KCl и $Ca(H_2PO_4)_2$ на подвижность «посторонних» катионов в очаге внесения можно объяснить двумя механизмами: ионным обменом (вытеснение катионов с ППК) и изменением общей ионной силы раствора, что снижает прочность связи слабосорбированных катионов.

4. Различия в буферности между типами почв отражают их способность противостоять локальным изменениям ионного равновесия. Низкая буферность дерново-подзолистой почвы обусловлена относительно небольшой ёмкостью ППК и низким содержанием органического вещества. Напротив, торфяно-перегнойные почвы и чернозёмы обладают высокой

буферной ёмкостью за счёт развитой сорбционной поверхности и большого количества функциональных групп, способных связывать ионы. Вариации буферности внутри группы дерново-подзолистых почв (неэродированная, смытая, намытая) обусловлены изменением мощности гумусового горизонта и перераспределением тонкодисперсных фракций — что напрямую влияет на сорбционные и буферные характеристики (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

4.2 Кислотно-основные режимы в почвах

Кислотно-основные режимы в почвах определяются закономерным изменением кислотно-основных свойств, процессов во времени и в пространстве.

Существует ряд причин, вызывающих подкисление почв, при действии которых на объект проявляются эффекты синергизма и антагонизма. К основным причинам относятся: 1) кислые осадки; 2) влияние на почву кислых водорастворимых продуктов разлагающихся растительного опада; 3) оглеение при промывном типе водного режима и временное избыточное увлажнение почв (Савич В.И., 2018); 4) несбалансированное применение физиологически кислых удобрений: $(NH_4)SO_4$; KNO_3, K_2SO_4; 5) особенности сорбционных свойств корневых систем развивающихся на почвах растений – обмен кальция, магния, калия из почв на ионы водорода, выделяемые растениями (Савич В.И., 2018); 6) недостаточное количество кальция, магния, калия и других (Седых В.А., 2013) химических элементов в почвах и постепенное обеднение почв ими; 7) стекание по стволу и листьям (хвое) кислых продуктов; 8) загрязнение тяжелыми металлами, избыточное увлажнение почв и ряд других факторов деградации почв, приводящих к преимущественному развитию грибной микрофлоры и большему образованию кислых низкомолекулярных органических соединений (Габбасов И.М., Гукалов В.В., 2019).

Синергизм проявляется в усилении подзолообразования при развитии оподзоливания и временного анаэробиозиса. Антагонизм проявляется при одновременном развитии подзолообразования и дернового процесса.

Развитие процессов зависит от гранулометрического, минералогического, химического состава пород и почв, влажности, температуры, биопродуктивности угодий, биохимического состава опада, расположения почв по рельефу, формы склонов.

Необходимо учесть, что процесс подзолообразования протекает локально во времени и в пространстве. Весной и осенью преобладает промывной тип водного режима, летом – часто выпотной. Растворы часто движутся и в горизонтальном направлении от микрозон разного гранулометрического состава, увлажнения, температуры, гумусированности, уплотнения и т.д.

Кислые растворы, образовавшиеся при разложении растительных остатков, движутся вниз по профилю, и при этом растворы из A_o действуют на A_1, A_2, B и т.д. Одновременно на нижележащие горизонты влияют все растворы вышележащих слоев, а при выпотном типе водного режима (летом и зимой при очень низких температурах) – наоборот, т.е. проявляется последовательное влияние друг на друга.

Последовательно изменяются и свойства почв: pH, микробиологическая активность, Eh, содержание водорастворимых Fe, Mn, Al, содержание NO_3, водорастворимых фосфатов (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019). При этом проявляется последовательная корреляция, прямые и обратные связи, развитие процессов происходит при определенных пороговых значениях воздействующих на почву внешних факторов (фракталов), зависит от скорости и продолжительности воздействия. Так, например, в окультуренных почвах северной и средней (в меньшей степени) южной тайги увеличено содержание гумуса. Однако это приводит к росту микробиологической активности и при временном переувлажнении к увеличению мощности

оглеенного горизонта, но к большей глубине его распространения. Большее содержание гумуса при Сгк/Сфк < 0,7 приводит к увеличению количества мигрирующих вниз фульвокислот и низкомолекулярных кислот и к более интенсивному развитию подзолообразования, но на большей глубине.

Развитие подзолообразования определяется и информационно-энергетическими параметрами компонентов ландшафта. На вогнутых склонах этот процесс развит сильнее, его развитие отличается от того, что происходит на склонах северной и южной экспозиции. Развитие процесса определяется условиями термодинамического равновесия почв с факторами почвообразования - уменьшением свободной энергии Гиббса (-ΔG), увеличением энтропии (+ΔS).

4.2.1 Изменение кислотно-основного состояния в ландшафте, в катене, по профилю почв, в разных гранях и слоях структурных отдельностей

Содержание элементов, определяющих кислотно-основное состояние почв в значительной степени изменяется в структурных отдельностях почв. Результаты наших исследований показывают, что в призматических отдельностях дерново-подзолистых почв показатели кислотно-основного состояния отличались во внешней и внутренней частях отдельностей, для хорошо и плохо окультуренной почвы. В слабоокультуренной почве внешняя часть отдельностей была обеднена кальцием и магнием, по сравнению с внутренней частью: 3,2 и 4,2 мг/л в водной вытяжке для Mg и 2,6 и 3,5 – для Ca. В хорошо окультуренной почве отмечалась противоположная зависимость: для внешней и внутренней части содержание водорастворимого Mg составляло 8,6 и 3,9; Ca – 7,6 и 3,9 мг/л. В хорошо окультуренной почве внешняя часть отдельностей имела pH(H_2O) = 5,5, внутренняя - 5,4, содержание калия соответственно 1,2 и 0,9 мг/л.

Буферная емкость в кислом интервале составляла для хорошо окультуренной почвы для внешних слоев призматических структурных

отдельностей горизонта В – 50 мг-экв/кг, для внутренних (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018) – 20.

Структурные отдельности разного размера также обладали отличающимися кислотно-основными свойствами. Так, в обыкновенном черноземе в вытяжке CH_3COONH_4 с pH = 4,8 во фракции 10-3 мм и 2-0,2 мм содержание составляло соответственно: Ca·100 – 23,9±2,1 и 29,9±1,9; Mg – 9,5±0,2 и 10,8±0,7; K – 100,2±3,3 и 120,9±3,6; Pb – 0,18±0,05 и 0,12±0,01.

В структурных отдельностях разного размера кислотно-основные свойства почв коррелировали с окислительно-восстановительным потенциалом. Так, для дерново-подзолистых почв в структурных отдельностях < 0,25 мм и 3-5 мм. ОВП составлял соответственно 495 и 625 мВ; $N\text{-}NO_3$ мг/кг (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018) – 35 и 58; $N\text{-}NH_4$ – 47 и 20; Fe^{2+} - 38 и 5 мг/кг; Fe^{3+} - 6,6 и 128 мг/кг; CO_2 (%) - 1,34 и 0,41.

При этом кислотно-основное состояние почв в значительной степени изменяется по почвенному профилю (Савич В.И., Борисов Б.А., Гукалов В.В., 2018). Результаты наших исследований торфянисто-подзолисто-глеевой среднесуглинистой почвы Московской области в горизонтах A_T и $B_Г$ показали, что показатели составляли: pH_{KCl} 3,5 и 4,0; $pH(H_2O)$ – 4,1 и 4,9; Нг – 162 и 60 мг-экв/кг. В сильно подзолистой среднесуглинистой почве на покровных карбонатных отложениях в горизонтах A_2 и B_2 величины pH_{KCl} были равны 3,9 и 7,4; $pH(H_2O)$ - 4,8 и 8,3; Нг – 60 и 5 мг-экв/кг; S – 104 и 727 мг-экв/кг.

Неоднозначным является изменение свойств почв по почвенному профилю при внесении извести в пахотный слой. На одних почвах эти изменения охватывают слой до 30 см, на других – до более глубоких горизонтов. Кислотно-основное состояние почв закономерно изменяется в катене: на плато, склоне, в аккумулятивном элементе рельефа. Так, в дерново-подзолистой почве, дерново-подзолистой эродированной и в дерново-подзолистой оглеенной величины pH_{KCl} были соответственно равны 4,6; 4,3 и

5,7; S – мг-экв/кг – 80; 92 и 112, содержание подвижных форм P_2O_5 мг/кг – 36; 125 и 200.

При вычислении этих зависимостей по массовым данным (n = 240) на плато, склоне и на выположенном склоне величины pH_{KCl} были равны для Ап – 5,2±0,2; 5,0±0,2 и 5,1±0,2; для A_2B – 4,4±0,1; 3,9±0,1 и 4,2±0,2 соответственно; S мг-экв $100г^{-1}$ для Ап соответственно 11,3±0,8; 13,5±1,0 и 12,3±0,7. Для дерново-подзолистых почв Мичуринского сада РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева для плато, склона и выположенного склона на более низких отметках высот величина pH_{KCl} была соответственно равна в Ап – 5.3; 3,9 и 6,2; S мг-экв/кг – 74; 35 и > 80.

Выводы

1. Агроэкологическое состояние почв определяется не только кислотно-основными свойствами почв, но и кислотно-основными процессами и режимами. Их совместное определение и учет позволяют уточнить кислотно-основное состояние почв.

2. Кислотно-основное состояние почв, в связи с протеканием в почвах почвообразовательных процессов, существенно отличается в почвах разных элементов катены, в разных слоях и гранях структурных отдельностей.

4.2.2 Изменение свойств почв при чередовании их увлажнения и иссушения

Чередования условий увлажнения и иссушения почв отличаются в течение вегетации растений и за длительный промежуток времени в многолетнем и в вековом циклах. В этом случае идентифицируются процессы эволюции почв, изменения минералогического состава и гумусового состояния почв (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019). Рядом авторов отмечается память почв. В проведенных исследованиях показана метеочувствительность почв.

Очередность изменения внешних условий развития почв приводит к изменению их свойств, процессов, режимов, генезиса и эволюции и, как следствие, плодородия и особенностей сельскохозяйственного использования. Однако по данной проблеме исследования очень немногочисленны.

Объектом наших исследований были выбраны дерново-подзолистые почвы разной степени гидроморфности, черноземы выщелоченные и обыкновенные (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

Контроль изменения показателя pH(H_2O) проводили в условиях чередования увлажнения почв, содержания окисного и закисного железа методом Казариновой-Окниной в модификации Кононовой, содержание подвижного марганца с использованием персульфата аммония, аммиачного азота с реактивом Неслера, нитратного азота спектрофотометрически, микробиологической активности (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

1. Чередование переувлажнения и иссушения почв сопровождается изменением pH среды.

При избыточном увлажнении почв в условиях непромывного типа водного режима величина pH возрастает, а при последующем иссушении - уменьшается, что соответствует теоретическим закономерностям. В конце опыта после 2 циклов переувлажнения и иссушения почв величина pH в дерново-подзолистой почве возросла с 5,8 до 6,3, а в дерново-подзолистой глеевой почве и в черноземе – уменьшилась соответственно с 5,0 до 4,4 и с 7,3 до 6,6 (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

Большое агрономическое значение имеет скорость изменения pH разных почв при затоплении и иссушении $\Delta pH/\Delta t$. Буферность почв в щелочном интервале в первом цикле много больше у черноземов. Буферность почв в кислом интервале (при подсушивании почв) в первом цикле больше у чернозема, а во втором цикле увлажнения – иссушения в сравниваемых почвах примерно одинакова. В дерново-подзолистых глеевых почвах, по сравнению с дерново-подзолистыми, подщелачивание почв при затоплении меньше в

первом цикле и больше во втором. При подсушивании почв в оглеенных почвах подкисление выражено в меньшей степени, учитывая ΔpH во времени, но больше по абсолютным значениям pH. Изменение pH при подсушивании составляет в 1-ом цикле иссушения у автоморфной почвы – 0,7, у полугидроморфной – 0,3; во 2-ом цикле соответственно – 0,9 и 0,7.

В автоморфной почве абсолютные значения pH при затоплении достигали 7,0; в полугидроморфной - 5,3-5,2. При иссушении абсолютные значения pH в автоморфной почве равны 6,5 и 6,3; в полугидроморфной – 4,7 и 4,4.

2. Чередование увлажнения и иссушения сопровождается и изменением микробиологической активности почв.

В 1-ом и 2-ом циклах компостирования содержание масляно-кислых и ацетобутиловых бактерий больше при избыточной влажности почв, однако уменьшается во втором цикле, по сравнению с первым. Содержание аэробных бактерий в 1-ом цикле иссушения выше только в дерново-подзолистой автоморфной почве (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019). Во 2-ом цикле иссушения содержание этой группы микроорганизмов резко уменьшилось, что, очевидно, связано с гистерезисом. Результаты изменения окислительно-восстановительного состояния почв при чередовании увлажнения – иссушения представлены в таблице 23.

Таблица 23 - Изменение ОВ состояния почв при чередовании увлажнения – иссушения

Условия увлажнения	**Продолжительность увлажнения - иссушения**	**ΔEh/Δt**	**$\Delta Eh/(Eh_0 \cdot \Delta t)$**
дерново-подзолистая			
60% ПВ	5 дней	105,7	0,19
> 100% ПВ	21 день	35,0	0,06
иссушение	17 дней	22,3	0,06
	21 день	11,1	0,02
дерново-подзолистая оглеенная			
60%	5 дней	29,3	0,09
> 100% ПВ	21 день	13,0	0,02
иссушение	17 дней	6,0	0,04
	21 день	15,6	0,01
чернозем			

60% ПВ	5 дней	82,9	0,16
> 100% ПВ	21 день	24,5	0,05
иссушение	17 дней	31,4	0,06
	21 день	5,3	0,01

Восстановительные процессы быстрее возникают и интенсивнее развиваются в гумусовом горизонте дерново-подзолистой почвы и медленнее в выщелоченном черноземе. Так, в дерново-подзолистой почве уже на 19 день избыточного увлажнения ОВ потенциал снизился до -28 мв, а в выщелоченном черноземе – до 199 мв. При последующем иссушении почв по истечении 17 дней в них еще преобладают восстановительные процессы, которые более ярко выражены в дерново-подзолистой почве. В этот период в указанной почве продолжалось снижение Eh до -198 мв, что, очевидно, обусловлено проявлением гистерезиса.

Дальнейшее подсушивание почв привело к более быстрому увеличению окислительно-восстановительного потенциала в дерново-подзолистой почве, по сравнению с черноземом, что связано с большей буферной емкостью чернозема.

2-ой цикл увлажнения-иссушения имеет аналогичную закономерность. Однако во 2-ом цикле черноземы оказались более податливы окислению, чем дерново-подзолистые почвы. Разница в буферности к окислению и восстановлению между сравниваемыми почвами во втором цикле, по сравнению с первым, падает (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

Динамика изменения свойств почв в разные сезоны описывается петлей гистерезиса. Степень разомкнутости петли соответствует степени нестационарности состояния почв и интенсивности эволюции почв. Гистерезис коррелирует с буферной емкостью почв. Как правило, для пахотных почв он выше, чем для целинных. Так, например, по полученным данным, для лесной дерново-подзолистой почвы площадь гистерезиса, по данным сезонной динамики Eh, составляла для слоя 4-14 см – 6,0 см^2 и для слоя 50-60 см – 2 см^2. в пахотной почве для слоя 0-10 см – 7,5 см^2; для слоя 50-60 см – 4,0 см^2 (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

Почвы, находящиеся по своим свойствам в большем равновесии с факторами почвообразования, меньше изменяются в сезонной и годовой динамике. Так, для почв таежно-лесной зоны подзоны южной тайги в сильноподзолистой почве под ельником площадь петли гистерезиса по величине rH_2 составила 18,5 $см^2$, а для дерново-подзолистой почвы под травяным лесом – 9,0 $см^2$.

3. Изменение при чередовании увлажнения и иссушения почв кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств, их микробиологической активности сопровождается и изменением содержания в почвах нитратного и аммиачного азота.

Рассматривая динамику содержания аммиачного и нитратного азота с точки зрения буферности, следует отметить, что при избыточном увлажнении в дерново-подзолистой почве содержание нитратного азота уменьшилось в 2,5 раза, а в черноземе – в 5 раз.

При избыточном увлажнении почв уменьшается и активность нитратов (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019). Например, для дерново-подзолистлой почвы при оптимальном увладнении $pNO_3 = -lgNO_3$ моль/л в начале опыта составила 2,3; через 6 дней не изменилась. При избыточном увлажнении этот показатель составил 2,5; но через 6 дней также остался постоянным. То же самое мы наблюдали на черноземе: на начальном этапе и через 6 дней pNO_3 составляла 1,7. Однако при избыточном увлажнении этот показатель возрос с 2,9 до 4,8.

При одновременном изменении свойств почв при воздействии влажности и температуры тренд изменения можно описать уравнениями регрессии. Так, величина изменения скорости накопления $N\text{-}NO_3$ мг,кг от времени инкубации от 7 до 45 дней составляла в выщелоченном черноземе при 10^0 :

$Y = 4,9 + 0,25X$,

а при 28^0 :

$Y = 23,1 + 0,52X$.

Скорость поглощения O_2 карбонатными черноземами при 20^0 составляла 2.1 мкл/час на 1 г почвы, а при 40^0 – 4,3; выделение CO_2 – 3,4 и 6,4 мкл/час, уменьшаясь при 50^0С.

4. Чередование условий увлажнения и иссушения приводит и к изменению в почвах содержания окисного и закисного железа. Результаты изменения содержания закисного и окисного железа при чередовании увлажнения и иссушения почв представлены в таблице 24.

Таблица 43 - Изменение содержания закисного и окисного железа при чередовании увлажнения и иссушения почв

Варианты последовательного влияния	**Почвы**		
	дерново-подзолистая	**дерново-подзолистая глеевая**	**чернозем выщелоченный**
60% ПВ – 5 дней *	1,6/15,1	4,0/40,0	1,4/1,2
100% ПВ – 23 дн.	5,0/16,6	12,4/38,9	2,7/1,7
37 дн.	74,4/1,9	12,7/39,0	40,2/0,1
подсушивание – 54 дн.	122,8/5,6	13,9/26,3	75,8/0,7
75 дн.	54,8/36,5	8,1/46,0	3,8/2,3
106 дн.	19,1/37,6	13,9/31,6	2,0/1,3
> 100% ПВ – 116 дн.	15,8/42,0	6,6/40,1	0,6/5,5
136 дн.	59,0/21,9	17,2/31,7	1,2/2,0
подсушивание - 153 дн.	101,1/12,1	22,0/35,1	18,8/1,5
171 дн.	26,0/29,7	17,9/31,2	4,4/3,1
186 дн.	13,6/36,8	12,6/41,3	1,9/0,0

*) число дней с начала опыта; **) в числителе - FeO, в знаменателе – Fe_2O_3

Из результатов таблицы 43 следует, что при избыточном увлажнении почв содержание закисного железа и соотношение закисного железа к окисному возрастают. Однако при чередовании циклов увлажнения и иссушения проявляется гистерезис – запаздывание изменения FeO, Fe_2O_3 от начала условий увлажнения и иссушения.

При этом интенсивность изменения FeO, Fe_2O_3 и скорость их изменения при смене условий увлажнения являются характерными для отдельных почв. Так, в дерново-подзолистой почве в условиях избыточного увлажнения содержание FeO возросло в 50 раз, а в черноземе – в 30 раз. Однако при

подсушивании содержание FeO легче изменилось в черноземе по сравнению с дерново-подзолистой почвой.

При избыточном увлажнении почв уменьшение отношения Fe_2O_3 /FeO коррелировало с увеличением суммы восстановленных веществ. Однако при иссушении почв такой связи не отмечалось, в связи с явлениями гистерезиса (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

Многократное промораживание почв в большей степени разрушает минералы, по сравнению с однократным, что приводит и к увеличению водорастворимых соединений кальция и железа. Так, по полученным нами данным, в составе замерзшей воды при 1-кратном, 3-кратном и 5-кратном промораживании хорошо гумусированной почвы содержание железа составляло 0,13; 0,18 и 0,23 мг/л, кальция – соответственно 49,6; 58,3 и 58,3 мг/л. Для слабо гумусированной почвы содержание водорастворимого Fe при 1, 3 и 5-кратном промораживании составляло 0,21, 0,46 и 0,31 мг/л; Ca – соответственно 16,3; 25,7 и 15,9 мг/л.

5. Рассматривая изменение при иссушении и увлажнении суммы восстановленных веществ, следует отметить 2 тенденции. В первые дни избыточного увлажнения сумма восстановленных веществ в большинстве случаев понижается. Это, видимо, связано с усилением микробиологической активности при увлажнении. При дальнейшем увлажнении наблюдается недостаток кислорода, и количество восстановленных веществ в большинстве случаев повышается.

В отдельных образцах проявляется отставание следствия от причины. Это хорошо видно при рассмотрении суммы восстановленных веществ после 17 дней иссушения. В значительном количестве образцов она не падает, а все еще увеличивается (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

6. Чередование условий увлажнения и иссушения приводит и к изменению гумусового состояния и минералогического состава почв.

Данные термического и термовесового анализов показали увеличение в избыточно увлажненных почвах обводненности коллоидов, прочности связи воды, тенденцию к увеличению количества минералов типа 2:1; 2:2. Это явление сохраняется и при снятии условий избыточного увлажнения. Данные инфракрасной спектроскопии органического вещества, вытесняемого 0,1н NaOH и 0,1н NaF, показали тенденцию к упрощению органического вещества избыточно увлажненных почв и сохранению этой тенденции при устранении условий избыточного увлажнения.

Выводы

1. При последовательном увлажнении и иссушении почв происходит изменение свойств почв. Изменение свойств почв при чередовании периодов иссушения и увлажнения зависело от градиента смены влажности, температуры, от гранулометрического и минералогического состава почв, степени гумусированности, сочетания свойств почв.

2. Периоды переувлажнения и последующего иссушения почв приводят к резкому изменению окислительно-восстановительных условий среды и факторов, и свойств, ее определяющих. Между всеми изменяемыми показателями наблюдается хорошая корреляционная зависимость. Избыточное увлажнение почв ведет к снижению ОВ потенциала, увеличению количества закисного железа, подвижного марганца, аммиачного азота, количества анаэробных микроорганизмов. При смене избыточного увлажнения иссушением проявляется гистерезис, величина которого различна для отдельных почв и коррелирует с их буферными свойствами по отдельным показателям.

3. Смена чередований избыточного увлажнения и иссушения почв влияет на свойства почв, протекающие в них процессы и режимы. Наличие гистерезиса и необратимых изменений свойств почв при таких изменениях определяет генезис и плодородие почв и должно учитываться при проектировании характера сельскохозяйственного использования в

адаптивно-ландшафтных системах земледелия (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

Глава 5 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИСПАРЕНИЙ ИЗ ПОЧВ И ПРОДУКТОВ ТРАНСПИРАЦИИ ИЗ РАСТЕНИЙ И ИХ ИНФОРМАЦИОННАЯ РОЛЬ

5.1 Оценка почвенных газов

Анализ опубликованных данных показывает, что противоречия в оценках содержания CO_2 в почвенном воздухе носят преимущественно методологический характер. Они связаны с тем, что в разных исследованиях определяются различные параметры состояния газа. Так, концентрация CO_2, измеренная в почвенном воздухе в конкретном горизонте, отражает локальное равновесие газовой фазы, тогда как показатели эмиссии характеризуют интенсивность газообмена на границе «почва — атмосфера». Запасы CO_2 в толще почвы, в свою очередь, интегрируют как концентрацию, так и объём порового пространства. Следовательно, прямое сопоставление этих величин некорректно: они описывают разные стороны одного процесса (Габбасова И.М., 2017, Савич В.И., Белопухов С.Л., 2015; Немерюк Г.Е., 1970; Гусейнов А.М., 2017; Кабанова Н.М., 1989; Кидин В.В., 2014; Кудеяров В.Н., 1995; Макаров Б.Н., 1988; Панов Н.П., 1982; Bridges E.M., Batjesa H., 1996, Габбасова И.М., Васенев И.И., Савич В.И., 2017).

Объекты исследования охватывали почвы таёжно-лесной зоны, развитые под лесными и сельскохозяйственными угодьями; для сравнительного анализа дополнительно привлекались образцы почв из других почвенно-климатических зон. Комплекс методов исследования включал оценку газового состава почвенного воздуха (содержание O_2 и CO_2), определение показателей базального (БД) и субстрат-индуцированного дыхания (СиД), анализ химического состава почвенных испарений и продуктов транспирации растений, оценку параметров фотосинтеза, энергетическую оценку газообразных продуктов, выделяемых почвами и растениями, а также определение биологической активности почв. В

экспериментальной части особое внимание уделялось уточнению интенсивности выделения углекислого газа из почв, различающихся по степени удобренности и загрязнённости птичьим помётом. Для этого проводили измерения БД и СиД с применением хроматографа «Кристалл-5000». На основании полученных данных рассчитывали ключевые микробиологические показатели: микробную биомассу, микробный метаболический коэффициент, а также отношение скоростей БД/СиД, характеризующее физиологическое состояние микробного сообщества. Дополнительно в тех же образцах определяли содержание нитратов (NO_3^-) с использованием нитрат-тестера SOEKS (Седых В. А., 2013), что позволило сопоставить газодинамические параметры с показателями азотного режима почв. Экспериментальные данные представлены в таблице 25.

Таблица 25 - Содержание NO_3 мг кг$^{-1}$, субстрат-индуцированного дыхания (СиД) и базального фонового дыхания (БД) в образцах почв с разной дозой птичьего помета

Вариант	**NO_3, мг кг$^{-1}$**	**БД, мкг CO_2 г$^{-1}$·час**	**СиД мкг CO_2 г$^{-1}$·час**	**1**	**2**	**3**
$ДП_2ОК_1$						
контроль	23±1,8	50,8±5,3	218,9±75,2	6,9±1,1	0,23	8767±3012
+ 3,3 г помета	82±7,4	26,5±9,8	276,8±72,4	3,6±1,9	0,10	11085±2898
+ 33,3 г помета	24±1,6	34,9±13,7	356,2±144,5	3,3±2,0	0,10	14266±5773
$ДП_2ОК_3$						
контроль	19±1,3	36,0±22,4	576,9±272,0	2,5±0,9	0,06	23097±10890
+ 3,3 г помета	90±8,2	20,0±7,1	652,4±277,2	2,7±1,8	0,03	13631±5878
+ 33,3 г помета	11±1,1	36,2±6,6	480,7±117,3	3,8±2,3	0,07	19243±4698
торф низинный						
контроль	9±1,0	43,1±6,4	419,7±160,7	4,3±1,8	0,10	16802±6435
+ 3,3 г помета	13±1,2	72,8±32,6	900,5±167,3	3,1±2,1	0,08	36064±6543
+ 33 г помета	14±1,2	72,2±6,8	840,2±196,0	2,7±1,0	0,09	33652±7846

*) 200 г почв компостировались при влажности 90% ПВ 2 недели (Седых В.А., 2013)

1 – микробный метаболический коэффициент – отношение скорости базального дыхания к микробной биомассе = qCO_2 мкг CO_2/мг С мик·час

2 – отношение скорости БД/СиД = Q_R

3 – микробная биомасса, мкг/г почвы

Как видно из представленных данных, подтверждающих предыдущие испытания, в исходных образцах «максимальная микробиологическая

активность отмечается в хорошо окультуренной почве, меньше в торфе и еще меньше в слабоокультуренной дерново-подзолистой почве. Внесение в почву помета привело к тенденции увеличения микробной биомассы в слабоокультуренной дерново-подзолистой почве и особенно в торфе. Содержание нитратов в почвах возросло при применении помета 1,6% от веса почвы и в основном уменьшилось при внесении помета 16% от веса почв» (Савич В.И., 2018, Седых В.А., 2013).

Также нами было подтверждено, что «базальное дыхание почв (БД) и субстрат-индуцированное дыхание (СиД), их отношение, микробный метаболический коэффициент, микробная биомасса, содержание NO_3 отличались для разных типов почв и зависели от доз внесенного помета (1,6-16% от веса почв). Концентрация NO_3 составляла от 9 до 90 мг $кг^{-1}$. БД от 26 до 73 мкг CO_2 $г^{-1}$·час; СиД от 219 до 900 мкг CO_2 $г^{-1}$·час, микробный метаболический коэффициент от 2,5 до 6,9; отношение скоростей БД/СиД от 0,03 до 0,23; микробная биомасса мкг/г почвы – от 36000 до 9000» (Седых В.А., 2013).

Выявленные закономерности свидетельствуют о сложной дозовой зависимости микробной активности от внесения птичьего помёта. Рост СиД и содержания NO3− при увеличении дозы помёта отражает усиление минерализационных процессов и мобилизацию азота. Снижение микробного метаболического коэффициента и отношения БД/СиД указывает на изменение физиологического состояния микробного сообщества — вероятно, на переход к более «эффективному» метаболизму либо на стрессовую реакцию при высоких нагрузках.

Нелинейная динамика СиД в хорошо окультуренных почвах и торфе (рост при 1,6 %, снижение при 16 %) может быть обусловлена сочетанием стимулирующего действия органического субстрата при умеренных дозах и ингибирующего эффекта при высоких концентрациях — за счёт токсичности отдельных компонентов помёта, осмотического стресса или изменения pH. В

слабоокультуренной почве отсутствие ингибирования при высоких дозах может объясняться изначально меньшей ёмкостью микробного пула и меньшей чувствительностью к нагрузке.

Элементный состав продуктов испарения и транспирации демонстрирует сопряжённость почвенных и растительных процессов. Повышенные концентрации Ca и Mg в транспирационных продуктах яблонь на хорошо окультуренной почве отражают их доступность и активное вовлечение в метаболизм. Увеличение содержания Pb вблизи автотрассы подтверждает роль атмосферного переноса как значимого источника загрязнения и его отражение в биоиндикационных показателях.

Различия в составе транспирационных и газообразных продуктов между автоморфными и глеевыми почвами указывают на влияние окислительно-восстановительных условий. Повышенное содержание основных катионов (K, Ca, Mg) в листьях гибнущей яблони может быть связано с нарушением селективности поглощения и транспорта ионов при стрессе, а изменение соотношений Ca/Mg и (Ca+Mg):(Fe+Mn) — с перераспределением элементов в растении и изменением баланса между макро- и микроэлементами в условиях анаэробных условий и токсичности восстановленных форм железа и марганца (Габбасова И.М., 2017, Гукалов В.В., 2019).

Недостаток или избыток элементов питания характеризуют и параметры фотосинтеза растений, развивающихся на суспензии тестируемых почв. Так, при оценке активности фотосинтеза в листьях розы, развивающейся на парниковом грунте, при электрофоретическом введении в них Ca активность фотосинтеза изменилась с 12,8±0,1 ммоль $м^{-2}$ в сек. до 13,8±0,1, а содержание CO_2 в межклетниках – с 319,6±3,6 до 330,5±2,6 ppm. При введении в лист железа активность фотосинтеза возросла в большей степени – с 11,2±0,2 до 12,9±0,1. При этом концентрация CO_2 в межклетниках соответственно упала с 345,7±7,2 до 262,9±4.1 ppm.

При деградации почв, в том числе от загрязнении тяжёлыми металлами, зафиксированы системные изменения газообменных и фотосинтетических показателей. В контрольных условиях содержание CO2 в межклетниках биотеста составляло 377±65 ppm, а при развитии биотеста в почве, загрязнённой свинцом, — 1134±290 ppm. Параллельно отмечено снижение интенсивности фотосинтеза: с 6,65±0,75 до 2,17±0,33 ммоль·м$^{-2}$·с$^{-1}$.

Влияние загрязнения свинцом на фотосинтетическую активность различалось в зависимости от типа почвы. При развитии биотеста на суспензии чернозёма интенсивность фотосинтеза снижалась до 38,6 % от контрольного значения, тогда как в дерново-подзолистой почве она составляла лишь 23,2 % от контроля.

Энергетическая и информационная оценка газовой фазы почв была выполнена по данным газоразрядной визуализации (ГРВ) и по содержанию аэроионов в воздушной среде. В продуктах испарения из городской почвы концентрация положительно заряженных аэроионов составляла 0,26±0,10·103 см$^{-1}$, коэффициент униполярности — 27,6±20,8. Для чернозёма соответствующие показатели были существенно выше: 1,6±0,3·103 см$^{-1}$ и 1,7±0,3. По данным ГРВ, средняя интенсивность пика для продуктов испарения из чернозёма составляла 85,8±3,1, длина изолинии — 165,6±26,7. Для дерново-подзолистой почвы эти параметры были ниже: 79,6±3,1 и 145,3±15,2 соответственно.

Информационную ценность имеет соотношение концентраций газов в почвенном воздухе, в частности отношение O_2/CO_2. Согласно градации Зборищук Н. Г., выделяют следующие категории: сверхизбыточная (> 100), избыточная (100–50), оптимальная (50–20), затруднённая (20–10), неэффективная (10–3), критическая (< 3).

Комбинирование газовой характеристики с интегральным индексом Васенева В. И. (на основе микробной биомассы, дыхания и метаболического коэффициента) позволяет комплексно оценивать состояние системы

«почва — растение». При этом необходимо учитывать эффекты синергизма и антагонизма между отдельными переменными и дифференцировать весовые коэффициенты в зависимости от целевого назначения территории.

Таким образом, сочетание традиционных физиологических показателей (фотосинтез, CO2 в межклетниках), энергетических/информационных методов (ГРВ, аэроионы) и интегральных индексов даёт многомерную оценку состояния системы «почва — растение» при деградации и техногенном воздействии.

Газообразные продукты, выделяемые из почв и растений, обладают биологической активностью почв (Габбасова И.М., Васенев И.И., Савич В.И., 2017). Так, по полученным данным, газообразные продукты, выделяемые в полевых условиях из горизонта Ап дерново-подзолистой почвы, увеличили размер корней биотеста – проростков кресс-салата до 81,3±4,9 см. а испарившиеся из горизонта A_2B – всего до 25,2±2,0 см (Габбасова И.М., 2017, Гукалов В.В., 2019). Газообразные продукты, испаряемые из пахотного горизонта чернозема, способствовали в полевых условиях увеличению размера корней, по сравнению с контролем, на 275%, стеблей – на 120%, а испаряемые из горизонта B_K – соответственно уменьшили до 75% и 60% по сравнению с контролем (Подволоцкая Г.Б., 2019).

Выводы

1. В работе обоснован и реализован многокомпонентный подход к оценке состояния газовой фазы в системе «почва — растение», отличающийся комплексным учётом:

- пространственно-временных характеристик — содержания газов по горизонтам и в сезонной динамике;
- функциональных параметров — потоков выделения/поглощения, кинетики процессов и депонирующей способности почв;
- энергетических показателей — по данным ГРВ и концентрации аэроионов;

- информационных критериев — на основе соотношений газов и их динамики под действием почвенных процессов.

2. Новизна подхода заключается в интеграции традиционных газометрических оценок с энергетическими и информационными параметрами, что позволяет характеризовать состояние газовой фазы одновременно с количественной, энергетической и структурно-динамической сторон. Взаимное дополнение этих групп показателей повышает чувствительность диагностики и обеспечивает более полное описание состояния системы при различных видах нагрузки.

3. В зависимости от характера хозяйственного использования почв и экологической ситуации, сочетания свойств компонентов ландшафтов для газовой фазы почв выделяются свои оптимумы (Габбасова И.М., 2017, Подволоцкая Г.Б., 2019).

5.2 Изменение кислотно-основного состояния почв под влиянием растительного покрова и водорастворимых продуктов миграции разлагающихся растительных остатков

Одним из важных факторов, от которого зависит кислотно-основное состояние почв, является растительный покров, в котором происходит поглощение растениями химических элементов, образуются новые органические вещества из продуктов разложения корневого и надземного растительного опада в рамках водного режима почв. При промывном типе водного режима щелочные компоненты выносятся из верхних слоев почв, и почва подкисляется, при непромывном – продукты разложения алюмосиликатов остаются в верхней части профиля, и почва нейтрализуется.

Развитие подзолообразования в почвах приводит к их подкислению и обеднению элементами питания, что сопровождается увеличением подвижности тяжелых металлов в почвах и миграцией их в грунтовые воды и воздушную среду. Уменьшение биопродуктивности угодий сопровождается

снижением выделения кислорода, фитонцидов, экологической роли зеленых насаждений (Савич В.И., 2018).

Однако, несмотря на значительное количество работ по данной проблеме (Кауричев И.С., 1965; Пономарева В.В., 1964), требуют уточнения вопросы многопричинности развития элювиальных процессов (Смагин А.В., 2004; Коробской Н.Ф., 1995; Белюченко И.С., 2009, 2010, 2011; Алексахин Р.М., 1977; Караванова Е.И., 2007, Савич В.И., 2018).

По полученным нами данным, подкисление почв обусловлено следующими процессами.

1. Оподзоливание почв обусловлено миграцией вниз по профилю кислых продуктов разлагающегося растительного опада и вымыванием карбонатов, поглощенных оснований, разрушением алюмосиликатов и элюированием продуктов разрушения в нижние горизонты и за пределы почвенного профиля. Интенсивность этих процессов обусловлена pH и количеством H^+ в мигрирующих водах, константами устойчивости образующихся комплексов органических лигандов с Ca, Mg, Fe, Al, Mn, K и количеством комплексов в мигрирующих водах, константами восстановления Fe^{3+}, Mn^{4+} и их комплексов с лигандами почвенных растворов и количеством восстановителей в мигрирующих водах. Дополнительно подкисление почв обусловлено скоростью миграции воды через почвенный профиль.

Под разными растительными ассоциациями отмечается и неодинаковая микробиологическая активность. Так, в почве Лесной опытной дачи ТСХА под липой и березой количество микроорганизмов, развивающихся на МПА, составляло 4 и 19 млн. клеток на 1 г почв, на КАА – 21 и 9. Плотность почв также различается под разными культурами. Так, под хвощом она была 0,67 г/см^3, под кислицей, копытнем, папоротником – 0,68; 0,71 и 0,55 г/см^3.

pH водорастворимых органических веществ разлагающихся растительных остатков изменяется в зависимости от степени разложения этих остатков. Так, по данным Пономаревой В.В., свежая подстилка

преимущественно Vaccinium имела pH = 4,4, слаборазложившаяся – 4,2, сильно разложившаяся – 3,8.

В значительной степени интенсивность оподзоливания обусловлена комплексообразующей способностью мигрирующих почвенных растворов (Савич В.И., 2018). Константы устойчивости комплексов поливалентных катионов с лигандами водорастворимого органического вещества (pK_H) достигали 10-20.

Вытеснение из дерново-подзолистых почв Zn и Fe десорбентом 0,1н KCl и KCl + $H_2C_2O_4$, KCl + лимонная кислота составило для Zn 0,11 мг/л; 0,42 и 0,32 мг/л; Fe соответственно 0,20; 0,92 и 17,7 мг/л.

2. В то же время, интенсивность элюирования элементов из почв обусловлено и массой опада. «Большее количество водорастворимых органических веществ выщелачивается из свежих листьев лиственных пород – 190-490 г/м^2, по сравнению с выщелачиванием из хвойных пород – 128 г/м^2» (Савич В.И., 2006).

Содержание в многолетней надземной массе в березняке Ca – 253 кг/га, K – 127, Mg – 70, P – 38, N – 505 кг/га; в ельнике Ca – 37, K – 31, Mg – 5,7, P – 4,1, N – 42 кг/га. То есть потребление Ca, K, Mg березняком много выше, чем ельником. Отношение поглощения катионов к анионам в березняке 0,9; в ельнике – 1,6. Это должно вызывать большее оподзоливающее действие на прикорневую зону ельника, по сравнению с прикорневой зоной березняка.

В то же время, опад в березняке намного больше, чем в ельнике. Так, по данным Базилевич, в подстилке березняка травного фитомасса ц/га составляет в листьях 45, в травах – 7, содержание Ca соответственно 50,9 и 51,6 кг/га; K – 32,8 и 5,8; Mg – 30,1 и 3,7 кг/га. В опаде ельника сложного Ca – 37,6 кг/га, Mg – 5,7, K – 30,9 кг/га. Ежегодный опад в ельнике составляет 21,5 ц/га, в травяном покрове – 6,3, т.е. в 2 раза меньше, чем в березняке. Кислые органические соединения стекают в почву по стволам деревьев, с поверхности листьев и хвои, что также является одним из факторов подзолообразования.

Вблизи дерева содержание Pb в вытяжке CH_3COONH_4 составляло в почве 1,5 мг/л, около ствола – 2,7; Fe соответственно 2,2 и 3,2; Mn – 4,8 и 8,6 мг/л. В зависимости от типа деревьев кислотность подкронных вод понижается на 0,2-0,6 единиц pH. Миграция воды вниз по профилю усиливается при наличии основной массы деятельных корней на определенной глубине. Это касается и древесных культур. С одной стороны, основная масса корней, развитая на определенной глубине, усиливает нисходящий ток воды. С другой стороны, при протекании дернового процесса почвообразования корневая система растений осуществляет массоперенос ионов кальция, магния, калия и других из нижних горизонтов в верхний горизонт, увеличивая содержание подвижных форм, в связи с интенсификацией биохимического выветривания (Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2018).

3. Подкисление почв обусловлено и потреблением растениями катионов Ca, Mg, Fe, Mn, Na, как в виде свободных ионов, так и в виде комплексов, в сочетании с анионами, что отмечается при отрицательном балансе по этим катионам в почве при выращивании сельскохозяйственных культур.

Растения потребляют катионы из почвы в обмен на H^+, что приводит к подкислению прикорневой зоны. Это часто идентифицируется в виде белесого налета на корнях ели, сосны. Однако дуб поглощает больше Ca, чем ель, но подкисления почв вблизи его корней не отмечается.

С нашей точки зрения, такое явление обусловлено одновременным поглощением растениями и катионов, и анионов, а также поступлением в корни комплексных соединений.

Состав растительных ассоциаций, под которыми развиваются подзолистые почвы, отличаются в сезонной динамике. Весной в напочвенном покрове преобладают одни травянистые растения, летом и осенью – другие, имеющие иной биохимический состав и pH опада после его разложения. При этом важное значение для формирования кислотно-основного состояния почв

имеет не только pH растворов, но и содержание в них ионов H^+ в мг-экв/л. Так, в ельнике-кисличнике и ельнике травяном pH аккумулятивного горизонта был соответственно 4,8 и 4,6, а кислотность – 1,4 и 2,4 мг-экв/л. По данным автора, содержание Ca + Mg + K в мг-экв на 100 г сухого вещества опада составляла в луговой разнотравной степи 142, а в ельнике-зеленомошнике – 23. В папоротнике орляк такое содержание составляло 67, в сфагнуме 44, в лишайниках кустистых – 11, в лесном широкотравье – 151.

Разные растения избирательно поглощают Ca, что сказывается на кислотно-основном равновесии в прикорневой зоне. Так, по полученным нами данным, соотношение Ca/Fe в питательном растворе после выращивания на нем проростков риса сорта «Лиман» составляло 72,6, а после выращивания сорняка клубнекамыш – 720 (Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2018).

Отношение поглощения Cu/Pb при выращивании проростков липы было 2,5, а при выращивании проростков рябины – 1,2. Соотношение Ca/Fe в равновесном питательном растворе при выращивании на нем кресс-салата составило 125, а при выращивании проростков горчицы – 2.

Поглощаемые из почвы корневыми системами растений катионы могут находиться как в виде свободных ионов, так и в виде комплексов, заряженных положительно и отрицательно. Это влияет и на кислотно-основное равновесие в системе почва-растение. Результаты наших исследований показывают, что в прикорневой зоне растений, по сравнению с остальной массой почвы, в слабоокультуренной дерново-подзолистой почве концентрация катионов была меньше на 22 мг/кг, анионов – на 16 мг/кг, но в хорошо окультуренной почве соответственно на 7 и 16 мг/кг.

В прикорневой зоне кислых почв, по сравнению с остальной массой почвы, больше отношение pCa/pK соответственно 1,1 и 0,7; меньше не связанных в комплексы соединений Ca, Mg, Fe. CaL^{n+}/CaL^{n-} составляло соответственно 0,04 и 5,5; MgL^{n+}/MgL^{n-} - 0,01 и 0,20; FeL^{n+} и FeL^{n-} соответственно 0,5 и 0,9.

Для почв, находящихся под 25-летними сосновыми насаждениями, снижение pH отмечалось на 0,3-0,8 единиц, содержание обменных Ca и Mg – на 20-60%. Изменение pH почв при их сельскохозяйственном использовании тесно связано с балансом Ca, Mg, K в системе почва-растение. Так, по полученным нами данным, отчуждение с поля и поступление в дерново-подзолистую слабоокультуренную почву Ca (кг/га) составляло под травами 2-го года использования соответственно 48,1±2,6 и 54,9±3,3; под картофелем – 3,5±0,4 и 21,6±2,7; под посевами викоовсяной смеси соответственно 21,0±8,1 и 8,8±6,7 (Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2018).

4. Подкисление почв обусловлено выпадением кислых атмосферных осадков с pH до 4,0 и пропорционально pH осадков, количеству H^+ в осадках, интенсивности осадков.

В зонах, где наблюдается выпадение кислотных дождей, на почве увеличивается содержание катионов водорода на 4-6 кмоль H^+ на 1 га и может превосходить скорость освобождения Ca, Mg, K при выветривании минералов в десятки раз, составляя до 30 к-экв $га^{-1}$ в год. При этом разные культуры обладают и неодинаковой устойчивостью к подкислению почв. Лиственница выдерживает pH в пределах 4,0-5,5; береза – 4,0-7,2; сосна – 3,0-7,5; ель – 3,5-7,0.

5. Развитие подзолообразовательного процесса чаще пропорционально и интенсивности временного анаэробиозиса, и чередованию увлажнения и иссушения почв в течение года. При этом переход железа, марганца и ряда других ионов из окисленного в восстановленное состояние сопровождается изменением их размера, расшатыванием кристаллической решетки минералов и более быстрым их разрушением.

При промывном типе водного режима избыточное увлажнение приводит к увеличению в почвенном растворе подвижных Ca, Mg, Fe, A1, Mn, а затем их вымыванию и подкислению элювиального слоя. При непромывном типе водного режима анаэробиозис и избыточная влажность сопровождается подщелачиванием почв. Так, по полученным нами данным, избыточная

влажность при непромывном типе водного режима приводила в почвах Лесной опытной дачи МСХА к нейтрализации pH с 5,3 до 5,5, уменьшению Eh от 320 до -5 мВ, увеличению содержания водорастворимых Fe от 2,9±1,5 до 14,1±1,7 мг/л, Mn – от 4,2±0,6 до 6,9±0,8 мг/л (Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2018).

Выводы

Влияние растительного покрова на развитие подзолообразования и подкисления почв обусловлено массой опада, его биохимическим составом, pH, микробиологической активностью почв, преобладанием промывного или непромывного типов водного режима, временным или постоянным оглеением почв.

Глава 6 ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ

6.1 Окислительно-восстановительная буферная емкость почв

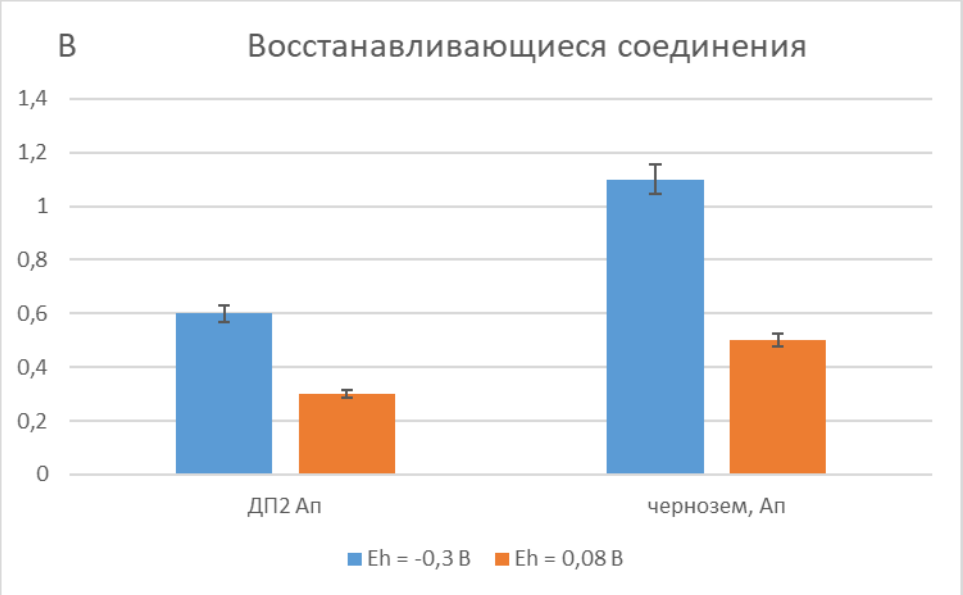
Окислительно-восстановительное состояние открытой термодинамической системы, каковой является почва, характеризуется концентрацией и соотношением окисленных и восстановленных форм химических соединений, которые в свою очередь могут выступать как доноры или акцепторы протонов и электронов (Паничкин Л.М., 1991; Чиркова Т.В., 1988; Кириенко Т.Н., 1985; Li C.Q.,2001; Garcia A.C., 2012).

Окислительно-восстановительная буферная емкость почв определяется титрованием почв окислителями и восстановителями, методом потенциостатической кулонометрии при окислении и восстановлении почв при постоянной силе тока с использованием амперометра.

Наиболее важную информацию дает определение ОВ буферной емкости почв в свежих образцах почв (Савич В.И., Смарыгин С.Н., Гукалов В.В. 2019; Савич В.И., Гукалов В.В., Никиточкин Д.Н., 2016; Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2017).

На рис. 11 представлены данные по окислительно-восстановительной емкости почв, определенной методом потенциостатической кулонометрии.

Видно, что «по сравнению с дерново-подзолистой почвой, в черноземе больше окисляющихся и восстанавливающихся веществ» (Савич В.И., 2006). Большая окислительно-восстановительная (ОВ) емкость чернозема, по сравнению с дерново-подзолистой почвой, установлена методом потенциостатической кулонометрии и в фоновом электролите 1н H_2SO_4 (Eh = -160 мВ). Она составляла для Ап дерново-подзолистой почвы 52 мг-экв/кг почв, для Ап чернозема – 228 мг-экв/кг почв (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021). ОВ «емкость почв определена методом потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты (фоновый электролит KCl)» (Савич В.И., 2006).



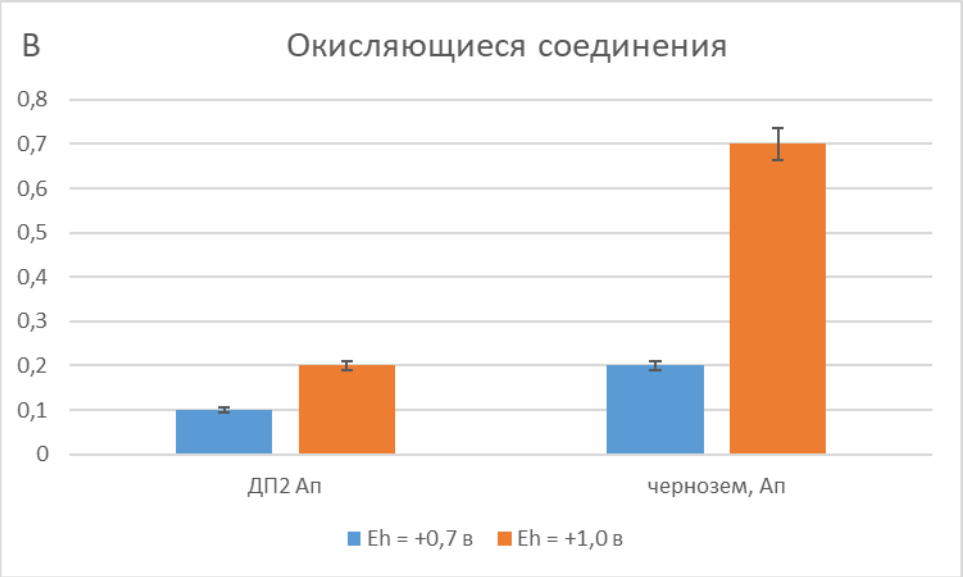


Рисунок 11 - ОВ емкость дерново-подзолистой почвы и чернозема

При титровании почв окислителями и восстановителями с разной величиной Eh определяются трудно- и легкоокисляемые, трудно- и легко-восстанавливаемые компоненты почв. Результаты представлены на рис. 12.

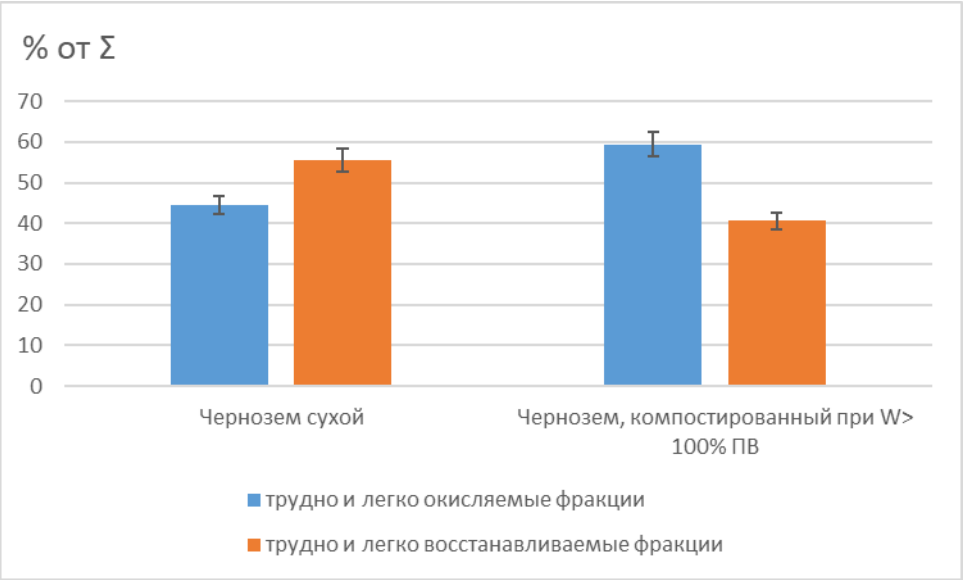


Рисунок 12 - Содержание трудно и легко окисляемых и восстанавливаемых соединений в черноземе (в % от Σ)

При компостировании почв в условиях избыточной влажности увеличивается концентрация трудно- и легко- окисляемых веществ и уменьшается количество трудно и легко восстанавливаемых (Савич В.И.,

Смарыгин С.Н., Гукалов В.В., 2019). Количество окисляемых и восстанавливаемых веществ в почвах определяется температурой и концентрацией титранта. Это иллюстрируют данные рисунка 13.

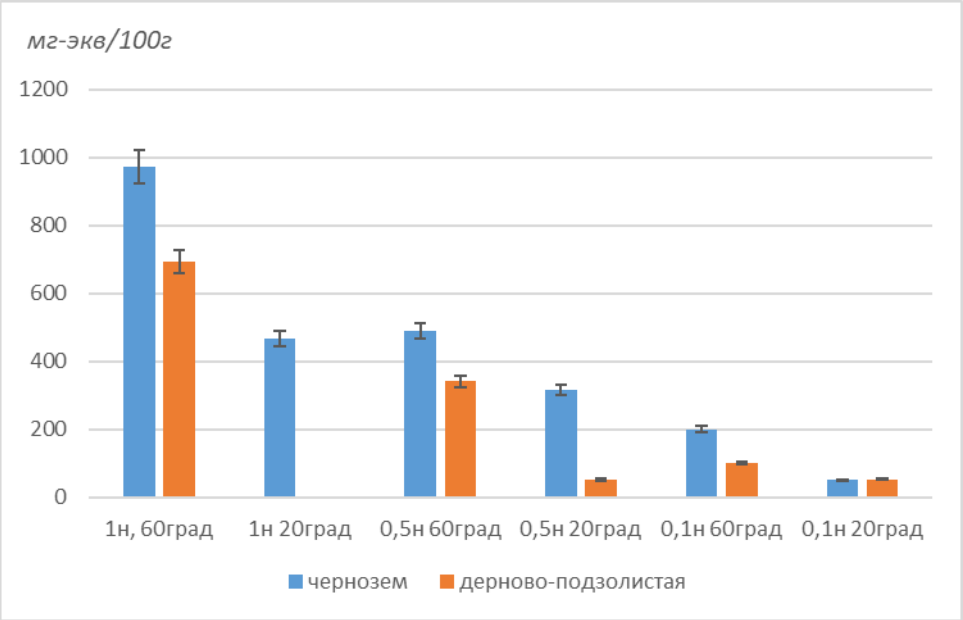


Рисунок 13 - Количество окисляемых $KMnO_4$ соединений в черноземе и дерново-подзолистой почве, мг-экв/100г

Представленные результаты подтверждают возрастание окисления окисления компонентов почв при увеличении температуры в сфере реакции и концентрации титранта. График окислительно-восстановительной буферной ёмкости чернозёмов в зависимости от pH продемонстрированы ранее.

Выводы

1. Предлагается оценка буферной емкости почв в окислительно-восстановительном интервале методом потенциостатической кулонометрии и титрования почв окислителями и восстановителями. Показана большая ОВ емкость в окислительном и в восстановительном интервале у черноземов, по сравнению с дерново-подзолистыми почвами.

2. Окислительно-восстановительная емкость почв зависит от температуры и концентрации титранта. При титровании почв $KMnO_4$ она выше при 60^0, чем при 20^0, выше при титровании 1н $KMnO_4$, по сравнению с 0,1н.

3. Буферная емкость почв к окислению и восстановлению изменяется при компостировании почв в условиях избыточного увлажнения. В черноземе концентрация трудно и легко окисляемых веществ возрастала, трудно и легко восстанавливаемых – уменьшалась.

6.2 Кинетика окислительно-восстановительных реакций в почвах

Скорость реакций окисления и восстановления химических соединений и ионов в почвах (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021) в значительной степени определяет агроэкологическое состояние почв. Она оценивается уравнениями внешнедиффузионной, внутридиффузионной и химической кинетики разных порядков. Химическая кинетика процессов окисления и восстановления влияет на определяемую окислительно-восстановительную емкость почв (Савич В.И., Смарыгин С.Н., Гукалов В.В. Интегральная оценка ОВ состояния в системе почва-растение, Изв. ТСХА, 2019, №4, с. 19-31). Это иллюстрируется данными следующей таблицы 26.

Таблица 26 - Изменение Eh при добавлении к почве окислителей и восстановителей, мВ по ХСЭ

Почва	Время реакции	$KMnO_4$	$SnCl_2$	$Na_2S_2O_3$
чернозем	15 минут	667,7	207,3	162,8
	1 сутки	486,9	330,1	103,1
дерново-подзолистая	15 минут	555,6	283,3	143,7
	1 сутки	445,3	298,0	103,7

*) Eh исходного образца чернозема 143,8 мВ (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021), дерново-подзолистой почвы – 145,3 мВ по ХСЭ

Из результатов таблицы 26 следует, что добавление к влажным почвам в полевых условиях окислителей и восстановителей существенно изменило Eh почв (Савич В.И., Смарыгин С.Н., Гукалов В.В., 2019). При увеличении времени взаимодействия величина Eh равновесных суспензий существенно изменилась (при добавлении $KMnO_4$ – уменьшилась, при добавлении к почве восстановителей $SnCl_2$ – увеличилась, при добавлении к почве $Na_2S_2O_3$ – уменьшилась).

Величина показателей кинетики окислительно-восстановительных процессов является характерной для отдельных почв. Эта величина отличается для сухих и влажных образцов. Это иллюстрируется данными рис. 14, где представлены данные при влажности сухого образца ≈ 40%; и времени опыта t = 15 мин. и t = 1 сутки.

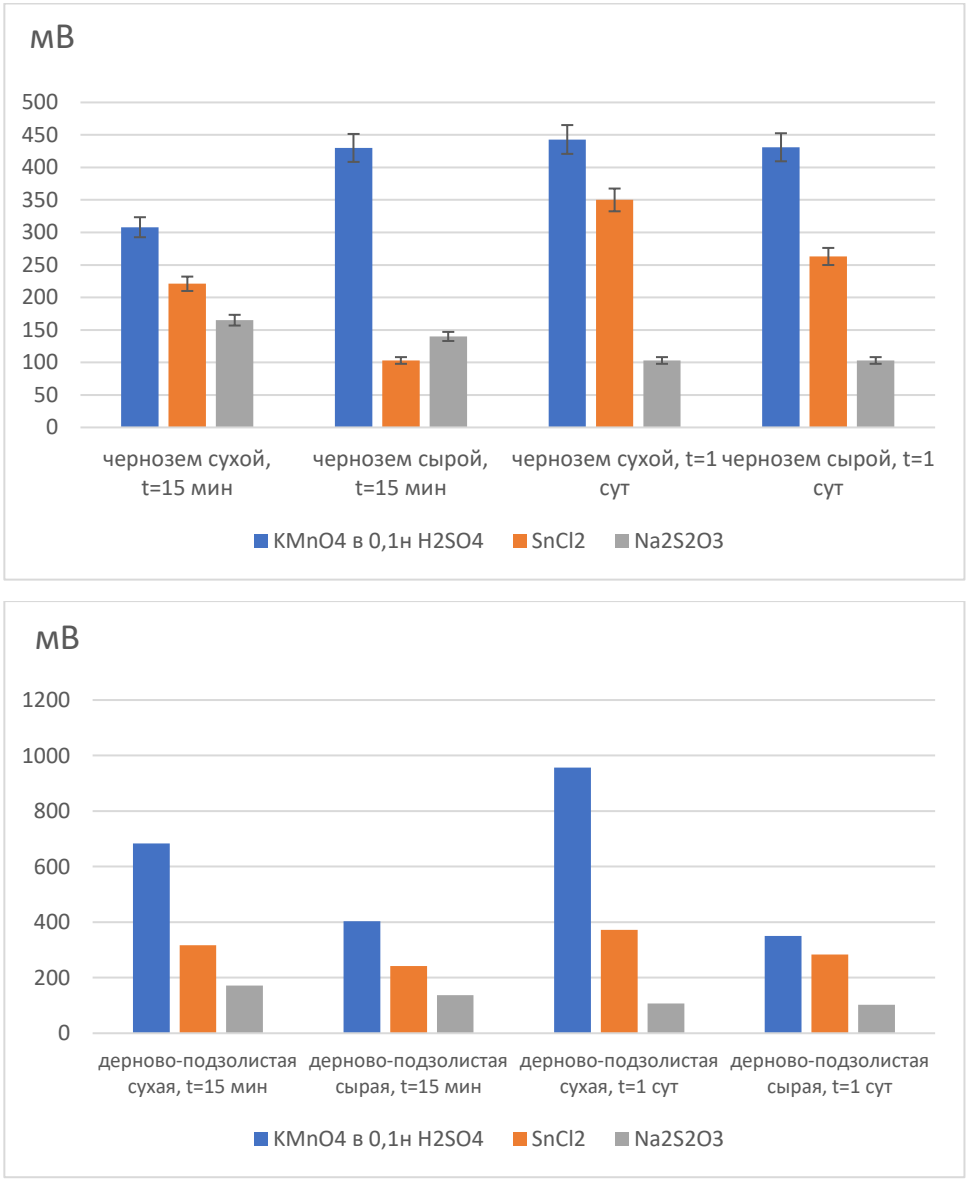


Рисунок 14 - Кинетика окисления и восстановления сухих и избыточно влажных образцов чернозема и дерново-подзолистой почвы

Как видно из представленных данных, скорость окисления и восстановления отличается в черноземах и дерново-подзолистых почвах,

также отмечается различие в сухих и компостированных при избыточной влажности почвах при окислении и при восстановлении. Результаты исследований позволяют оценить скорость окислительных и восстановительных процессов в виде (k = Δ мВ/час). Так для чернозема сухого при добавлении $KMnO_4$ в 0,1н H_2SO_4 k = +5,6; для чернозема сырого k = -0,2; для дерново-подзолистой сухой почвы k = +11,5; для дерново-подзолистой сырой почвы k = -2,2. При добавлении $SnCl_2$ скорость окислительных и восстановительных процессов для чернозема сухого k = +5,4; для чернозема сырого k = +6,7; для дерново-подзолистой сухой почвы k = +2,3; для дерново-подзолистой сырой почвы k = +1,7. При добавлении к почве $Na_2S_2O_3$ скорость окислительных и восстановительных процессов для чернозема сухого k = -2,6; для чернозема сырого k = -1,5; для дерново-подзолистой сухой почвы k = -2,7; для дерново-подзолистой сырой почвы k = -1,4.

Таким образом, при добавлении к почве $Na_2S_2O_3$ скорости восстановления у чернозема и дерново-подзолистой почвы близки, для почв избыточного увлажнения скорости ниже, т.к. почвы уже частично восстановлены. При добавлении к почве $SnCl_2$ в почве произошли процессы восстановления ее компонентов. Однако через сутки произошло некоторое подкисление почв. Очевидно, это связано с медленным восстановлением отдельных соединений. Окисление почв $KMnO_4$ в 0,1н H_2SO_4, очевидно, связано с одновременным влиянием на Eh реакции среды.

Во всех случаях в черноземе восстановление идет медленнее, чем в дерново-подзолистой почве (плюсовые значения ΔEh при взаимодействии почв с $SnCl_2$ выше, а отрицательные значения ΔEh при взаимодействии почв с $Na_2S_2O_3$ близки.

В избыточно увлажненных почвах восстановление (при добавлении $Na_2S_2O_3$ идет медленнее, чем в сухих, в связи с проявлением восстановительных процессов при затоплении почв. Окисление сухих почв происходит быстрее в дерново-подзолистых почвах, по сравнению с

черноземом. В сырых образцах, по сравнению сухими оно происходило медленнее.

Выводы

1. Скорость реакций окисления и восстановления почв является одним из параметров оценки окислительно-восстановительного состояния.

2. При добавлении к сухим образцам и к почвам, компостированным при избыточной влажности химических веществ окислительного и восстановительного характера, например, $KMnO_4$, $SnCl_2$, $Na_2S_2O_3$ установлено более медленное восстановление в черноземе, по сравнению с дерново-подзолистой почвой.

3. В избыточно увлажненных почвах восстановление $-\Delta Eh/\Delta t$ шло медленнее, чем в сухих почвах.

4. По сравнению с контролем внесение в почву $KMnO_4$ во всех случаях привело к повышению Eh, внесение $Na_2S_2O_3$ при взаимодействии 1 сутки - к понижению, внесение $SnCl_2$ – к повышению (очевидно, в связи с подкислением среды).

6.3 Окислительно-восстановительные процессы в почвах

6.3.1 Гистерезис окислительно-восстановительного состояния почв и параметров почв, с ним взаимосвязанных

Гистерезис характеризует запаздывание следствия от воздействия внешнего фактора. Его наличие установлено в явлениях сорбции ионов, при изучении водных свойств почв, при изменении в процессах сорбции и десорбции ионов почв, в физико-химических свойствах почв (Панов Н.П., Савич В.И., Габбасова И.М., 1979).

Наличие этого явления отмечается при увлажнении, в условиях засухи почв, в сезонной динамике изменения показателей свойств почв, в тренде изменения свойств почв по годам и при развитии почвообразовательных процессов. При этом изменение окислительно-восстановительного

потенцияла запаздывает за изменением влажности и температуры, а изменение содержания водорастворимых форм биофильных элементов запаздывает за изменением Eh (Габбасова И.М., Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Как установлено ранее, весь цикл изменения почв при развитии почвообразовательных процессов состоит из повторяющихся петель гистерезиса по годам и в сезонной динамике. При этом степень разомкнутости петель соответствует необратимым изменениям свойств почв и степени неравновесности состояния почв при влиянии на них факторов почвообразования (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

Гистерезис окислительно-восстановительного состояния почв проявляется при смене условий увлажнения почв. Так, по данным, полученным совместно с Габбасовой И.М., величина гистерезиса в черноземе и в дерново-подзолистой почве при смене анаэробных и аэробных условий была выше в черноземе по Eh, pH, содержанию FeO, Fe_2O_3, NH_4 (Габбасова И.М., Гукалов В.В., Савич В.И., Гарипов Т.Т., 2019). Полученные данные приведены на рис. 15.

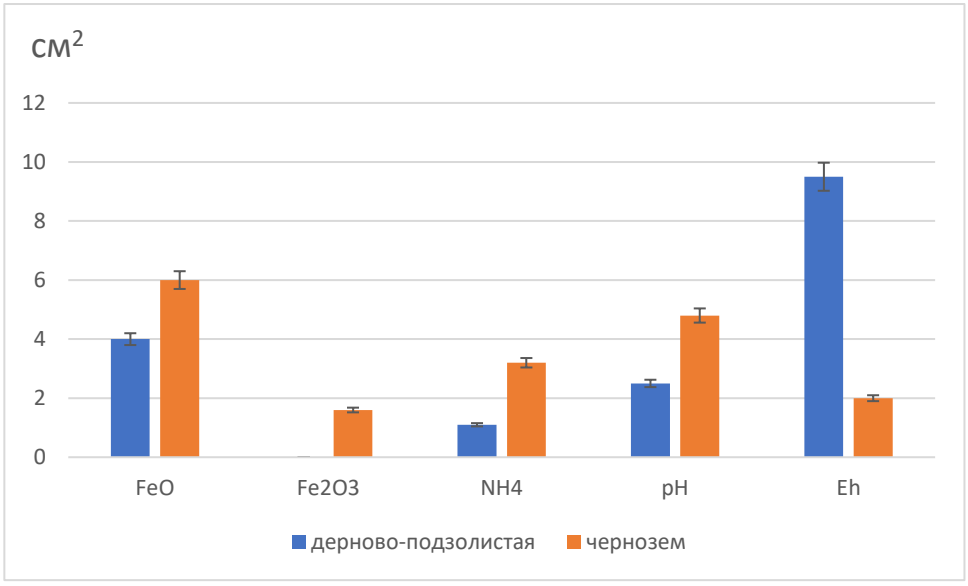


Рисунок 15 - Величина гистерезиса почв по Eh, pH и содержанию подвижных форм железа и азота при смене аэробных и анаэробных условий, см²

Величина гистерезиса оценивалась и по условному показателю, характеризующему варьирование свойств почв в сезонной динамике за 2 года: X = (max – min)/min и по степени разомкнутости петли гистерезиса в стандартном масштабе.

Увеличение степени разомкнутости петли гистерезиса характеризует уровень нестационарности состояния почв (Савич В.И., 2006). При оценке состояния петель гистерезиса за ряд лет степень их разомкнутости является индикатором необратимых изменений свойств почв и интенсивности развития трансформации почвенного вещества. При изменеии этих параметров меняется как степень нестационарности состояния почв, так и величина разомкнутости петель гистерезиса (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016).

Как правило, пахотные почвы находятся в меньшей степени равновесия с окружающей средой, по сравнению с целинными. Это определяет большее варьирование показателей в пахотных почвах, по сравнению с целинными в сезонной динамике и большую площадь гистерезиса. Это подтверждают следующие данные. Например, площадь гистерезиса Eh в пахотных и целинных дерново-подзолистых почвах составляет: лес горизонт A_1 6,0 $см^2$; лес горизонт В 2,0 $см^2$; пашня Ап 7,5 $см^2$; пашня В 4,0 $см^2$. При этом разность $Eh_1 – Eh_2$ на осень 1-го и 2-го годов (мВ) составляет: лес горизонт A_1 35 мВ; лес горизонт В 40 мВ; пашня Ап 30 мВ; пашня В 100 мВ.

По полученным нами данным (таблица 27), оценку степени проявления гистерезиса в почвах при изменении влажности и температуры перспективно проводить и по коэффициентам корреляции при определении (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021) свойств почв в день изменения W и t^0 и через 1 неделю.

Как видно из представленных данных, изменением Eh запаздывает от изменения влажности и температуры, а содержание F^{2+} запаздывает от

изменения Eh. Это коррелирует с результатами предыдущих исследований (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016).

Таблица 27 - Коэффициенты корреляции изменения Eh, W, t^0, содержания водорастворимых соединений Fe^{2+} без запаздывания (r_1) и с запаздыванием на 5-10 дней (r_2)

Почва	**Зависимость**	**r_1**	**r_2**
дерново-подзолистая, A_2	Eh = f(W)	-0,39	-0,43
	Eh = f(t^0)	0,37	0,52
A_1	Fe^{2+} = f(Eh)	-0,35	-0,48
чернозем, Ап	Eh = f(W)	0,02	-0,04
B	- “ -	-0,34	-0,71

Очевидно, гистерезис изменения Eh, различных показателей почв, которые связаны с их окислительно-восстановительным состоянием, обусловлен как кинетикой процессов (внешнедиффузионной, внутридиффузионной и химической разных порядков), так и статическими факторами – конфигурацией сорбционных мест по размеру и плотности заряда и т.д.

Выводы

1. Изменение окислительно-восстановительного потенциала в почвах запаздывает от изменения влажности и температуры почв.

2. Изменение свойств почв, взаимосвязанных с Eh, запаздывает во времени от изменения Eh.

3. Изменение свойств почв от изменения влажности и температуры характеризуется гистерезисом водного режима, физико-химических и агрохимических свойств почв.

4. Степень разомкнутости петель гистерезиса изменения свойств почв от влажности и температуры в сезонной динамике и по годам характеризует степень неравновесности состояния почв при действии на них сочетания факторов почвообразования (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019). Этот показатель целесообразно учитывать при прогнозе изменения свойств почв в

процессе эволюции и при антропогенном воздействии, при корректировке систем удобрений.

6.3.2 Динамика изменения окислительно-восстановительного состояния почв при действии разных факторов

Термодинамика и кинетика реакций окисления и восстановления в почвах зависят от влажности почв, коэффициента диффузии в почву O_2, концентрации в почвенном воздухе диоксида углерода, сероводорода, диоксида серы, оксидов азота, метана и ряда других восстановленных газообразных соединений (Егоров Д.Н., 2008). Поэтому Eh почв изменяется в зависимости от метеорологических условий, влажности и температуры, давления.

Величины $\Delta Eh/\Delta t$; $\Delta Eh/\Delta W$; $\Delta Eh/\Delta t^0$ характеризуются окислительно-восстановительной буферностью почв. Эти показатели являются характерными для отдельных почв и существенно изменяются по горизонтам, в катене, в структуре почвенного покрова на отдельных элементах микрорельефа (Белопухов С.Л., Савич В.И., Гукалов В.В., 2017, Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019).

Избыточное увлажнение почв приводит к уменьшению величины Eh, однако эта зависимость отличается как для разных почв, так и для разных горизонтов. Это иллюстрируют данные таблицы 28.

Таблица 28 - Изменение ОВП по профилю чернозема при компостировании в условиях оптимальной и избыточной влажности

Горизонт	**Величина Eh в мв по срокам определения (дни)**						
	1	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**	**40**
Оптимальное увлажнение (60% ПВ)							
Ап	658	676	610	615	620	621	626
A_1	656	630	625	625	615	622	628
A_1B	651	646	615	605	617	612	614
Избыточное увлажнение							
Ап	630	611	560	541	512	500	498
A_1	643	585	562	535	511	502	487
A_1B	678	587	545	520	515	533	540

Из результатов таблицы 28 видно, что влажность влияет на величину ОВ буферности и должна учитываться при разработке методики определения так же, как время компостирования и температура.

Величина ΔEh за период компостирования 40 дней составила при оптимальном и избыточном увлажнении соответственно для Ап – 32 мВ и -132 мв, для A_1 – 28 и -156 мВ, для A_1B – 37 и -138 мВ.

Падение окислительно-восстановительного потенциала почв при их затоплении определяется физико-химическими свойствами почв, их микробиологической активностью и температурой. Так, по данным, полученным нами совместно с Подволоцкой Г.Б., при температуре 18^0 падение Eh при затоплении происходит быстрее, чем при температуре 2^0 (Подволоцкая Г.Б., 2019). Результаты исследований представлены в таблице 29.

Таблица 29 - Динамика ОВП почв при различной влажности и температуре (Eh мВ по ХСЭ, Гукалов В.В., 2021)

Почва	**Увлажнение**	**Измерение на 14-й день**		**На 34-й день**		**На 46-й день**	
		Температура					
		18^0	**2^0**	**18^0**	**2^0**	**18^0**	**2^0**
	оптимальное						
1		651	638	691	496	556	466
2		628	558	-	576	546	401
	избыточное						
1		43	411	-124	213	-169	-9
2		11	256	-109	141	-209	118

*) 1 – дерново-подзолистая почва, 2 - чернозем

Результаты таблицы 29 показывают, что при компостировании при 18^0 и избыточном увлажнении происходит более быстрое развитие восстановительных процессов (значение Eh более низкое, чем при 2^0). Процессы анаэробиозиса усиливаются с увеличением продолжительности компостирования почв. Скорость развития анаэробиозиса отличается для чернозема и дерново-подзолистой почвы, зависит от продолжительности компостирования.

Содержание подвижного железа при избыточном увлажнении при высокой температуре увеличивалось значительно быстрее, чем при пониженной температуре. Очевидно, что динамика изменения показателя Eh и величины параметров, от которых этот показатель зависит, может быть зафиксирована не только при избыточном увлажнении почв, но и при последующем их высушивании, что иллюстрируют данные таблицы 30.

Таблица 30 - Изменение Eh почв при избыточном увлажнении и высушивании (мв, Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019)

Почва	**Eh мв по ХСЭ (исход.) ***	**ΔEh мв по ХСЭ**			
		избыточное увлажнение		**высушивание**	
		10	**45**	**16**	**36**
дерново-подзолистая чернозем	499 719	519/(+20) 285/371 -	729/(+230) 623/95 -	391/-161 - 586/681	726/+496 - 648/743

*) при 60% ПВ в течение 5 дней; **) продолжительность компостирования, дней; ***) в числителе – ΔEh; в знаменателе – значение Eh в указанный срок определения

Полученные результаты свидетельствуют, что скорость изменения окислительно-восстановительного потенциала при увеличении степени увлажнения почв, особенно в случае их затопления, будет отчаться для разных типов почв. Поэтому константа скорости изменения Eh может служить характеристикой окислительно-восстановительного состояния почв, а соответственно, регулирование такого показателя обеспечит оптимизацию качества почвы. Процессы восстановления идут с более высокими скоростями в черноземе по сравнению с дерново-подзолистой почвой (Савич В.И., 2006).

Также необходимо отметить, что реакции восстановления проходят быстрее в более окультуренных дерново-подзолистых почвах, по сравнению с менее окультуренными почвами. Например, проведенные опыты показали, что при затоплении в течение 60 дней дерново-подзолистых слабоокультуренных почв уменьшение ΔEh составляло -3,3 мВ, а в хорошо окультуренных (Седых В.А., 2013) -5,6 мВ. При этом величина Eh опустилась в слабоокультуренной до 127 мВ. Содержание водорастворимого марганца в почвах через 60 дней

компостирования в условиях избытка влаги составило в слабоокультуренной почве 12,5 мг/л, а в хорошо окультуренной – в 2 раза выше (Седых В.А., 2013, Подволоцкая Г.Б., 2019).

Закономерное изменение Eh и свойств почв, с ним взаимосвязанных, отмечается и в сезонной динамике изменения этих показателей. Изменения в сезонной динамике Eh и rH_2 коррелируют с изменением содержания NO_3 и NH_4, Mn^{2+} и соотношения Fe_2O_3/FeO. Это иллюстрируют данные таблицы 31.

Как видно из представленных данных, с уменьшением влажности почв с апреля по май Eh и rH_2 увеличиваются. На площадке 1 дерново-подзолистой почвы это приводит к увеличению отношения Fe_2O_3/FeO. Однако на площадке 3 дерново-подзолистой глеевой почвы изменения незначительные. Увеличение Eh и rH_2 с 29 апреля по 28 мая не привело к увеличению отношения NO_3/NH_4.

Таблица 31 - Взаимосвязь Eh, rH_2 и содержания окисленных и восстановленных соединений азота, железа на дерново-подзолистых почвах в сезонной динамике на стационарных площадках РГАУ-МСХА, Eh мв по ХСЭ, N, м $л^{-1}$, Fe, мг $100г^{-1}$

Показатель	Площадка 1		Площадка 3	
	29.IV	**23.V**	**29.IV**	**23.V**
Eh	659	744	193	221
rH_2	32,6	36,8	19,4	20,2
$N\text{-}NO_3/N\text{-}NH_4$	4,0	2,2	0,7	0,2
Fe_2O_3/FeO	2,8	3,8	0,04	0,02

С нашей точки зрения, рассматриваемые процессы необходимо учитывать при агроэкологической оценке почв.

В предыдущих исследованиях (Савич В.И., 2017) приводятся следующая градация величин буферности почв $(\Delta Eh \cdot 100):(\Delta t \cdot E_{ИСХ})$: до 2,5% - очень большая буферность; 2,5-5,0 – большая; 5-10% - средняя; 10-15% - низкая и более 15% - очень низкая. Установлено влияние буферности почв на скорость формирования неблагоприятного окислительно-восстановительного

потенциала (ОВП) в условиях затопления. В почвах с низкой буферностью ОВП снижался до значений менее 200 мВ (неблагоприятных для роста сельскохозяйственных культур) уже через 5 дней после затопления. В почвах с высокой буферностью аналогичный уровень ОВП фиксировался лишь по истечении более чем 20 дней.

Выявлена зависимость агроэкологической значимости ранневесеннего анаэробиозиса от его продолжительности:

- до 5 дней — благоприятное влияние на развитие растений;
- 5–10 дней — неблагоприятное влияние;
- более 10 дней — особенно неблагоприятное влияние (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016).

Выводы

1. Для генетической и агроэкологической оценки почв большое значение имеет буферность почв в окислительно-восстановительном интервале - изменение Eh на единицу изменения влажности и температуры в единицу времени.

2. Окислительно-восстановительная буферность почв коррелирует с изменением содержания водорастворимых форм азота, железа, марганца в почве.

3. Окислительно-восстановительная буферность почв зависит от сочетания их свойств, температуры, степени увлажнения, продолжительности переувлажнения и иссушения почв, отличается для разных типов почв и горизонтов.

4. В связи с проявлением эффектов запаздывания, величина Eh не всегда коррелирует с изменением степени окисленности соединений азота, железа.

5. Оценка окислительно-восстановительной буферности почв по показателям $\Delta Eh/\Delta W$, Δt^0, Δt и изменения при этом агрономически важных свойств почв необходима для корректировки составляющих систем

земледелия на почвах разной степени гидроморфности, в катене в сезонной динамике (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016).

6.3.3 Изменение окислительно-восстановительного состояния почв в прикорневой зоне растений

Под влиянием растений свойства почв изменяются. В первую очередь, это проявляется в прикорневой зоне растений. Это обусловлено как потреблением растениями элементов питания, так и выделением растениями химических соединений для увеличения подвижности биофильных элементов в прикорневой зоне. В значительной степени эти процессы обусловливают и изменение pH и Eh в прикорневой зоне (Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2017, Савич В.И., Сычев В.Г., Гукалов В.В., 2016). Однако для разных растений и при развитии их на отдельных типах почв характер таких изменений отличается. В меньшей степени он отличается и с возрастом растений.

Изменение pH, Eh и содержания подвижных и водорастворимых соединений биофильных элементов в прикорневой зоне культурных растений

По полученным ранее данным (Савич В.И., Сычев В.Г., Гукалов В.В., 2016, Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019), растения риса были более требовательны к Ca и хуже переносили избыток железа и марганца, чем развивающиеся рядом сорняки.

По полученным нами данным, в дерново-подзолистых почвах на полях с многолетними травами в прикорневой зоне, по сравнению с остальной массой почвы изменение pH составляло -0,2; pK +0,25; pCa +1,2; pMg +0,8; pNH_4 +0,1; Fe мг/л +0,8; Mn +0,1 (Подволоцкая Г.Б., 2019). То есть в прикорневой зоне растений произошло подкисление почв, содержание водорастворимых Fe, Mn увеличилось, а содержание водорастворимых Ca, Mg, K, NH_4 – уменьшилось.

Изменение содержания элементов в прикорневой зоне растений зависит от степени окультуривания почв. На слабоокультуренной дерново-подзолистой почве в прикорневой зоне клевера содержание положительно заряженных соединений кальция уменьшилось на 2,2 мг $100г^{-1}$, магния – на 0,2, а содержание железа увеличилось на 0,2 мг $100г^{-1}$. Содержание отрицательно заряженных соединений кальция уменьшилось на 1,6 мг $100г^{-1}$, магния – на 1,4, а железа увеличилось на 0,7 мг $100г^{-1}$.

В то же время, в хорошо окультуренной почве растения были лучше обеспечены кальцием и магнием и хуже – железом. Это привело к увеличению в прикорневой зоне содержания положительно заряженных соединений Ca на 4,5 мг/кг при постоянстве содержания магния и к уменьшению содержания железа на 3 мг/кг. В данном варианте отмечалось уменьшение в прикорневой зоне отрицательно заряженных соединений Ca на 11 мг/кг; Mg – на 7; Fe – на 0,3 мг/кг (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019).

Отличия различных показателей свойств почв (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021) в прикорневой зоне растений, по сравнению с остальной массой почвы, обусловлены отклонением этих показателей свойств почв от оптимума. Если биофильных элементов в почве недостаточно для растений, то их в прикорневой зоне будет меньше, чем в остальной массе почвы (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016). Это иллюстрируется данными рис. 16.

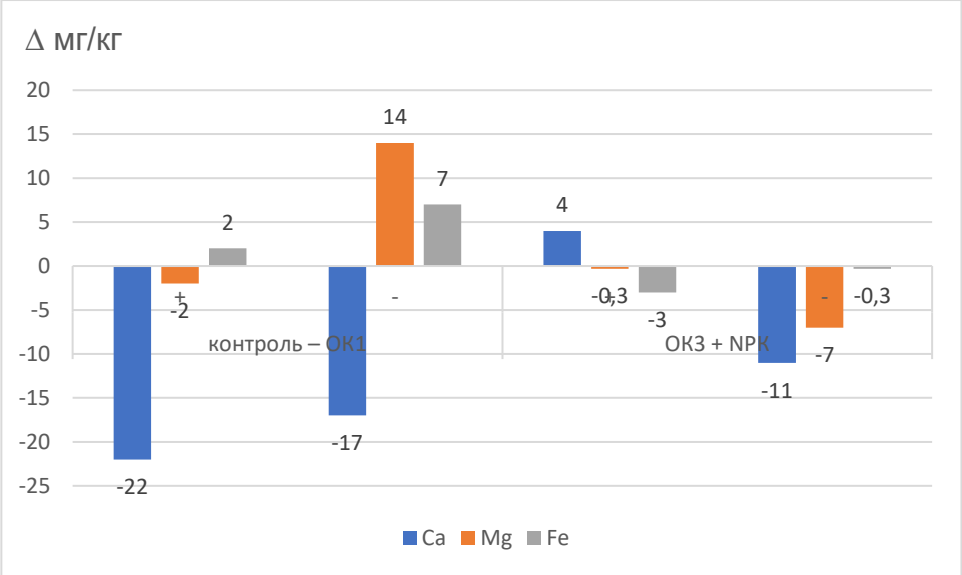


Рисунок 16 - Изменение содержания подвижных элементов в прикорневой зоне дерново-подзолистых почв в зависимости от степени окультуренности почв, Δ мг/кг

Из данных рисунка 16 видно, что в почве под разными сортами отличается не только состав почвенных растворов по концентрации кальция и магния (таблица 32), но и состав почвенных растворов под посадками хорошего и плохого состояния (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021).

Как видно из представленных данных, в слабоокультуренной почве растениям больше не хватает кальция, чем в хорошо окультуренной. При этом железа больше не хватает в хорошо окультуренной почве.

Содержание биофильных элементов в прикорневой зоне растений отличается и для разных сортов растений, для хорошо и плохо развитых растений. Это иллюстрируется данными следующей таблицы 32 (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021).

Таблица 32 - Изменение содержания катионов в почвенном растворе дерново-подзолистых почв под земляникой хорошего и плохого состояния, мг/л

Сорт	Состояние	Fe	Ca	Mg	Zn
Ранняя махериуха	плохое	0,14±0,01	10,8±1,3	5,4±0,6	0,04±0,01
	хорошее	0,4±0,3	11,6±1,7	5,1±0,6	0,06±0,02
Редконтлет	плохое	0,5±0,1	0,7±0,2	0,7±0,1	0,06±0,02

	хорошее	0,4±0,1	1,1±0,2	1,2±0,2	0,07±0,02

Необходимо отметить сортовую отзывчивость, например, разные сорта растений, в т.ч. и пшеницы требуют и неодинаковых свойств почв и при этом в разной степени изменяют pH почв в прикорневой зоне. Это проявляется в разной динамике роста и развития растений на разных фазах развития, но на ранних этапах это особенно заметно (таблица 33).

Таблица 33 - Влияние свойств обыкновенного чернозема на развитие биотестов и pH среды прикорневой зоны пшеницы

Сорта пшеницы	**Горизонт**	**Корни, см**	**Стебли, см**	**pH(H_2O)**
Баграт	Ап	9,9±0,9	9,2±0,4	7,2
	A_1B	7,9±0,5	8,1±0,6	7,3
	В	7,6±1,5	6,8±2,5	6,1
Алексеич	Ап	7,2±0,5	6,9±0,5	6,7
	A_1B	6,9±0,8	7,5±0,7	6,9
	В	10,7±0,7	7,6±0,3	7,1
Безостая-100	Ап	8,2±0.8	6,8±1,1	7,1
	A_1B	10,4±0,6	9,0±0,2	7,2
	В	10,6±0,6	8,6±0,2	7,0
Таня	Ап	8,6±0,1	6,8±0,9	7,1
	A_1B	10,8±1,9	8,1±0,9	5,9
	В	9,9±0,1	8,2±0,3	7,1
Гром	Ап	7,4±0,6	6,8±0,3	5,8
	A_1B	8,0±1,3	6,3±0,7	6,6
	В	7,9±0,4	7,1±0,1	7,0

Из результатов таблицы 33 видно, что семена разных сортов пшеницы неодинаково развиваются на отдельных горизонтах чернозема. На почве горизонта Ап лучше развивались семена пшеницы сорта «Баграт», динамика развития семян сорта «Гром» была менее интенсивной. При этом величина pH(H_2O) под семенами сорта «Баграт» была 7,2, а под семенами сорта «Гром» - 5,8. Такое различие может связано с тем, что при проращивании семян процессы гидролиза запасных веществ могут проходить по разным механизмам и в почвенный раствор могут выделяться разные химические соединения, которые регулируют кислотность в прикорневой зоне. Однако

свойства почв отдельных горизонтов были в неодинаковой степени благоприятны для развития семян отдельных сортов.

Изменение свойств почв в прикорневой зоне растений зависит от экологических требований растений. Так, в прикорневой зоне стрелолистки на дерново-глеевых почвах и в остальной массе почв значение pH составляло соответственно 5,6 и 5,2; Eh – 340 и 350; pCa – 3,6 и 3,6; pNO_3 – 4,4 и 4,8; pK – 6,4 и 5,2, т.е. эти растения в прикорневой зоне подщелачивали дерново-подзолистую оглеенную почву, имели меньшее содержание калия и большее NO_3.

В почве под таволгой, устойчивой к анаэробиозису, величина pH в прикорневой зоне изменялась от 5,9 до 6,4; pK – от 5,8 до 6,2; pCa – от 5,8 до 4,5; pNO_3 – от 4,8 до 5,9. При этом величина Eh в мв не изменялась и составляла в прикорневой зоне и в остальной массе почвы соответственно 291 и 296 мВ по ХСЭ.

В то же время, под тимофеевкой на оглеенной дерново-подзолистой почве в прикорневой зоне Eh уменьшалась с 245 до 180 мВ, значение pH изменялось с 7,4 до 7,5; pK – с 6,0 до 6,4; pNO_3 – с 4,5 до 4,6. Это значит, что в прикорневой зоне тимофеевки, по сравнению с остальной массой почвы, происходило восстановление, уменьшалось содержание водорастворимого калия, кальция, при некотором уменьшении NO_3.

Как видно из представленных данных, в прикорневой зоне ряда растений, приспособленных к анаэробиозису, в прикорневой зоне величина Eh ниже, чем в остальной части почвы (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019). При этом у этих растений отмечается ржавый налет на корнях, в связи с осаждением железа, наличие воздушных корней.

Различные группы растений предъявляют неодинаковые требования к свойствам почв. Поэтому тренд изменения свойств почв в их прикорневой зоне и величины изменений отличаются. Это иллюстрируют данные рис.17.

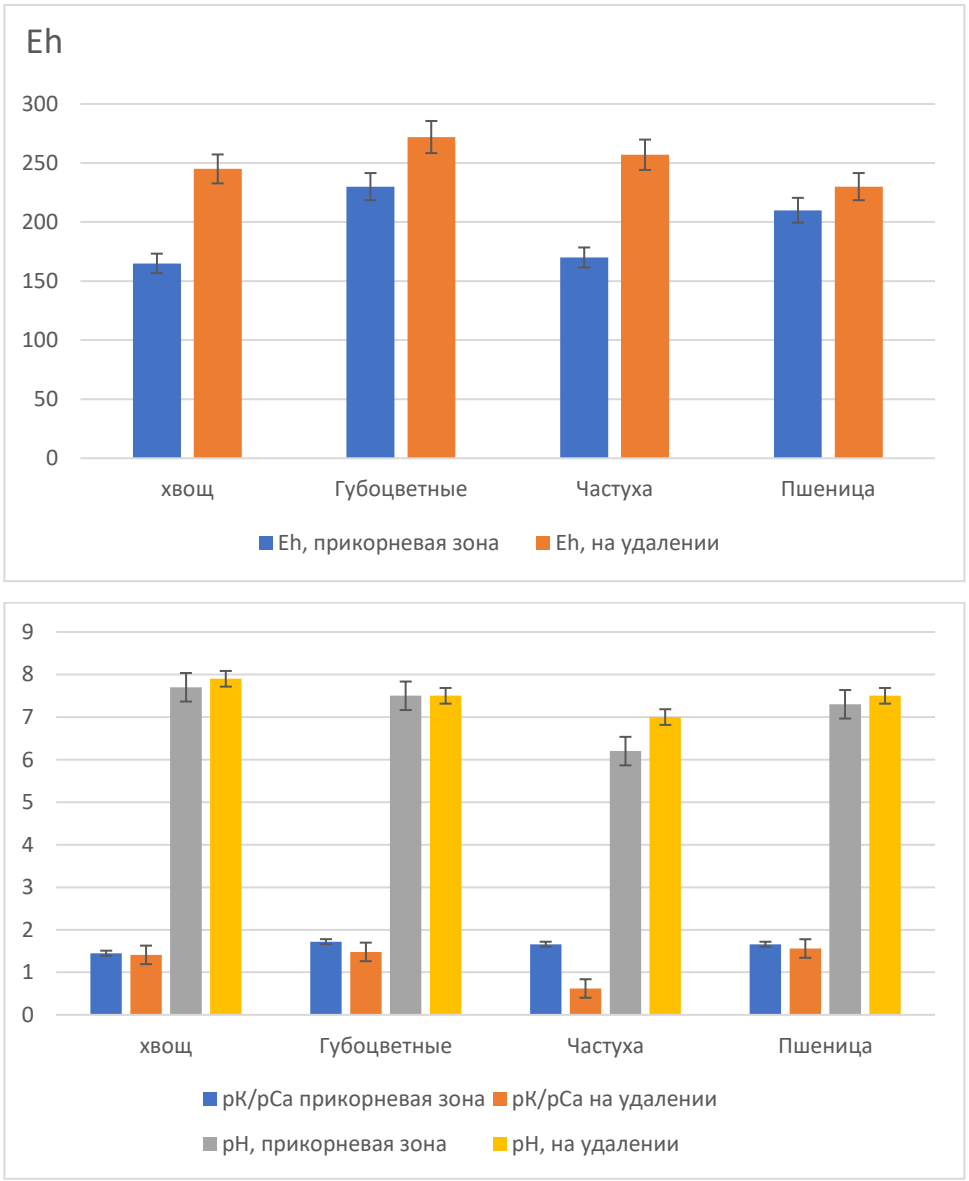


Рисунок 17 - Изменение pH, Eh, активности ионов в прикорневой зоне дерново-подзолистых оглеенных почв по сравнению с остальной массой почв в условиях избыточного увлажнения (в низине)

Как видно из данных рисунка 17, в остальной массе почвы, по сравнению с прикорневой зоной, выше Eh, pH, меньше отношение pK/pCa.

Выводы

1. В связи с ростом и развитием растений в прикорневой зоне по сравнению с остальной массой почвы изменяются показатели свойств почв, такие как: pH, Eh и концентрации биофильных элементов.

2. Такие изменения показателей почвы в прикорневой зоне растений по абсолютной величине могут быть выше или ниже, по сравнению с остальной массой почвы, и зависят от выращиваемой сельскохозяйственной культуры, сорта, отдельных типов почв, почвенных горизонтов и степени их гидроморфности (Савич В.И. и др., 2006; Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021).

3. Растения, которые хорошо адаптированы к переувлажнению, отличаются по изменению свойств почв в прикорневой зоне оглеенных почв от растений, которые произрастали на почвах оптимального увлажнения в естественных условиях.

6.3.4 Изменение подвижности биофильных элементов и токсикантов в почвах в зависимости от Eh среды

Подвижность, а следовательно, и эффективность применения биофильных химических элементов, различных органических веществ из состава пестицидов и агрохимикатов, токсикантов зависит от окислительно-восстановительного состояния почв. Процессы трансформации веществ и их массоперенос может происходить через ряд последовательных реакций, каждая из которых будет обладать своими кинстантами скоростей (Zhang, 1996, Писарева 2017, Савич, 2019).

Оглеение почв сопровождается избытком влаги и недостатком кислорода. Как уже отмечалось, при промывном типе водного режима почва подкисляется, при непромывном – подщелачивается. При этом происходит снижение Eh в мв, уменьшение отношения водорастворимых NO_3/NH_4; Fe^{3+}/Fe^{2+}; увеличению отношения Fe/Mn и чаще уменьшение отношения углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот Сгк:Сфк, увеличение доли низкомолекулярных органических кислот. Это иллюстрируют полученные нами данные для 4 стационарных площадок дерново-подзолистых среднесуглинистых почв хозяйства «Михайловское».

В таблице 34 представлена динамика окислительно-восстановительного потенциала Eh и параметров rH_2 = Eh/30 + 2pH, с ним взаимосвязанных, на дерново-подзолистых почвах (Ап).

Таблица 34 - Сезонная динамика Eh и rH_2 в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфности

Площадка	Изучаемые параметры по срокам наблюдений			
	29.IV	**4.V**	**14.V**	**10.VI**
1. $ДП_2$, ср/с pr	659/32,6	629/30,2	759/37,2	534/29,2
2. $ДП_2$, ср/с	350/23,0	400/23,5	415/24,9	390/23,2
3. $ДП_2^Г$, ср/с	193/19,4	244/20,7	270/22,1	260/21,6
4. $ДП_2$, ср/с	548/31,9	550/30,6	936/34,6	663/35,5

*) в числителе – Eh, в знаменателе – rH_2 = Eh/30 + 2pH

Из результатов таблицы 34 следует, что наиболее низкие значения Eh и rH_2 характерны в сезонной динамике для дерново-подзолистой оглеенной почвы. С апреля по июнь происходит повышение Eh и rH_2 в изученных почвах, что обусловлено повышением температуры и уменьшением влажности.

Сезонная динамика $N\text{-}NO_3$ и $N\text{-}NH_4$ в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфизма представлена в таблице 35 и таблице 36.

Таблица 35 - Сезонная динамика $N\text{-}NO_3$ и $N\text{-}NH_4$ в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфизма

Площадка	Изучаемые параметры по срокам наблюдений			
	29.IV	**4.V**	**14.V**	**10.VI**
1. $ДП_2$, ср/с	7,1/1,8 (4,0)	6,0/1,0 (6,0)	10,0/0,6 (15,4)	1,0/1,2 (0,9)
2. $ДП_2$, ср/с	17,5/15,1 (1,2)	11,1/7,5 (1,5)	16,8/22,8 (0,7)	0,9/2,6 (0,3)
3. $ДП_2^Г$, ср/с	12,6/0,7 (0,7)	6,4/0,3 (0,3)	17,7/17,8 (1,0)	4,1/22,5 (0,2)
4. $ДП_2$, ср/с	7,4/1,1 (6,4)	5,3/0,0	13,5/0,2 (58,7)	2,8/0,0

*) в числителе – $N\text{-}NO_3$, в знаменателе – $N\text{-}NH_4$, в скобках – отношение этих величин

Таблица 36 - Сезонная динамика Fe_2O_3 и FeO в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфности

Площадка	Изучаемые параметры по срокам наблюдений			
	29.IV	**4.V**	**14.V**	**10.VI**
1. $ДП_2$, ср/с	51,5/18,6 (2,8)	54,5/16,2 (3,6)	29,7/10,0 (3,0)	59,9/9,6 (6,3)
2. $ДП_2$, ср/с	137,4/237,5 (0,6)	76,0/284,4 (0,3)	18,3/235,8 (0,1)	9,5/102,6 (0,1)
3. $ДП_2^Г$, ср/с	10,6/238,0 (0,04)	5,4/225,1 (0,02)	7,3/297,9 (0,02)	11,5/425,3 (0,03)

4. $ДП_2$, ср/с	19,6/6,7 (3,0)	33,2/3,3 (9,9)	3,0/4,0 (0,7)	44,1/4,6 (9,6)

Результаты таблицы 35 показывают, что наиболее узкое отношение NO_3 к NH_4 отмечается в оглеенных дерново-подзолистых почвах, что коррелирует с более низкими значениями Eh и rH_2 в этой почве.

Для соединений железа можно отметить, что наименьшее отношение Fe_2O_3 к FeO наблюдается в тех дерново-подзолистых почвах, где ниже окислительно-восстановительный потенциал и показатель rH_2. Обращает на себя внимание резкое увеличение содержания Fe_2O_3 и FeO в почвах площадок 2 и 3. Полученные материалы соответствуют данным литературным источников.

В таблице 37 представлены данные по сезонной динамике изменения отношения ΣFe/Mn мг/кг в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфности

Таблица 37 - Сезонная динамика отношения ΣFe/Mn мг/кг в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфности

Площадка, разрез	**Изучаемые параметры по срокам наблюдений**			
	29.IV	**4.V**	**14.V**	**10.VI**
$ДП_2$, ср/с, №1	171	92	85	78
$ДП_2$, ср/с	872	720	1122	1023
$ДП_2^Г$, ср/с, №3	2490	2090	3820	3640
$ДП_2$, ср/с, №4	97	152	37	212

Из результатов таблицы 37 видно, что наибольшее отношение Fe/Mn отмечается в оглеенных почвах, где более низкие значения Eh. Катионы трехвалентного железа Fe^{3+} восстанавливается в катионы двухвалентного железа Fe^{2+} при Eh = 200 мВ по ХСЭ, а ион Mn^{4+} восстанавливается до иона Mn^{2+} при Eh = 400 мВ по ХСЭ. В основном, кроме разреза 1, наблюдается рост отношения Fe/Mn с апреля по июнь, что свидетельствует о нарастании степени развития процессов во времени.

Таким образом, развитие избыточного увлажнения при промывном типе водного режима приводит к уменьшению Eh и rH_2, уменьшению отношения $N\text{-}NO_3$ к $N\text{-}NH_4$, отношения Fe_2O_3/FeO и к увеличению отношения подвижных Fe/Mn. Избыточное увлажнение почв изменяет и кислотность почв. Однако, по литературным данным, «при промывном типе водного режима будет происходить подкисление почв, при непромывном – подщелачивание» (Никиточкин Д.Н., 2016). В проведенных нами исследованиях промывной тип водного режима отмечался в полевых условиях, непромывной – в модельных опытах. Полученные данные по сезонной динамике изменения $pH(H_2O)$ в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфности приведены на рисунке 18.

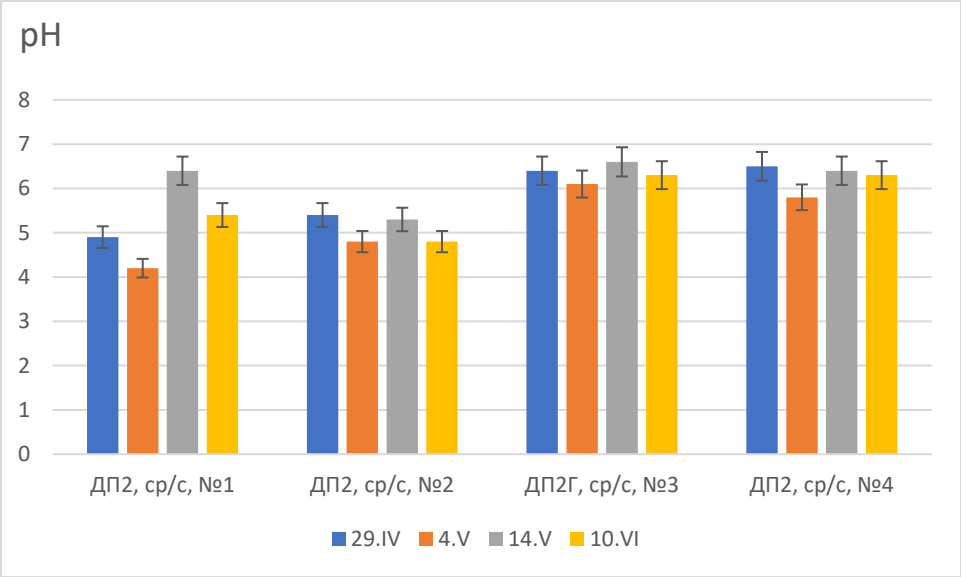


Рисунок 18 - Сезонная динамика изменения $pH(H_2O)$ в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфности

Из данных, приведенных на рис.18 видно, что в почвах всех площадок 4 мая отмечается подкисление почв. Некоторое подкисление отмечается и в июне. Очевидно, что изменение pH почв определяется взаимосвязью протекающих процессов, а не только типом водного режима. В то же время, как отмечалось ранее, максимальное подкисление почв отмечается 4 мая при

повышении температуры и окончательном таянии снега и при более интенсивном промывном типе водного режима (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016).

Изменение pH почв и содержания водорастворимого марганца при чередовании увлажнения и иссушения в модельном опыте приведены в следующей таблице.

Результаты исследований показывают (таблица 38), что при избыточном увлажнении почв в условиях модельного опыта происходит увеличение pH среды и увеличение содержания подвижного марганца. Однако увеличение содержания подвижного марганца продолжается и при последующем высушивании почв, т.е. происходит запаздывание ответной реакции почв на внешние воздействия.

Таблица 38 - Динамика содержания водорастворимого Mn и pH(H_2O) в почвах при чередовании избыточного увлажнения и иссушения, Mn, мг/кг

Этапы компостирования	Продолжительность компостирования, дни	Дерново-подзолистая почва		Чернозем обыкновенный	
		Mn	**pH**	**Mn**	**pH**
60% ПВ		22	7,8	12	7,3
> 100% ПВ	18	52	6,8	25	7,2
	32	58	7,0	46	7,3
высушивание	17	104	7,2	118	7,7
	38	113	7,1	64	7,4
	69	92	6,5	13	7,2
повторное избыточное	10	80	6,8	33	6,9
увлажнение > 100% ПВ	30	68	7,0	42	7,6
повторное высушивание	17	122	7,2	84	7,8
	35	109	6,2	32	6,8
	50	94	6,3	28	6,5

Выводы

1. Влияние избыточного увлажнения почв на их кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние зависит от типа водного режима. В сезонной динамике в полевых условиях промывной тип водного режима приводит к подкислению почв и уменьшению rH_2.

2. Восстановление почв (уменьшение Eh и rH_2) сопровождается уменьшением доли в почвенном растворе $N\text{-}NO_3$ и увеличением $N\text{-}NH_4$. Вбольшей степени это проявляется в дерново-подзолистой оглеенной почве.

3. Развитие восстановительных условий сопровождается уменьшением отношения в почвах подвижных соединений Fe_2O_3/FeO (Ларешин В.Г., 2008). Особенно ярко это проявляется в дерново-подзолистой оглеенной почве (Подволоцкая Г.Б., 2019).

4. Восстановительные условия в почвах приводят к расширению отношения подвижных Fe/Mn.

5. В модельных опытах «при непромывном типе водного режима в условиях избытка влаги отмечается подщелачивание среды, а при высушивании почв – их подкисление» (Никиточкин Д.Н., 2016).

6.3.5 Взаимосвязи окислительно-восстановительного состояния почв, структуры, гумусового состояния, процессов миграции и трансформации соединений ионов в почвах

Окислительно-восстановительное состояние почв в значительной степени определяет все другие свойства почв и их изменение во времени и в пространстве.

Влияние гумуса на окислительно-восстановительное состояние почв

1. Гумусовое состояние почв, их кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние в значительной степени определяют их генезис и плодородие (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021), экологическое состояние ландшафтов (Гукалов В.В., 2020). Эти переменные характеризуются свойствами, процессами и режимами. «Оптимальное сочетание свойств, процессов и режимов для наиболее эффективного выполнения почвами заданных экологических функций» (Савич В.И., 2006) определяет модели оптимального гумусового, кислотно-основного и

окислительно-восстановительного состояния почв (Самоделкин А.Г., 2013; Полякова Н.В., 2007, 2003, Хан Д.В., 1969; Тюрин И.В., 1937; Федотов Г.Н., 2007; Шеин Е.В., 2003; Попов А.И., 2004; Христева Л.А., 1986; Туев Н.А., 1989; Черников В.А., 1987; Кащенко В.С., 1983; Чуков С.Н., 1997; Мосина Л.В., 2003, 2012, 2014; Follett R.F., Stewart J.W., 1987; Garcia A.C. u.a., 2012; Korschens M., 1998; Laegreid M u.a., 1999; Li Y.X., Wang M.J., 1999; Gi B.C., 2004; Yagasaki Y u.a., 2006, Гукалов В.В., 2019).

Гумусовое состояние почв существенно влияет на Eh почв: $Eh = E_0 + RT/nF \cdot \ln(Ox/Red)$

При образовании комплексов E_0 перехода окисных соединений Fe, Mn, Cr, Cu в закисные существенно отличается от Eh перехода ионных форм этих элементов.

2. При увеличении концентрации гумусовых кислот в почвах наблюдается эффект их взаимодействия с ионами металлов в почвенном растворе. При этомобразуются новые донорно-акцепторные связи и новые комплексные соединения. Все это приводит к изменению параметров массопереноса таких комплексов в почвенном профиле и в ландшафте. При этом константы устойчивости комплексов органических лигандов с поливалентными металлами существенно отличаются для гуминовых и фульвокислот с разной молекулярной массой, для отдельных низкомолекулярных органических кислот (Александрова Л.Н., 1980; Безуглова О.С., 1999, 2001; Борисов Б.А., 2015; Ганжара Н.Ф., 1997; Кононова М.М., 1951; Лыков А.М., 1985, Qi, 2004, Boyd, 1979).

3. Содержание гумуса влияет на величину $\Delta Eh/\Delta pH$, что требует пересмотра условной величины $rH_2 = Eh/30 + 2pH$.

4. Образующиеся комплексные соединения органических лигандов с поливалентными катионами вступают в реакции конкурирующего комплексообразования с ионами ППК и с продуктами метаболизма в растениях и в микроорганизмах.

5. Мигрирующие вниз и вверх по профилю почв комплексные соединения определяют влияние одних горизонтов на другие.

6. Гумусовые соединения и их комплексы с разной молекулярной массой, с разной долей алифатических группировок и ароматических компонентов имеют различную теплоту сгорания, характеризуются определенными значениями ΔG, ΔH, ΔS. Компоненты с большей долей ароматических структур труднее разлагаются микроорганизмами (с большей затратой энергии). Это определяет влияние гумуса на микробиологическую активность почв. В значительной степени микробиологическая активность почв определяется и соотношением C/N в органических соединениях.

7. Молекулярная масса органических соединений, их свойства (в т.ч. заряд, степень гидрофильности и гидрофобности) определяют, как их поступление в растения, так и поступление в растения комплексных соединений Fe, Mn, Zn, Cu, Ca, Mg, а также органо-минеральных комплексов с фосфатами (Гукалов В.В., 2019).

8. Органическое вещество несет в себе элементы памяти почв. Это происходит за счет органических ароматических фрагментов. Совместно с физико-химическими свойствами почв, их минералогическим составом память почв обусловливает, например, что внесение органических удобрений в дерново-подзолистые почвы способствует образованию гумуса с Сгк/Сфк = 0,5-0,7; а в черноземах – 1,5-2,0. При внесении фосфатов в дерново-подзолистые почвы образуются фосфаты Fe, Al, а при внесении их в каштановые почвы – фосфаты Ca, Mg.

Таким образом, гумус и в целом органические соединения почв несут в себе дополнительно информационную и энергетическую функции (Ковалева Г.В., 1977; Коробской Н.Ф., 1995; Крыщенко В.С., 1999; Маданов П.В., 1946; Мельник О.А., 2007, 2010; Мишина И.Ю., 1984; Попов А.И., 2004).

Велика роль органических соединений почв в формировании горизонтов, геохимических барьеров, структуры почв, водопроницаемости,

влагоемкости, газового режима. Все это влияет на термодинамику и кинетику окислительно-восстановительных процессов в почвах, растениях, микрофлоре (Седых В.А., 2013).

Все термодинамические и кинетические параметры, физико-химические характеристики, характеризующие гумусовое, кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв, тесно взаимосвязаны. Выяснение этих взаимосвязей имеет большое значение для агроэкологической оценки почв и разработки наиболее эффективных приемов повышения плодородия почв и оптимизации экологического состояния компонентов ландшафта.

1. При увеличении содержания гумуса в почве улучшается структура почв, что приводит к улучшению показателей водопроницаемости, влагоемкости, аэрации и увеличению окислительно-восстановительного потенциала.

2. Согласно большинству литературных данных, при кислой реакции среды в подзолистых и дерново-подзолистых почвах оптимального увлажнения Eh = 550-750 мВ, в черноземах с нейтральной реакцией среды и с большим содержанием гумуса Eh = 450-500 мВ, в каштановых почвах и черноземах со щелочной реакцией среды (Седых В.А., 2013) и содержанием гумуса 3% величина Eh = 350-450 мВ. При избыточном увлажнении почв Eh уменьшается до величины < 450 мВ и до -200 мВ, а rH_2 до величины < 20.

Однако в разных почвах неодинаковое отношение C/N, гуминовых и фульвокислот, разная способность органических веществ к комплексообразованию, в т.ч. с Fe, Mn, Cu, Cr, имеющих переменную валентность. При разных величинах pH в отдельных почвах неодинаковое количество потенциал определяющих пар.

3. Увеличение содержания в почве водорастворимых органических соединений, образующих комплексы с Fe, Mn, Cu, Cr, приводит к изменению E_0 и соответственно в целом к уменьшению Eh почв.

Влияние гумусового состояния почв на Eh и подвижность в почве катионов и анионов зависит от гидротермических условий территории, сочетания свойств почв, pH и лимитов содержания и состава гумуса, Eh и pH.

По полученным нами данным (Савич В.И., Мерзлая Г.Е., Гукалов В.В., 2017, Савич В.И., Чижикова Н.П., Гукалов В.В., 2017), в дерново-подзолистых почвах, слабоокультуренных и хорошо окультуренных содержание гумуса составляло соответственно 1,4 и 2,2%, pH = 4,3 и 5,9; S = 90 и 170 мг-экв/кг; содержание подвижного фосфора – 33 и 300 мг/кг, содержание обменного калия – 60 и 180 мг/кг.

В условиях избыточного увлажнения хорошо окультуренных дерново-подзолистых почв (t = 14 дней) величина Eh падала в них больше, чем в слабоокультуренных, составляя соответственно 430 и 223 мВ, на глубине 25 см соответственно -235 и -135 мВ (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021).

В изученных обыкновенных черноземах содержание гумуса на плато составляло в Ап – 3,1%, в почве выположенного склона – 3,4%. Связь содержания подвижных форм тяжелых металлов с содержанием гумуса описывалась следующими уравнениями, предложенными ранее (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016):

$Zn = 2 + 0{,}73(Г)$, $R^2 = 0{,}86$; $Mn = -1{,}33 + 6{,}5(Г)$, $R^2 = 0{,}95$;

$Ni = 1{,}6 + 1{,}2(Г)$, $R^2 = 0{,}93$; $Pb = 1{,}47 + 0{,}92(Г)$, $R^2 = 0{,}92$

Необходимо учитывать, что концентрация подвижных форм элементов в почвах зависит не только от содержания гумуса, но и зависит от других свойств почв. Так, для дерново-подзолистых почв (n = 3-33) при содержании гумуса 1-1,5% содержание P_2O_5 по Кирсанову составляло 48±15 мг/кг, водорастворимого Mn – 0,3 моль/л $\cdot 10^{-5}$, а при том же содержании гумуса, но при количестве подвижных фосфатов 255±18 мг/кг, содержание водорастворимого Mn составляло 0,03 моль/л $\cdot 10^{-5}$. При содержании гумуса 2,0-3,0% и содержании подвижных фосфатов 45±19 мг/кг и 428 мг/кг

содержание водорастворимого Mn составляло соответственно 0,5 моль/л·10^{-5} и 2,7 моль/л ·10^{-5}.

Высоко влияние на свойства почв протекающие в них почвообразовательные процессы, динамика накопления водорастворимых органических веществ из разлагающихся растительных остатков.

В проведенном модельном опыте использовали опад листьев липы, тополя, клена яблони, хвоя ели и сосны. Листья компостировали в условиях избыточного увлажнения в течение 30 дней, а затем в продуктах их трансформации снимались ИК спектры, а в водорастворимом органическом веществе определялась комплексообразующая способность по отношению к меди, аналогично методике, изложенной ранее (Седых В.А., 2013), а также по собственной методике при определении концентрации меди в биологических образцах методом БИК-спектрометрии.

Комплексообразующая способность водорастворимых продуктов разложения листьев минимальна для листьев клена, максимальна для хвои сосны. Хвоя ели и листья липы обладают средней и примерно равной комплексообразующей способностью. Наличие в результате разложения органических и неорганических соединений, содержащих разные по комплексообразующей способности, группировки атомов, приводит к изменению окислительно-восстановительных и кислотно-основных характеристик почвы.

«При оценке влияния растительного опада на свойства почв необходимо учитывать влияние водорастворимых продуктов из него на подкисление почв, на выщелачивание катионов за счет комплексообразования, на восстановление компонентов почв» (Никиточкин Д.Н., 2016). Результаты представлены в таблице 39.

Таблица 39 - Буферность водных вытяжек из почв (П : H_2O = 1:2)

Объект	**Количество мл 0,01н NaOH пошло на титрование 5 мл раствора водных вытяжек**	
	до pH = 9	**до pH = 10**

листья яблони	3,0	15,5
листья клена	2,0	-
$ДП_2ОК_1$	1,0	4,0

Синтез в листьях органических соединений зависит от породы деревьев и, как правило, водорастворимое органическое вещество разложившихся листьев яблони, груши, клена содержит больше органических кислот, содержащих кислые группировки. Такой вид растительного опада подкисляет почву, в почве возрастает число кислых группировок и, например, в Мичуринском саду на дерново-подзолистых почвах наблюдали повышение ионов водорода с 5 до 60 мг-экв H^+ на 1 кг почв. Этот эффект отмечается, когда листья закапывают в почву или наносят поверх растительного опада слой почвы, например, в городских условиях.

Результаты изменения кислотности почв при компостировании их с растительными остатками при соотношении почва : растительные остатки = 1:5 представлены на рис. 19.

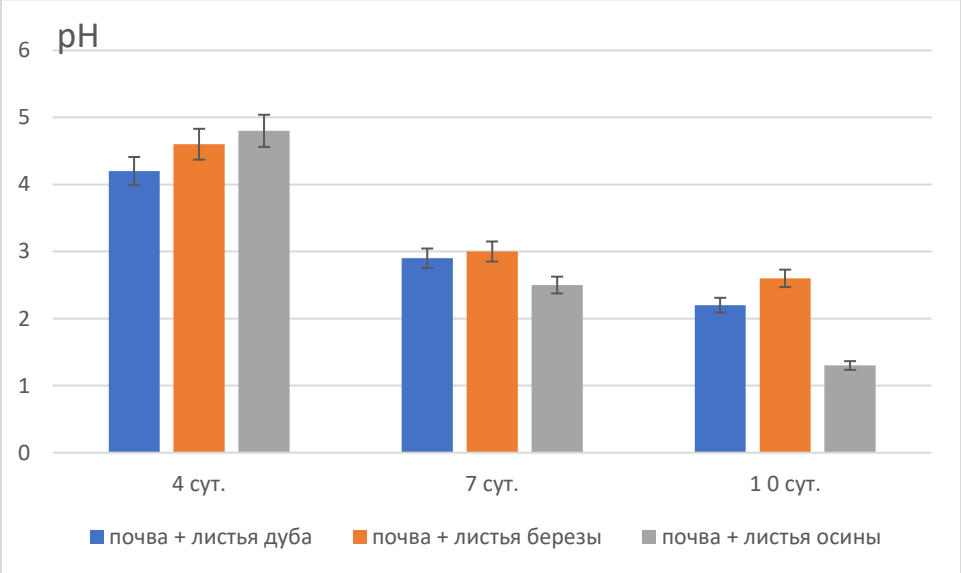


Рисунок 19 - Изменение pH почв при компостировании их с растительными остатками (П:Р = 1:5)

Из данных на рис. 19 видно, что при взаимодействии почвы с листьями дуба, березы и осины уже через 10 суток pH почв снижается практически в 2

раза, достигая кислых значений. Знание таких эффектов позволяет своевременно проводить мероприятия по нейтрализации кислых почв, увеличения pH до близких к нейтральным значениям. Как уже было сказано ранее, в некотоырх случаях подкисление почвы может приводить к увеличению растворимости малорастворимых или практически нерастворимых соединений в почве и массопереносу в почвенный раствор многих биогенных элементов. Но при этом необходимо контролировать кинетический фактов, т.к. в почву в кислой среде могут поступать и тяжелые металлы.

Необходимо также учитывать высокую способность к комплексообразованию органических веществ растительных остатков. Наличие свободной электронной пары как донора электронов и свободных электронных орбиталей у ионов металлов, таких как Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Fe, Hg др. позволяет образовывать комплексные соединения. Например, если в дерново-подзолистой почве содержание ионов меди может быть на уровне 3 мг/л, то в органоминеральном комплексе из разложившихся яблоневых листьев концентрация ионов меди может увеличиться почти в 4 раза.

Чем больше время компостирования почв с листьями, тем более глубокие процессы мы можем наблюдать, химические реакции гидролиза, окисления, восстановдения, подкисления, разложения приводят к образованию более широкого спектра органических и неорганических веществ, что влияет, прежде всего, на динамику всех процессов и массоперенос компонентов по профилю почв.

В наших совместных исследованиях в Мичуринском саду РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (Никиточкин Д.Н., 2016) было показано, что в дерново-подзолистых почвах с pH = 5,2 и Eh = 280 мВ буферность в щелочном интервале была в 2 раза выше, чем в кислотном. Водорастворимые органические вещества хвои и листьев способствовали переходу в более

доступные формы и увеличению концентрации железа в 1,5 – 2,5 раза, меди – в 1,5 раза, марганца – более, чем в 3 раза.

Результаты наших опытов показывают, что повышенные концентрации таких ионов в условиях промывного типа водного режима переносятся вниз по профилю почв.

Водорастворимое органическое вещество разлагающихся растительных остатков влияет и на pH и Eh среды. Это иллюстрируют данные рисунка 20.

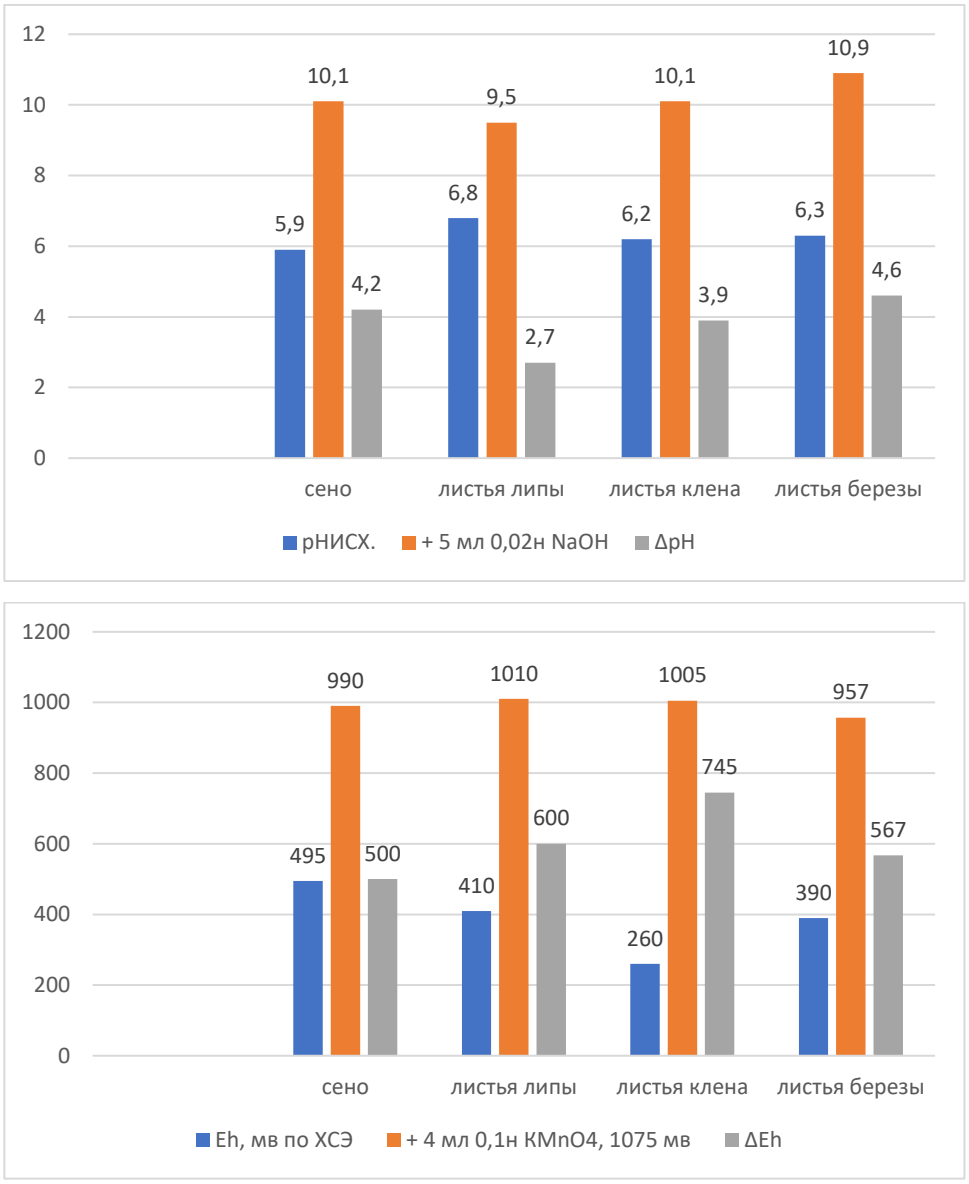


Рисунок 20 – Изменение pH и Eh почвы под действием продуктов разложения растительного опада

Из результатов, представленных на рисунке 20, следует, что сено обладает самой высокой способностью к разложению и образованию водорастворимых компонентов кислого характера, по сравнению с листьями липы, клена и березы.

Самый низкий окислительно-восстановительный потенциал наблюдается для водорастворимых органических и неорганических продуктов из листьев клена, а наибольший - из сена злаков. Это можно объяснить более высоким содержанием минеральных зольных компонентов в этих объектах исследования по данным термогравиметрического анализа образцов.

Полученные экспериментальные данные служат характеристикой исследуемых водорастворимых органических веществ по их кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам, экстенсивным и интенсивным параметрам.

По сравнению с дерново-подзолистой почвой несколько иная картина наблюдается для чернозема (рисунок 21). Приведены данные по концентрации химических элементов в почвенных растворах при промывании исследуемых почв водорастворимыми продуктами разложении листьев древесных пород и сена злаковых трав.

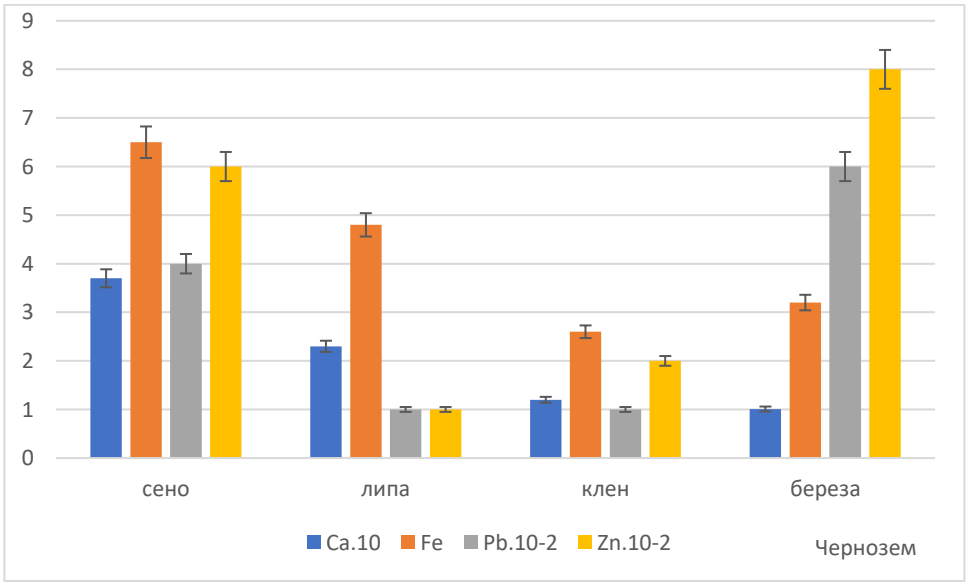


Рисунок 21 – Содержание ионов в почвенных растворах, мг/л

Из результатов рисунка 21 следует, что продукты разложения различных видов растительного опада являются достаточно активными реагентами и способствуют вытеснению из почв ионов разных химических элементов в различных концентрациях. Наличие кислых компонентов приводит к вытеснению ионов в более высоких концентрациях, причем наиболее активными являются компоненты, которые образуются при разложении сена. Такая система вытесняет из почв значительно больше ионов кальция, железа, но не из всех почв вытесняет больше Pb, Zn, и эта динамика вытеснения коррелирует с комплексообразующей и восстанавливающей способностью образующихся новых компонентов.

Следующим этапом образующихся органических компонентов является их более глубокая трансформация как в низкомолекулярные, так и в более высокомолекулярные вещества через реакции разложения, гидролиза и т.п. Эти компоненты участвуют в почвообразовательных процессах, преобразуются в гуминовофульватные комплексы, низкомолекулярные органические вещества, которые участвуют в процессах развития оподзоливания, оглеения и гумусонакопления.

С термодиначеской точки зрения каждое химическое превращение сопровождается выделением или поглощением энергии, поэтому энергетическая оценка таких трансформаций позволяет оценить почвообразовательные процессы. Изменение энергии в такой открытой термодинамической системе как почва идет постоянно, как правило при снижении энтропийного фактора. Наблюдается и возрастание энергии в почве при выращивании сельскохозяйственных культур и использовании новых агротехнологий. В регионах, где имеются продукты разложения растительного опада, фиксируют перераспределение энергии по почвенному профилю, что оценивается по определению энергии активации каждой из реакций, даже на различных стадиях.

В работах некоторых авторов показано, что растительный опад оказывает существенное воздействие на почвообразовательные процессы (Никиточкин Д.Н., 2016). В полевых условиях аналогичное влияние оказывают остатки соломы, листьев, другая целлюлозосодержащая биомасса после уборки и первичной переработки зерновых, зернобобовых, масличных, других технических культур. По своему объему это биомасса значительно превосходит объем растительного опада в 1,-3 раза. Накопление органической биомассы в почве приводит с одной стороны к положительным процессам увеличения массы и соответственно энергии органического вещества, его трансформации в гуминово-фульватный комплекс, увеличением диффузионных процессов при массопереносе «воды и растворенных в ней веществ в нижнюю часть почвенного профиля к зоне распространения корней» (Никиточктн Д.Н., 2016). На скорость таких процессов очевидно оказывает влияние температура, влажность почв, другие факторы.

Ежегодное влияние растительной биомассы на почвообразовательные процессы, кислотно-основное, окислительно-восстановительное, энергетическое состояние такой системы зависит также от концентраций основных компонентов в ней, таких как: целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, пектины, биогенные элементы, их комплексные соединения.

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв в значительной степени определяет структуру почв.

Формирование структуры почв имеет важное агроэкологическое значение. Образование структуры характеризуется динамикой массопереноса водорастворимых компонентов в почве в вертикальном и горизонтальном направлениях. Каждый образовавшийся горизонт и на более низком иерархическом уровне структурные отдельности, новообразования, в т.ч. конкреции, являются своеобразными геохимическими и микробиологическими барьерами (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018).

Как и комплексы, ассоциаты, кластеры H_2O, структурные отдельности несут информацию о состоянии почв и на информационном уровне определяют их плодородие и деградацию. Каждый тип и более мелкие таксономические единицы структурных отдельностей выполняют свои экологические функции (функции более низкого иерархического уровня и, в целом, экологические функции почвы). При этом увеличение интенсивности выполнения одних функций приводит к подавлению интенсивности выполнения других функций, что определяет лимиты целесообразного антропогенного изменения структуры почв (Милановский Е.Ю., 2015; Погодин Н.Н., 2008; Редькина Н.В., 2007; Шеин Е.В., 2003; Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018).

С нашей точки зрения, структура почв, как и новообразования, является центром саморазвития процессов, протекающих в почве. С практической точки зрения необходимо учитывать, что при однократном внесении (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018) химических компонентов в виде минеральных, органических, органоминеральных удобрений, средств защиты растений в сферу реакции вступают только верхние слои почвенных отдельностей (а также мелкозем). Причем, концентрация сорбата уменьшается от периферии к центру отдельности.

Не преследуя коренного изменения свойств почв, экономически выгодно создавать заданную концентрацию почвенного раствора, не затрагивая внутреннюю часть почвенных отдельностей, повторяя данную операцию неоднократно. Дозы удобрений и мелиорантов для коренного изменения свойств почв очень велики, что часто приводит к нарушению оптимального соотношения других физико-химических и физико-механических характеристик почв. Дозы удобрений и мелиорантов, рассчитанные по полной норме, оказываются для верхнего слоя отдельностей чрезмерно большими (это усиливается неравномерностью внесения).

Аналогично удобрениям и мелиорантам взаимодействуют токсиканты. При этом в процессе современного почвообразования, в связи с определенной скоростью миграции продуктов, с жидкой фазой взаимодействуют только верхние слои структурных отдельностей.

Состав внутренних слоев структурных отдельностей унаследован от предшествующего периода. Указанное правило определяет специфику отбора проб для оценки современного почвообразования и его интерпретации. Указанные теоретические положения определили целесообразность изучения структуры почв на разных иерархических уровнях (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018).

В наших опытах по исследованию дерново-подзолистых почв Московской области и обыкновенных черноземов Краснодарского края были подтверждены ранее приведенные результаты. Структурные отдельности разного размера отличаются по содержанию гумуса, подвижных соединений биофильных элементов и тяжелых металлов. Образование структуры почв обусловлено факторами почвообразования, но, в то же время, сама структура изменяет интенсивность и скорость протекающих в почве процессов, что влияет на эволюцию почв и их плодородие (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018).

Для применения на практике современных агротехнологий выращивания селскохозяйственных культур необходимо контролировать разность Eh на поверхности и внутри структурных отдельностей, которая может варьироваться до 200 мВ. В такой окислительно-восстановительной системе происходит массоперенос азота в нитратной форме с поверхности во внутренние слои, а в обратном направлении ионов аммония, железа (II), марганца (II), происходит окисление органических веществ на поверхности и консервация их внутри структурной отдельности. На поверхности и внутри структурных отдельностей отличается и газовый состав (содержание O_2 и CO_2), pH и подвижность биофильных элементов.

При стабильной во времени структуре растения поглощают элементы питания с поверхности отдельностей. Скорость восходящего тока воды обратно пропорциональна радиусу структурных отдельностей, в то же время, структурность почв повышает их водопроницаемость. Комковато-зернистая структура создает в почвах оптимальное соотношение между водой и воздухом (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018).

Различие внешних и внутренних слоев структурных отдельностей в дерново-подзолистых почвах представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Концентрация растворимых соединений кальция и магния во внешних и внутренних слоях призматических отдельностей дерново-подзолистой почвы (мг/л)

Окультуренность	**Слой отдельности**	**Ca**	**Mg**
слабая	внешний	2,6±0,1	3,2±0,2
	внутренний	3,5±0,2	4,2±0,3
высокая	внешний	7,6±0,4	8,6±0,4
	внутренний	3,8±0,2	3,9±0,2

Из данных таблицы 40 следует, что в слабоокультуренной почве внешний слой призматических отдельностей обеднен кальцием и магнием, в хорошо окультуренной – обогащен этими химическими элементами.

Содержание гумуса во внешних и внутренних слоях структурных отдельностей коррелирует с инфракрасными спектрами этих слоев. Так, во внешних и внутренних слоях призматических отдельностей дерново-подзолистых почв соотношение величин пропускания Т% составило при 3400 $см^{-1}$ – 0,2; при 1870 $см^{-1}$ – 0,6; при 1630 $см^{-1}$ – 0,2; при 1490 $см^{-1}$ – 0,4; при 1060 $см^{-1}$ – 0,3 (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018).

При этом в разных слоях структурных отдельностей отличался и состав органических соединений. Соотношение Т% при 1870 $см^{-1}$ и 1630 $см^{-1}$ во внешней части структурной отдельности составляло 5,3, а во внутренней – 1,4.

Проведенные на дерново-подзолистой почве исследования показали, что внешние и внутренние слои призматических структурных отдельностей горизонтов A_2B и B отличаются не только традиционно определяемыми свойствами почв, но и величиной суспензионного эффекта, буферной емкостью почв в кислотно-основном интервале. Так, в хорошо окультуренной почве во внешней и внутренней частях структурных отдельностей в фильтрате H_2O pH равнялся соответственно 6,6 и 5,7; Eh мВ по ХСЭ – 247,7 и 300,7; NO_3 моль/л $\cdot 10^{-5}$ – 12,0 и 8,3; Ca моль/л $\cdot 10^{-4}$ – 57,5 и 26,3.

Буферная емкость в кислом интервале до pH = 3 составляла для хорошо окультуренной почвы для внешних слоев призматических отдельностей горизонта B 5 мг-экв $100г^{-1}$ почв, для внутренних – 2 мг-экв $100г^{-1}$. Для призматических отдельностей горизонта A_2B для внешних и внутренних слоев показатели были равны. Буферная емкость в щелочном интервале до pH = 10 составляла в горизонте A_2B для внешних слоев структурных отдельностей 30 мг-экв/кг, для внутренних - 20, для горизонта B соответственно 14 и 12 мг-экв/кг (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018; Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019).

По полученным данным, значения pH, Eh, активность NO_3 и Ca отличались для внешних и внутренних слоев структурных отдельностей по величине суспензионного эффекта (показателям в суспензии, фильтрате и центрифугате). При кислой реакции среды проявлялся кислый суспензионный эффект. Так, для хорошо окультуренной почвы значения pH во внешней и внутренней частях призматических структурных отдельностей составляли соответственно для суспензии 4,96 и 4,95; для центрифугата – 5,0 и 5,3; для фильтрата – 6,6 и 5,7. Для плохо окультуренной почвы для внешних и внутренних частей структурных отдельностей значения pH для суспензии были соответственно равны 5,3 и 5,2; для центрифугата – 5,3 и 5,4; для фильтрата – 6,6 и 6,9.

Изменения структуры почв в сезонной динамике представлены на рисунке 22.

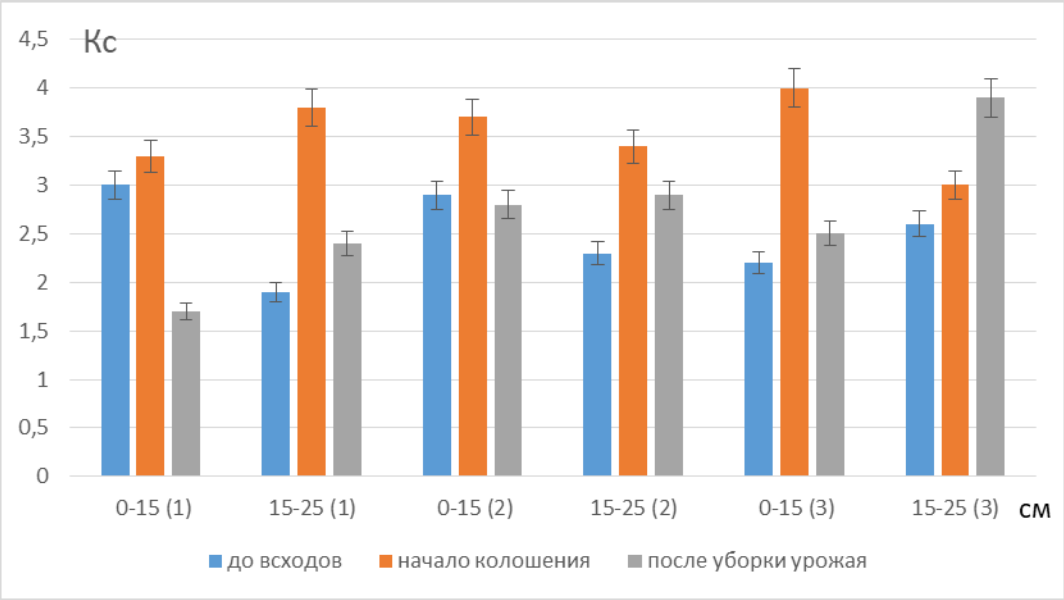


Рисунок 22 - Изменение коэффициента структурности дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы в сезонной динамике (Кс)

Изменения структурного состояния почв в сезонной динамике показывают и результаты мокрого просеивания. Так, содержание частиц > 0,25 мм в % от суммы частиц составляли для площадки 1 в слое 0-15 см до всходов – 69,9%, в фазу выхода в трубку – 60,1%; в слое 15-25 см соответственно 75,1 и 50,6%. Для площадки 2 эти величины для слоя 0-15 см были равны соответственно 66,1 и 62,9; для слоя 15-25 см соответственно 68,1 и 62,9%; для площадки 3 для слоя 0-15 см – 77,1% и 47,1%; для слоя 15-25 см соответственно 70,7 и 45,6% (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018).

Оптимальные параметры структурного состояния почв отличаются для отдельных почв и зависят от степени их окультуренности и деградации. По рассчитанным нами данным, оптимальное содержание водопрочных агрегатов

(У) зависит от коэффициента увлажнения X_1; суммы температур > 10 – X_2; содержания физической глины – X_3, содержания гумуса – X_4:

$$Y = -35,7 + 4,9X_1 + 0,01X_2 + 0,5X_3 + 7,3X_4,$$

r = 0,97; т.е. прямо пропорционально коэффициенту увлажнения, содержанию физической глины и гумуса.

Оптимальное содержание частиц > 0,25 мм в % прямо пропорционально связано с коэффициентом увлажнения, суммой температур > 10^0, содержанием физической глины:

$$Y = -6,4 + 0,006X_1 + 0,21X_2 + 0,8X_3, r = 0,98.$$

Однако эти уравнения вычислены из данных оптимального состояния физических свойств разных типов почв и их распространения. Это определяет влияние на оптимумы и других факторов (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Для оптимизации структурного состояния (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018), как правило, рекомендуется выращивание многолетних трав, увеличение содержания гумуса, интенсификация дернового процесса, комплексообразования, оптимизация водно-физических и физико-химических свойств почв.

По полученным нами данным, при содержании гумуса 1,6% и 3,1% общая удельная поверхность почв составляла соответственно 94,9 и 112,5 $м^2/г$; плотность почвы– 1,29 и 1,17 $г/см^3$; общая пористость 54,9 и 56,8%, максимальная гигроскопическая влажность – 5,6 и 4,7% (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Внесение в обыкновенные черноземы навоза и органо-минерального компоста увеличило содержание гумуса с 3,7 до 3,8 и до 4,2% соответственно, уменьшило (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018) содержание агрегатов < 0,25 мм от 4,8 до 4,1 и 3,4% соответственно; увеличило содержание частиц 1-0,5 мм от 11,6 до 13,0 и 15,0% соответственно (Гукалов В.В., Баршадская С.И., Сорокин А.Е., 2020).

Согласно проведенным исследованиям, в слабоокультуренной и хорошо окультуренной дерново-подзолистой почве pH соответственно равнялся 4,3 и 5,9; гумус – 1,4 и 2,2; S – 10,6 и 17,0; содержание подвижных форм P_2O_5 – 3,3 и 30,0 мг 100г$^{-1}$; K_2O – 6,4 и 18,0 мг 100г$^{-1}$, количество микроорганизмов на МПА (тыс. на 1 г) 1118 и 1975, олиготрофов - 1093 и 1263, актиномицетов – 427 и 694, микроскопических грибов КОЕ г$^{-1}$ – $2{,}8 \cdot 10^4$ и $1{,}0 \cdot 10^4$ соответственно.

Как следствие, в слабоокультуренной почве и в хорошо окультуренной содержание агрегатов < 0,25 мм составляло соответственно 0,9±0,3 и 0,4±0,4; > 10 мм – 15,9±2,7 и 11,6±6,9; 1-0,5 мм – 1,4±0,2 и 5,8±2,4; размером 5-3 – 12,5±1,7% и 17,5±2,4%.

Поступление в почву углерода в слабо и в хорошо окультуренную почву составляло соответственно под озимой пшеницей 15,2 и 38,8 ц га$^{-1}$; под травами 2-го года пользования – 21,9 и 36,9 ц га$^{-1}$.

Согласно проведенным нами исследованиям, в контрольном варианте дерново-подзолистых среднесуглинистых почв при внесении 40 т га$^{-1}$ навоза и 40 т га$^{-1}$ + $N_{255}P_{135}K_{405}$ коэффициент структурности составлял соответственно 1,86; 2,79 и 3,04; пористость - 46, 49 и 50%; коэффициент дисперсности – 13,8; 6,8 и 6,1; содержание водопрочных агрегатов > 0,25 мм – 17,9; 26,6 и 29,0%; содержание гумуса – 1,32; 1,75 и 2,07%; содержание CO_2 в почвенном воздухе – 1,58; 1,89 и 1,90%; интенсивность выделения CO_2 на 1 м^2 в час – 80, 161 и 168; общее количество микроорганизмов (млн. клеток на 1 г почвы) составляло – 3,7; 7,8 и 5,8 (Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Таким образом, процессы, протекающие в профиле почв, складываются из множества процессов, протекающих в микрозонах, на границах раздела фаз. Все процессы миграции ионов и соединений в почве идут по принципу тарелочной хроматографии на поверхности структурных отдельностей, что необходимо учитывать при составлении физико-химических и математических моделей миграции, при внесении удобрений и мелиорантов, при корректировке оптимальных свойств почв и доз внесения удобрений. В

проведенных исследованиях показано существенное отличие свойств всей массы почвы и структурных отдельностей, разных граней, внешних и внутренних слоев структурных отдельностей, изменение структурного состояния почв в сезонной динамике (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018).

Для интенсификации образования комковато-зернистой структуры рекомендуется усиление структурообразующей и комплексообразующей способности водорастворимых органических веществ разлагающихся растительных остатков и органических удобрений. Комплексообразующая способность составляла от n до 100n мг Me на 1 г С. Структурообразующая способность водорастворимых органических веществ разлагающихся растительных остатков была в 10 раз ниже полиакриламида ПАА-Г-С (11) (Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018; Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Выводы

1. Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояния почв тесно взаимосвязаны с гумусовым состоянием, процессами миграции, трансформации и аккумуляции соединений ионов в почвах, с образованием структуры почв.

2. По полученным нами данным, содержание гумуса в исследуемых почвах определяется E_0 в мв, rH_2, pH, содержанием биофильных элементов и подвижных форм тяжелых металлов. При этом отмечалось совместное взаимовлияние pH, Eh и содержания подвижных фосфатов.

3. Водорастворимое органическое вещество из разлагающихся растительных остатков обладало комплексообразующей способностью к поливалентным металлам и увеличивало их количество в растворах десорбентов при десорбции из почв. Большей комплексообразующей способностью обладало водорастворимое органическое вещество из сена.

4. Водорастворимое органическое вещество из растительных остатков обладало разной величиной pH и Eh, содержанием карбоксильных и спиртовых функциональных групп (Седых В.А., 2013).

5. Факторы почвообразования и почвообразовательные процессы определяют формирование структуры почв, при этом сама почва определяет термодинамические и кинетические особенности протекания в почвах физико-химических процессов и плодородие почв.

6. Верхние и нижние грани структурных отдельностей, боковые грани, плоскости и ребра несут информацию о предыстории развития почв и их плодородии.

7. Внешние и внутренние слои структурных отдельностей несут информацию о плодородии почв и их генезисе. Так, внешние слои призматических структурных отдельностей дерново-подзолистых почв в слабоокультуренных вариантах имели меньшую величину pH, меньше подвижных Ca, Mg, K. Для окультуренных почв более характерна противоположная зависимость.

8. Формирование зернисто-комковатой структуры обусловлено комплексообразующей способностью водорастворимых органических веществ разлагающихся органических остатков, органических удобрений, выделениями корней. В связи с этим контроль таких параметров необходим для определения и прогнозирования динамики их структурообразующей способности.

Глава 7 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ ПОЧВ

7.1 Изменение окислительно-восстановительного состояния почв при их оглеении

Оглеение в почвах возникает при избытке воды и недостатке кислорода. Происходящие в почвах изменения отличаются для промывного и непромывного типов водного режима, зависят от состава почвенного поглощающего комплекса.

Как уже было показано, при избыточном увлажнении почв наблюдается изменение показателей pH и Eh почв. При промывном типе водного режима почвы подкисляются, при непромывном – подщелачиваются. Изменение pH сопровождается и изменением содержания в почвах водорастворимых соединений катионов и анионов (Савич В.И., Белопухов С.Л., Гукалов В.В., 2015; Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2015).

В природных условиях происходит постоянная смена увлажнения и высушивания, что сопровождается и изменением pH и Eh почвенных растворов и подвижности катионов и анионов. При этом отмечается запаздывание изменения подвижности ионов от изменения pH и Eh, увлажнения и высушивания. Это иллюстрируется данными следующей таблицы 41.

Таблица 41 - Изменение содержания водорастворимого марганца и pH(H_2O) при чередовании увлажнения и высушивания черноземов и дерново-подзолистых почв

60% ПВ	**> 100% ПВ**		**Высушивание**			**Повтор. > 100% ПВ**		**Повторное высушивание**		
5 дней	**18 дн.**	**32 дн.**	**17 дн.**	**38 дн.**	**69 дн.**	**10 дн.**	**30 дн.**	**17 дн.**	**35 дн.**	**50 дн.**
Дерново-подзолистая почва, pH										
7,8	6,8	7,0	7,2	7,1	6,5	6,8	7,0	7,2	6,2	6,3
Дерново-подзолистая почва, Mn, мг/кг										
22	52	58	104	113	92	80	68	122	109	95
Чернозем обыкновенный, pH										
7,3	7,2	7,4	7,7	7,4	7,3	6,9	7,6	7,8	6,8	6,6

Чернозем обыкновенный, Mn, мг $100г^{-1}$										
1,2	2,5	4,6	11,8	6,4	1,3	3,3	4,2	8,4	3,2	2,8

Из результатов таблицы 41 видно, что при наличии водного режима непромывного типа избыточное увлажнение, как в дерново-подзолистой почве, так и в черноземе увеличивает концентрацию гидроксид-ионов, почвы подщелачиваются. В условиях засухи происходит прямо противоположный эффект и в почвах возрастает концентрация ионов волонода.

При избыточном увлажнении почв, как правилио, усиливается интенсивность восстановительных процессов, а при высушивании усиливается интенсивность окислительных процессов. Теоретически подкисление почв и развитие восстановительных процессов должны повышать содержание водорастворимого марганца. Эта закономерность проявляется на обыкновенном черноземе. Однако на дерново-подзолистой почве 1-ый этап избыточного увлажнения повысил содержание водорастворимого марганца, а 1-ый этап высушивания уменьшил его содержание. Повторное избыточное увлажнение не привело к росту содержания водорастворимого марганца, т.е. проявляется гистерезис свойств почв.

В конечном итоге, повторение избыточного увлажнения и высушивания почв привело и в черноземе, и в дерново-подзолистой почве к увеличению содержания марганца в почвенном растворе (Седых В.А., 2013) и к подкислению почв.

Временное избыточное увлажнение приводит к переходу Fe^{3+} в Fe^{2+}, Mn^{4+} в Mn^{2+} и к частичному разрушению кристаллических решеток минералов, что сопровождается значительным увеличением содержания подвижного алюминия (до 2000 мг/кг почв при ПДК = 70 мг/кг). Это отмечается при Eh < 400-200 мВ по ХСЭ.

Однако по литературным данным, переход Mn^{4+} в Mn^{2+} происходит при Eh = 400 мВ, а Fe^{3} в Fe^{2+} - при Eh = 200 мВ. В связи с этим, при оглеении

увеличивается отношение подвижных и водорастворимых форм Mn и Fe в вытяжках при последовательной десорбции ионов. Это подтверждают данные рисунка 23.

Рисунок 23 – Влияние разной степени гидроморфности в дерново-подзолистых почвах на соотношение Fe/Mn

Видно, что оглеение почв существенно повлияло на соотношение Fe/Mn в почвенном растворе (Габбасова И.М., Гукалов В.В., 2019). Справедливо и то, что по соотношению Fe/Mn в почвенном растворе можно судить о степени оглеения почв.

Скорость изменения окислительно-восстановительного потенциала почв при их избыточном увлажнении отличается для почв разной степени окультуренности. Так, за срок 10-60 дней компостирования дерново-подзолистых почв в условиях избыточной влажности величина падения ΔEh мв/Δt составила для слабоокультуренной почвы 3,3 мв в сутки, для хорошо окультуренной – 5,6; содержание Mn в мг/л в конце компостирования составило соответственно 12,5 и 25,0 мг/л; Ca в м/л $\cdot 10^{-3}$ соответственно 0,9 и 2,6. При этом чернозем медленнее изменял в процессе компостирования pH,

по сравнению с дерново-подзолистой почвой, соответственно 0,003 pH в сутки и 0,013 pH в сутки.

При изменении влажности почв в сезонной динамике падение Eh запаздывает по времени от изменения влажности. Так, по полученным нами данным, при вычислении зависимости величины Eh от влажности в день ее изменения (1) и со сроком запаздывания на 10-15 дней (2) уравнение регрессии выглядело следующим образом: для дерново-подзолистой почвы горизонта A_1 $Eh_1 = 32,8 -0,06W$, $r_1 = -0,45$; $Eh_2 = 32,3 – 0,05W$, $r_2 = -0,45$. Для горизонта A_2 соответственно $Eh_2 = 2,0 – 0,09W$, $r_1 = -0,39$; $Eh_2 = 33,3 – 0,1W$, $r_2 = -0,43$.

При этом зависимость падения Eh от температуры компостирования была значительно выше. Для этого же горизонта A_2 $Eh = 30,0 – 0,31t^0$, $r_1 = -0,37$; $Eh_2 = 28,3 – 0,41\ t^0$, $r = -0,52$. В пахотном слое чернозема зависимость падения Eh от влажности была больше выражена, чем в дерново-подзолистой почве: $Eh_1 = 39,3 – 0,23W$, $r_1 = -0,34$; $Eh_2 = 46,8 – 0,61W$, $r_2 = -0,71$.

Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в течение полевого сезона, как и в течение всего года происходит динамично, зависит от множества факторов.

Влияние кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв на агроэкологическое состояние почв обусловлено совместным их воздействием на свойства, процессы и режимы почв с проявлением эффектов синергизма и антагонизма в разных интервалах pH и Eh и эффектов запаздывания изменения отдельных свойств почв от изменения pH и Eh (Савич В.И., Белопухов С.Л., Никиточкин Д.Н., Гукалов В.В., 2015). Это иллюстрируется данными следующей таблицы 42.

Таблица 42 - Изменение NO_3/NH_4, $Mn^{2=}$, Fe^{3+}, Fe^{2+} в зависимости от величины rH_2 почвенных растворов дерново-подзолистой почвы (площадка 1)

Показатель	**29.IV 1**	**4.V 2**	**11.V 3**	**14.V 4**	**21.V 5**	**25.V 6**	**29.V 7**	**1.VI 8**	**10.VI 9**
Eh	659	629	661	759	744	687	565	581	534
rH_2	32,6	30,2	34,2	37,2	36,8	34,8	30,8	30,8	29,2
$\underline{N\text{-}NO_3}$									
$N\text{-}NH_4$	4,0	5,8	10,2	15,4	2,2	0,2	0,7	1,4	0,9

$N\text{-}NO_3$	7,1	6,8	9,1	10,0	2,3	1,5	0,7	1,1	1,1
Mn^{2+}	4,1	7,7	6,6	4,7	6,1	6,8	10,1	4,0	8,9
Fe_2O_3	51,5	54,5	39,2	29,7	42,5	41,0	49,4	40,5	59,9
Fe^{3+}/Fe^{2+}	2,8	3,6	1,9	3,0	3,8	3,9	2,3	5,7	6,3
pH	4,9	4,2	5,5	6,5	5,6	5,6	5,7	5,4	5,4

Результаты таблица 42 показывают, что отмечается общая закономерность увеличения концентрации NO_3 и отношения NO_3/NH_4 при увеличении Eh и rH_2. Максимум этих зависимых переменных соответствует как максимуму Eh, так и максимуму pH (pH = 6,5). Однако для изменения содержания водорастворимых соединений Mn и Fe^{2+}, Fe^{3+} эти закономерности нарушаются.

Максимальное содержание в растворе Mn отмечается при низких значениях Eh (534, 565 мв по ХСЭ), однако не при самых низких значениях pH (pH = 5,7-5,4). При pH = 4,2 и 4,9 содержание подвижного марганца ниже, чем при pH = 5,7-5,4. Это соответствует и более высоким значениям Eh, т.е. отмечается антагонизм влияния на подвижность марганца значений pH и Eh.

Проявление эффектов синергизма и антагонизма pH и Eh идентифицируется и по содержанию водорастворимых соединений Fe^{3+}, Fe^{2+}. Так, минимальная концентрация Fe_2O_3 отмечается при высоких значениях Eh (758 мв), но при более нейтральных показателях pH (pH = 6,5).

Для дерново-подзолистых оглеенных почв наблюдаются сезонные закономерности в изменении скоростей движения различных катионов и анионов подвижности в почвах Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, NO_3, NH_4, которые определяются значениями pH и Eh. В таблице 43 показано изменение в дерново-подзолистой глеевой почве в сезонной динамике содержания

Таблица 43 - Изменение в дерново-подзолистой глеевой почве в сезонной динамике содержания водорастворимых соединений Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, NO_3, NH_4 от pH и Eh среды (площадка №3)

Показатель	**29.IV 1**	**4.V 2**	**11.V 3**	**14.V 4**	**21.V 5**	**25.V 6**	**29.V 7**	**1.VI 8**	**10.VI 9**
Eh	193	244	246	270	221	212	298	271	260
rH_2	19,4	20,7	21,1	22,1	20,2	20,2	23,3	21,9	21,6
$\underline{N\text{-}NO_3}$ $N\text{-}NH_4$	0,7	0,3	0,8	1,0	0,2	0,2	0,10	0,2	0,2

$N\text{-}NO_3$	12,6	6,4	14,4	17,7	2,5	2,1	2,6	4,4	4,1
Mn^{2+}	1,0	1,1	0,8	0,8	0,3	1,0	0,6	0,6	1,2
Fe_2O_3	10,6	5,4	8,7	7,3	4,1	2,2	7,6	11,7	11,5
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03
pH	6,3	6,1	6,3	6,4	6,4	6,4	6,5	6,3	6,3

водорастворимых соединений Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, NO_3, NH_4 от pH и Eh среды (площадка №3).

Результаты таблицы 43 показывают, что в оглеенных дерново-подзолистых почвах, по сравнению с неоглеенными, значительно ниже величина Eh и rH_2, что коррелирует с ранее полученными данными (Гукалов В.В., Баршадская С.И., Сорокин А.Е., 2020).

Важное агроэкологическое значение имеют связи водных, тепловых, воздушных, фосфатных, калийных режимов с кислотно-основными и окислительно-восстановительными режимами почв, характеризующие состояние тяжелых металлов в почвах. Все эти режимы обусловливают генезис и плодородие почв, смену ассоциаций почв и микроорганизмов.

С практической точки зрения, важно, что изменение степени гидроморфности и оглеения в ландшафте, в катене, в структуре почвенного покрова должно являться одним из факторов, определяющих корректировку всех составляющих систем земледелия.

Для характеристики окислительно-восстановительного состояния почв используют значения Eh в мв, $pe = -\lg e$; $rH_2 = Eh/30 + 2pH$;

$Eh = E_0 + [RT/nF] \cdot \ln(Ox\backslash Red)$

Однако E_0 для ионных форм Fe, Mn и их комплексных соединений сильно отличается. В связи с этим, только по величине Eh нельзя судить об отношении в почве Fe^{2+} и Fe^{3+}, Mn^{4+} и Mn^{2+} и т.д.

Показатель напряженности окислительно-восстановительных процессов в почвах: $rH_2 = Eh/30 + 2pH$. Однако величина $\Delta Eh/\Delta pH$ в разных почвах сильно отличается и является характеристической для почв и горизонтов.

Важное агроэкологическое значение имеет влияние Eh на поступление ионов в растения. Однако в почвоведении, как правило, не учитывают влияние Eh на процессы метаболизма в растениях.

Выводы

1. Оглеение почв развивается в условиях избыточного увлажнения и при недостатке O_2. «Изменение свойств почв при развитии оглеения отличается для промывного и непромывного типов водного режима» (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016). Временный анаэробиозис при промывном типе водного режима приводит к усилению интенсивности развития подзолообразования.

2. При развитии оглеения и анаэробных условий увеличивается содержание водорастворимых и подвижных соединений железа, марганца, алюминия, увеличивается отношение Fe/Mn, сужается отношение NO_3/NH_4 (Савич В.И., 2006).

3. Процессы оглеения характеризуются интенсивностью и скоростью их развития, гистерезисом (запаздыванием следствия от причины).

4. Для практических рекомендаций представляется необходимым учитывать интенсивность и скорость оглеения в почвах для корректировки различных систем земледелия (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021).

7.2 Изменение окислительно-восстановительного состояния почв при развитии подзолообразовательного и дернового процессов

Развитие подзолообразовательного процесса в почвах приводит к подкислению почв, дифференциации почвенного профиля с элювиально-иллювиальным распределением ила, полуторных окислов, Ca, Mg. Подкисление почв сопровождается увеличением Eh и переходом Fe^{2+} в Fe^{3+}, Mn^{2+} в Mn^{4+}. При этом водорастворимые органические лиганды

разлагающегося растительного опада, представленные, в основном, низкомолекулярными кислотами и фульвокислотами образуют с поливалентными катионами органо-минеральные комплексы и мигрируют с током воды в горизонт В при промывном типе водного режима. Этот горизонт является механическим и геохимическим барьером, поскольку состоит из более тяжелого гранулометрического состава почв, по сравнению с горизонтом A_2. В этом горизонте также существует термодинамический и физико-химический барьер для реакций взаимодействия ионов железа, марганца и других катионов, образования малорастворимых соединений, что связано с более высокой емкостью поглощения катионов в горизонте В, по сравнению с A_2.

В этом горизонте при снижении концентрации катионов водорода и увеличение концентрации анионов гидроксида может наблюдаться образование щелочного барьера, при этом повышенная концентрация кислорода в этом слое, по сравнению с A_0 и A_1, приводит к проявлению и окислительного барьера. При этом в A_1 проявляется сорбционный барьер, микробиологический барьер. Изменение по почвенному профилю температуры, влажности, pCO_2, pH, Eh сопровождается образованием термодинамических барьеров (Гукалов В.В., Конах М.Д., 2018; Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2019).

Проведенные нами исследования показали сезонную вертикальную (нисходящую и восходящую) и горизонтальную миграцию веществ в почвенном профиле. При этом верхние горизонты, естественно, влияют на нижележащие и за счет восходящих токов воды (при пересыхании верхнего слоя, при более высокой температуре A_1, Ап, при промерзании верхнего слоя, нижние горизонты почвенного профиля влияют на свойства верхних горизонтов.

При сельскохозяйственном использовании почв происходит изменение интенсивности развития подзолообразования. Однако при этом протекают 2

противоположно направленных процесса. Изменение биохимического состава опада от pH = 3,5 в хвойных лесах до pH = 5-6 – в полевых севооборотах приводит к снижению интенсивности развития подзолообразования в пахотных почвах. Однако образование гуматно-фульватного гумуса с Сгк:Сфк = 0,5-0,7 сопровождается развитием подзолообразования. В окультуренных почвах северной тайги это приводит к увеличению мощности A_1-Ап, но и к увеличению мощности нижерасположенного горизонта A_2. Развитие временного анаэробиозиса на хорошо окультуренных почвах усиливает этот процесс. В условиях южной тайги этот процесс также проявляется, но в меньшей степени.

Однако в основном окультуривание почв приводит к увеличению аэрации почв, некоторому повышению Eh и rH_2, что снижает интенсивность развитие процесса подзолообразования. Так, по данным Миненко А.К. (1991), в супесчаной целинной и окультуренной дерново-подзолистой почве содержание денитрификаторов составляло соответственно 2627 и 20001 (тыс. экз. на 1 г), содержание грибов соответственно 132 и 69.

По полученным нами данным, установлено, что в слабоокультуренной дерново-подзолистой почве в варианте без внесения удобрений и окультуренной почве в варианте без удобрений отношение Сгк : Сфк соответственно равно 0,7 и 1,4; степень окисления гуминовых кислот в вытяжке 0,1М $Na_4P_2O_7$ соответственно 0,13 и 0,26; количество микроскопических грибов соответственно 1700 тыс. клеток и 85 тыс. клеток; количество анаэробных азотфиксаторов соответственно $2,5 \cdot 10^3$ на 1 г почв и $0,6 \cdot 10^3$; микробной биомассы – 690 мг/кг почвы и 780.

Развитие дернового процесса почвообразования сопровождается уменьшением кислотности почв, накоплением гумуса, расширением отношения Сгк : Сфк, накоплением в верхнем слое почв биофильных элементов, оструктуриванием почв.

При анализе экспериментальных данных по почвам 7-польного полевого севооборота на слабоокультуренных почвах и на хорошо окультуренных с внесением удобрений энергоемкость гумуса в млн. ккал/га составляла соответственно 195-210 и 284-335, энергоемкость почв соответственно - 352 и 517-563 млн. ккал/га, поступило с послеуборочными остатками соответственно 11,7 и 23,9-24,5 млн. ккал/га. При этом вынос азота со стоковыми и инфильтрационными водами в кг/га составлял в слабо- и в хорошо окультуренной почве соответственно 1,7 и 19,8 - $N\text{-}NO_3$; 1,2 и 0,7 - $N\text{-}NH_4$ (Седых В.А., 2013). Это соответствует большей степени окисленности почв при их окультуривании.

По полученным нами данным, в окультуренной удобренной и в слабоокультуренной почве (Седых В.А., 2013) при близком значении Eh – 596-618 мВ по ХСЭ содержание $N\text{-}NO_3$ мг/кг составляло соответственно 71 и 58; $N\text{-}NH_4$ – 20 и 23; Fe^{2+} - 9 и 30 мг/кг (Подволоцкая Г.Б., 2019).

Выводы

1. Окислительно-восстановительное состояние почв существенным образом зависит от интенсивности развития почвообразовательных процессов – подзолообразования и дернового процесса.

2. Развитие этих почвообразовательных процессов приводит к изменению Eh, отношения Сгк : Сфк, количества грибной микрофлоры, денитрификаторов и, как следствие, отношения NO_3/NH_4, Fe^{3+}/Fe^{2+}, степени окисления органических веществ.

3. Для повышения плодородия почв перспективно регулирование скорости и интенсивности развития подзолообразования и дернового процесса.

7.3 Изменение окислительно-восстановительного состояния почв в катене, по горизонтам почвенного профиля

Окислительно-восстановительное состояние почв существенно отличается в почвах, расположенных на плато, склонах, в депрессиях, на

отдельных элементах ландшафта. Такое различие объясняется переменными показателями влажности, температуры и газового режима в почвах, что приводит к различной динамике роста и развития растений на этих элементах рельефа.

Ранее было показано, что окислительно-восстановительное состояние почв изменяется и по горизонтам почвенного профиля, что дополнительно обусловлено протеканием почвообразовательных процессов (Савич В.И., Гукалов В.В., Никиточкин Д.Н., 2016). Эти изменения подробно рассмотрены нами в предыдущих разделах диссертации.

В то же время, агрономическое значение имеет и изменение Eh по микрозонам почвенного профиля.

По полученным данным (Никиточкин Д.Н., Савич В.И., 2015), показатели pH(H_2O) по микрозонам дерново-подзолистой хорошо окультуренной почвы составляли в Ап – 5,7; 5,2; 6,2; 6,0; в A_2B_g – 5,9; 6,0; 6,1; 6,1. В разрезе дерново-подзолистой оторфенелой грунтово-глеевой почвы Мичуринского сада РГАУ-МСХА в Ап – 5,9; 5,9; 5,9; 5,8; в $A_2^Г$ – 5,4; 5,2; 5,7; 5,4; в $B^Г$ – 4,9; 5,6; 5,0; 4,9.

Изменение pH(H_2O) во влажной почве по микрозонам иллюстрируется данными следующей таблицы 44.

Таблица 44 - Изменение pH по горизонтам и микрозонам дерново-средне-подзолистой грунтово-глеевой почвы

Горизонт	**pH в микрозонах**
Ап	7,05-7,24
	6,33-6,35
	6,20-6,21
	6,82
	7,60-7,90
$A_2B^Г$	4,58-4,59
	4,48-4.50
	4,27-4,29
	4,39-4,29
$B_1B_2^1$	4,50-4,60
	4,58-4,59
	4,48-4,50
	4,27-4,29

	4,33-4,34

Для оценки варьирования pH и параметров, с ним взаимосвязанных, в пределах почвенного профиля нами предлагается несколько методов получения «фотографий» химических свойств почвенного профиля: I) контактные отпечатки на хроматографической бумаге; 2) с использованием ионообменных мембран; 3) электролиза; 4) путем отбора почвенного раствора микрозон в вакуумный блок; 5) с применением блока ионоселективных электродов; 6) контактные отпечатки на фотобумаге и на хроматографической бумаге, инпрегнированной различными комплексонами, кислотами, щелочами, окислителями, восстановителями.

Отпечатки химических свойств почвенного профиля можно получить в полевых условиях, с монолита почвы, естественной почвы и с почвы после обработки ее поверхности различными реагентами. Они могут быть проявлены при использовании специфических реакций, приводящих к образованию цветных растворов или осадков с определенными ионами, индикаторов на pH и окислительно-восстановительный потенциал. Затем с помощью денситометра находится содержание компонента в отдельных микрозонах.

Ниже приводим усовершенствованную методику получения контактных отпечатков химических свойств почвенного профиля на хроматографической бумаге. Объектом исследования выбрана дерново-подзолистая среднесуглинистая почва. Отпечаток захватывал горизонт A_1 - 0-18 см.

Монолит почвы увлажняется дистиллированной водой до 70% полной влагоемкости и выдерживается 2 суток для установления сорбционного равновесия. Затем на образец накладывается 3 сложенных вместе листа бумаги, смоченных водой или одним из применяемых растворителей. Верхний и нижний листы - фильтровальная бумага, она защищает от загрязнения

средний лист из хроматографической бумаги. Сверху на листы накладывается слой толстой фанеры и груз массой 1 кг (Савич В.И. и др., 2006).

Через заданное время взаимодействия рабочая хроматографическая бумага разрезается на квадраты по 2 $см^2$. Из каждого квадрата поглощенные соединения при установлении pH и Eh элюируются дистиллированной водой объемом 5 мл. Для определения содержания катионов и анионов элюирование проводится 2 мл 0,1н HCl при времени взаимодействия 1 час (или на 1 $см^2$ бумаги - 1 мл 0,1н HCl). В дальнейшем pH и Eh определяются в микроячейке на потенциометре; катионы и анионы - на атомном абсорбционном спектрофотометре в 3-кратной повторности.

Для изучения состава почвенного раствора применяются только 2 слоя бумаги - подстилающий и рабочий. Монолит увлажняется снизу водой. Слои бумаги, прижатые к монолиту, остаются сверху открытыми. За счет испарения происходят конденсация почвенного раствора из мезозон и концентрация его в мезозонах хроматографической бумаги. Этот процесс становится более интенсивным при нагревании внешнего листа хроматографической бумаги с помощью инфракрасной лампы или лампы накаливания. В таком случае можно определить состав почвенного раствора, но не концентрацию ионов в нем. Достаточная экспозиция бумаги и монолита почвы при изучении почвенного раствора 30 мин., при взаимодействии почвы с HCl, которой инпрегнирована бумага – 15 мин. Изменение значений pH и Eh разбавленного водой почвенного раствора по мезозонам почвы (общая площадь монолита 72 $см^2$), Eh в мВ по ХСЭ представлены в таблице 45.

Таблица 45 - Изменение значений pH и Eh разбавленного водой почвенного раствора по мезозонам почвы (общая площадь монолита 72 $см^2$), Eh в мВ по ХСЭ

№ мезозон по вертикали	**№ мезозон по горизонтали**							
	1		**2**		**3**		**4**	
	pH	**Eh**	**pH**	**Eh**	**pH**	**Eh**	**pH**	**Eh**
1	6,3	192	6,4	207	6,5	192	6,7	188
2	6,2	187	6,3	204	6,5	207	6,7	185
3	6,3	180	6,5	197	6,8	185	6,0	190
4	6,6	182	6,5	196	6,5	185	6,6	195

5	6,4	178	6,4	212	6,5	182	6,7	192
6	6,3	191	6,6	214	6,5	191	6,6	197
7	6,5	196	6,6	204	6,6	196	6,7	199
8	6,1	202	6,8	207	6,6	197	6,7	207
9	6,5	203	6,6	181	6,5	196	6,7	207
10	6,4	206	6,6	186	6,6	196	6,8	180
11	6,4	210	6,4	187	6,6	196	6,8	189
12	6,4	197	6,5	185	6,6	195	6,9	207
13	6,0	188	6,8	184	6,6	195	7,0	185
14	6,5	196	6,6	176	6,7	193	6,9	182
15	6,5	192	6,7	186	6,7	196	6,8	196
16	6,5	192	6,7	186	6,7	196	6,8	196
17	6,5	196	6,6	186	6,7	199	6,8	204
18	6,4	208	6,5	192	6,7	208	6,7	207
1	6,3	192	6,4	207	6,5	192	6,7	188

*) pH $_{вод}$ - 6,4; время взаимодействия - 30 мин., Eh - в мв по ХСЭ

Изменение значений pH и Eh разбавленного водой почвенного раствора по мезозонам почвы изучалось с использованием монолита общей площадью 72 см^2. В этом случае бумагу разрезали на квадраты 1 см^2, элюирование проводили 5 мл H_2O.

Как видно из таблицы 45, значения Eh колеблются от 178 до 214 мВ, pH - от 7 до 6. Максимум Eh в мезозоне не совпадает с минимумом pH.

Выводы

1. Окислительно-восстановительное состояние почв изменяется в пределах катены, в структуре почвенного покрова, по горизонтам почвенного профиля, в отдельных гранях и слоях структурных отдельностей, по микрозонам почвенного профиля.

2. Предлагается оценка изменения окислительно-восстановительного состояния почв по микрозонам почвенного профиля с использованием ионоселективных электродов, ионитовых мембран, химической автографии на хроматографической бумаге.

3. Изменение Eh по микрозонам почвенного профиля не всегда коррелирует с изменением pH, что обусловлено дополнительным влиянием на Eh еще ряда независимых переменных.

Глава 8 ИНФОРМАЦИОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КИЛОТНО-ОСНОВНОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ

8.1 Энергетическая оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв

Энергетическая оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв идентифицируется по взаимосвязям свойств почв с pH и Eh среды, по составу продуктов испарения из почв, содержанию в почвах положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений ионов, оксидантов и антиоксидантов, содержанию в испарениях из почв положительно и отрицательно заряженных аэроионов (Савич В.И., Сычев В.Г., Балабко П.Н., Гукалов В.В., 2015; Савич В.И., Гукалов В.В., Поветкина Н.Л., 2016; Гукалов В.В. , Савич В.И. , Панова П.Ю., 2019).

8.1.1 Изменение содержания подвижных и водорастворимых соединений ионов в зависимости от pH и Eh среды

В условиях высокой влажности почв и непромывном водном режиме в почвенных растворах увеличивается отношение Ca/Mg и Fe/Mn (Савич В.И., Наумов В.Д., ГукалоВ В.В., Лось К.Е., Даниленко А.А., 2018). Это иллюстрируется данными следующей таблицы 46, где представлено

Таблица 46 - Соотношение катионов в почвах в условиях оптимального и избыточного увлажнения

Почва	Вариант увлажнения	Ca/Mg	Fe/Mn
дерново-подзолистая, контроль	оптимальное	131,6±23,3 55,3±8,6 = 2,4	0,02 8,56±3,1 = 0,002
	избыточное	36,2±3.3 7,7±0,8 = 4,7	0,16±0,02 10,40±1,3 = 0,01
дерново-подзолистая хорошо окультуренная	оптимальное	145,6±15,7 65,6±3,1 = 2.2	0,02 3,2±1,7 = 0,006
	избыточное	64,4±6,7 22,8±1,7 = 2,8	0,11±0,01 4,20±0,8 = 0,03

соотношение катионов в почвах (г/мл), компостировавшихся при оптимальном и избыточном увлажнении (n = 16).

Видно, что «избыточное увлажнение почв приводит к увеличению подвижных железа и марганца и уменьшению подвижности кальция и магния (Егоров Д.Н., 2008). При этом увеличивается отношение подвижных Ca/Mg и Fe/Mn.

Изменение содержания соединений ионов в дерново-подзолистых почвах при развитии анаэробиозиса (время – 10 дней, мг/л) представлено в таблице 47 (Савич В.И., Смарыгин С.Н., Гукалов В.В., Раскатов В.А., Поляков А.М., 2019).

Таблица 47 - Изменение содержания соединений ионов в дерново-подзолистых почвах при развитии анаэробиозиса

Почва	Увлажнение	pH	Eh мв по ХСЭ	Fe *	Mn *
$ДП_2ОК_3$	60% ПВ	7,4	146	3,0	21,9
	100% ПВ	8,6	115	5,8	25,1
$ДП_2ОК_1$	60% ПВ	6,1	120	9,2	24,6
	100% ПВ	7,5	100	15,3	26,3

*) $ОК_1$ – слабоокультуренная, $ОК_3$ – хорошо окультуренная

* вытеснение мембраной МА-ЭДТА

Результаты таблицы 47 свидетельствуют об изменении подвижности ионов при избыточном увлажнении исследуемых почв разной степени удобренности.

Такое же изменение содержания NO_3 было нами отмечено в почвах при избыточном увлажнении почв (Савич В.И., Смарыгин С.Н., Гукалов В.В., Раскатов В.А., Поляков А.М., 2019). Результаты представлены в таблице 48.

Таблица 48 - Изменение pNO_3 при избыточном увлажнении почв

Почва	Увлажнение	$pNO_3 = -lgNO_3$, моль $л^{-1}$	
		начальная	через 6 дней
дерново-подзолистая	оптимальное	2,3	2,3
	избыточное	2,5	2.5

чернозем	оптимальное избыточное	1,7 2,9	1,7 4,8

Изменение Eh сопровождается изменением содержания нитратов в почве и подвижных соединений. Это имеет важное агрономическое значение. Избыточное увлажнение исследуемых почв способствует подщелачиванию среды, восстановлению почв, что приводит к увеличению подвижности железа и марганца, к увеличению отношения Ca/Mg и Fe/Mn, к уменьшению активности NO_3.

Избыточное увлажнение почв приводит и к изменению соотношения подвижных катионов в почвах, что важно знать при корректировке системы удобрений на почвах разной степени гидроморфности и в зависимости от погодных условий (Савич В.И., Смарыгин С.Н., Гукалов В.В., Раскатов В.А., Поляков А.М., 2019).

8.1.2 Влияние pH и Eh среды на содержание в почвах заряженных частиц

pH и Eh среды определяют процессы ионного обмена, растворения осадков, комплексообразования, в т.ч. реакции протонирования и гидратообразования комплексов. Содержание подвижных соединений железа в дерново-подзолистой хорошо окультуренной почве представлено в таблице 49 (Савич В.И., Смарыгин С.Н., Гукалов В.В., Раскатов В.А., Поляков А.М., 2019).

Таблица 49 - Содержание подвижных соединений железа в дерново-подзолистой хорошо окультуренной почве, мкг/с²

Влажность	**U = 5 В, t = 1 мин.**		**U = 75 В, t = 1 мин.**		**U = 75 В, t = 30 мин.**	
	-	+	-	+	-	+
оптимальная	1,58±0,25	1,08±0,04	1,19±0,06	1,05±0,07	2,54±0,84	1,07±0,06
избыточная	2,06±0,09	2,08±0,09	2,17±0,08	2,35±0,11	2,21±0,08	2,47±0,08

Из результатов таблицы 49 видно, что с увеличением напряжения на электродах и времени электролиза количество вытесняемого из почв железа возрастает. Оно увеличивается в почве в условиях избыточного увлажнения

по сравнению с почвой оптимального увлажнения. При этом в почве избыточного увлажнения несколько больше доля положительно заряженных соединений железа, очевидно, не связанных с органическими лигандами.

Избыточное увлажнение почв и возникающие при этом изменения pH и Eh почв приводят к изменению состава продуктов испарений из почв (Габбасова И.М., Гукалов В.В., Савич В.И., Гарипов Т.Т., 2019) Это приводило и к разной биологической активности этих испарений.

Видно, что «биологической активностью обладают как испарения из почв, так и продукты транспирации растений. Эти продукты большее влияние оказывали на корни проростков, по сравнению со стеблями. Биологическая активность отличалась для продуктов испарений разных почв и горизонтов. Биологическая активность испарений из гумусированных пахотных слоев была выше, а из оглеенных горизонтов – ниже» (Никиточкин Д.Н., 2016, Габбасова И.М., Васенев И.И., Савич В.И., 2017). Полученные данные о влиянии химических соединений, выделяемых из дерново-подзолистых почв и сорбированных активированным углем, на развитие проростков кресс-салата, приведены на рисунке 24.

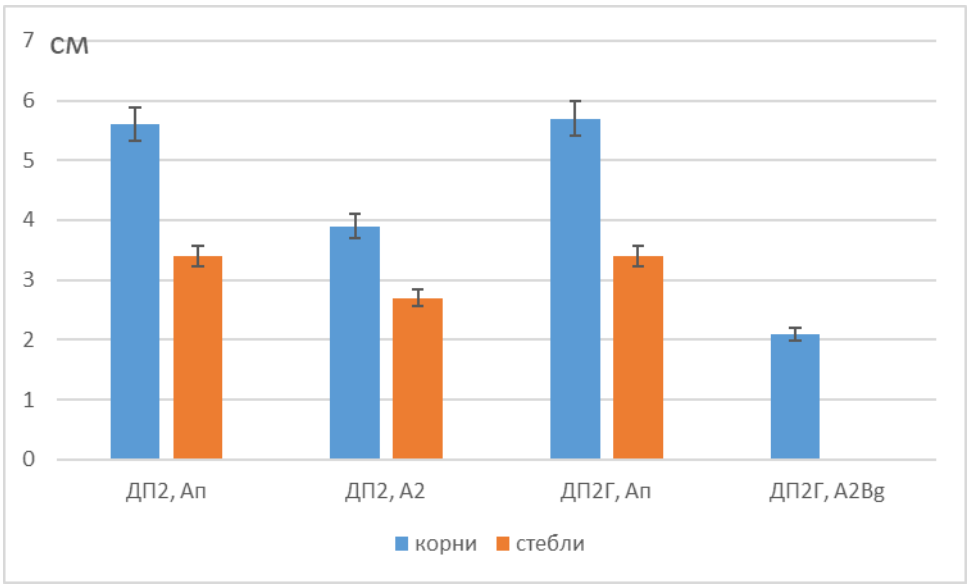


Рисунок 24 – Рост и развитие проростков кресс-салата под действием химических соединений, выделяемых из дерново-подзолистых почв

В другом эксперименте для сорбции газов из воздуха применяли активированный уголь, который помещали в чашки Петри с семенами кресс-салата, заливали 10 мл дистиллированной воды, ежедневно контролировали всхожесть, энергию прорастания, длину корней и длину стеблей. Оценка действия химических веществ, которые диффундируют из почв сорбируются на угле, и проведенные в полевых условиях на рост и развитие проростков кресс-салата представлены в таблице 50.

Таблица 50 – Действие химических веществ, выделяемых почвой на рост и развитие проростков кресс-салата

Горизонт	**Длина, см**	
	Корни 7 сут./10 сут.	**Стебли 7 сут./10 сут.**
Р-1		
Ап	5,6±0,3 / 7,8±0,4	3,4±0,2 / 5,2±0,3
A_2	3,9±0,8 / 5,5±0,3	2,7±0,3 / 4,8±0,3
A_2B	4,6±0,9 / 7,1±0,4	2,7±0,3 / 5,0±0,4
B_1	5,4±0,8 / 8,0±0,4	2,7±0,2 / 5,2±0,4
B_2	3,4±0,9 / 6,9±0,3	2,8±0,3 / 5,3±0,4
Р-2		
Ап	5,1±0,8 / 7,5±0,4	3,4±0,2 / 5,5±0,3
A_1	3,7±0,5 / 5,6±0,3	3,1±0,2 / 5,3±0,4
A_2B	7,4±0,7 / 9,9±0,5	3,0±0,2 / 5,4±0,3
B_1	4,3±0,8 / 7,0±0,4	2,2±0,2 / 4,9±0,3
B_2	3,9±0,9 / 6,9±0,3	2,5±0,3 / 4,6±0,3
Р-3		
Ап	5,7±0,7 / 7,9±0,4	3,4±0,2 / 5,4±0,3
A_2	5,0±0,5 / 7,7±0,4	3,0±0,2 / 5,2±0,3
A_2B_g	2,1±0,6 / 5,1±0,3	1,9±0,3 / 4,1±0,3
B_1	5,4±1,1 / 8,1±0,5	2,5±0,2 / 4,9±0,4
B_2	6,7±1,1 / 8,7±0,5	3,2±0,2 / 5,0±0,4

Как следует наших данных и исследований, проведенных ранее, химические вещества, выделяемые из почв, оказывают различное действие на динамику прорастания семян, как это следует по семенам кресс-салата. Наиболее динамично развиваются проростки, на которые оказывает действие комплекс химических соединений из верхних горизонтов, в которых содержание органических веществ больше, чем в нижних горизонтах. Однако

имеются и отклонения от этого, что можно объяснить наличием органических компонентов от корневых систем растений, которые при разложении выделяют физиологически активные вещества, ускоряющие рост и развитие семян и проростков. Стимуляция роста и развития растений под действием химических веществ, выделяемых из горизонта A_2 и A_2B разреза 3 была наименьшей, по сравнению с другими горизонтами, что коррелирует с результатами других авторов (Никиточкин Д.Н., 2016).

В исследованных образцах также было проведено определение концентрации ионов тяжелых металлов в испарениях из почв, т.е. в газовой фазе над раствором. Очевидно, что в соответствии с законом Генри при загрязнении почв различными металлами, например, свинцом, содержание его в испарениях в газовой фазе из почв возрастает. Причем возрастание концентрации ионов металлов может быть значительным. Установлено, что в испарениях из черноземов увеличение концентрации свинца и меди может возрастать на 30-35% (до 0,07-0,08 мг/л); никеля – в 20 раз (до 0,2 мг/л); железа – в 5 раз (до 0,02 мг/л). При определении концентраций металлов в газовой фазе из деградированного чернозема с меньшим содержанием гумуса концентрация Pb в испарениях из почв по сравнению с раствором увеличилось в 5-5,5 раз (до 1,1 мг/л), Fe – в 1,7-2 раза (до 0,05-0,06 мг/л); Mn – в 10 раз (до 0,2 мг/л); Cu – в 2 раза (до 0,02 мг/л) (Подволоцкая Г.Б., 2019; Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Изменение окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв приводит к изменению динамики испарения из почв аэроионов. Наличие как в почве, так и в газовой фазе различающихся по составу, по массе, заряду положительно и отрицательно заряженных аэроионов способно влиять на рост и развитие растений, в конечном итоге увеличивая урожай и качество сельскохозяйственных культур.

В проведенных ранее исследованиях было установлено, что под действием оптимальных доз отрицательных аэроионов увеличивается

всхожесть и энергия прорастания семян, возрастает динамика роста и развития растений. Основное количество отрицательно заряженных аэроионов в воздухе – это отрицательные ионы кислорода, например, O_2^-, которые постоянно образуются в природе под действием различных факторов. Отрицательные ионы кислороды оказывают благоприятное воздействие на растения, животных и человека.

Что касается аэроионов, то «положительно заряженные аэроионы оказывают негативное действие на организм. В то же время, отсутствие в воздухе аэроионов обеих полярностей негативно действует на биологические объекты. Нормальные показатели аэроионов (ион/см^3) составляют 1000-1400; воздух в крупных городах имеет их содержание 1100-1500; воздух электрокурортов - 1800-3700; воздух вблизи водопадов и прибоя - (100-200)*10^3» (Подволоцкая Г.Б., 2019; Гукалов В.Н., 2015).

В проведенных нами исследованиях в опыте 1 оценивалось содержание аэроионов в воздушной среде над образцами почв, залитыми водой в течение 2 недель (, Гукалов В.Н., 2015; Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

В опыте 2 исследования аэроионного состава воздуха проводилось с использованием счетчика аэроионов малогабаритного МАС-01 в соответствии с нормативной документацией СанПИН 2.2.4 1294-03 «Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений».

Оценивалась концентрация аэроионов (ион/см^3) положительной и отрицательной полярности и коэффициент униполярности. В качестве объектов исследования, использовался почвенный раствор над дерново-подзолистой почвой среднесуглинистого гранулометрического состава (горизонт Ап), компостированной 2 недели в условиях оптимальной и избыточной влажности. Для сравнения исследовалось содержание аэроионов над черноземом, Ап), компостированным в условиях оптимальной и избыточной влажности с загрязнением и без загрязнения свинцом, а также над

таким же черноземом, дегумифицированным (выпаханным), загрязненным и не загрязненным Pb (таблица 51). Анализы проведены испытательной лаборатории «ЛокИнвест»: к 200 г почвы добавляли 1 г $Pb(NO_3)_2$ (Гукалов В.Н., 2015; Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Таблица 51 - Содержание аэроионов в поверхностных водах над образцами чернозема ($a \cdot 10^3$)

Образцы почв и помета	**Положительно заряженные**	**Отрицательно заряженные**
чернозем	0,09±0,01	0,17±0,04
чернозем + Pb	0,11±0,01	0,05±0,01
чернозем выпаханный	0,14±0,04	0,13±0,04
чернозем выпаханный + Pb	0,06±0,01	0,07±0,01
чернозем + помет	0,12±0,01	0,24±0,04
чернозем + Pb + помет	0,15±0,01	0,09±0,01
чернозем выпаханный + помет	0,19±0,04	0,18±0,04
чернозем выпаханный + Pb + помет	0,11±0,01	0,08±0,01

Как видно из результатов таблицы 51, можно отметить тренд увеличения доли положительно заряженных аэроионов при загрязнении почв свинцом, а также при добавлении помета. При оценке полученных данных с использованием непараметрических критериев различия содержание положительно заряженных аэроионов в черноземе выше в 2 случаях из 8, при добавлении свинца - в 7 случаях из 8. В деградированном (выпаханном) черноземе содержание положительно заряженных аэроионов выше, чем отрицательно заряженных - в 4 случаях из 8; при добавлении свинца - в 6 случаях из 8. Результаты по концентрации аэроионов в испарениях из почв в зависимости от степени развития анаэробиозиса и загрязнения почв тяжелыми металлами (Pb, Cd, Cu) представлены в таблице 52.

Таблица 52 - Концентрация аэроионов в газовой фазе от испарений почв в зависимости от степени развития анаэробиозиса и загрязнения почв Pb, Cd, Cu

Вариант	**Концентрация аэроионов, ион/см^3**	**К$_{униполярности}$**

	«+» полярности	«–» полярности	
почва оптимального увлажнения	$< 0,1 \cdot 10^3$	$(0,15 \pm 0,04) \cdot 10^3$	3,2±1,4, мах = 8,5
почва избыточного увлажнения	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$(0,12 \pm 0,02) \cdot 10^3$	2,9±1,2, мах = 7,5
почва, незагрязненная Pb	$(0,10 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$(0,15 \pm 0,03) \cdot 10^3$	2,0±0,4
почва, загрязненная Pb	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$	4,5±1,3
почва, загрязненная Cd	$(0,12 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$(0,13 \pm 0,01) \cdot 10^3$	4,6±1,2
почва, загрязненная Cu	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$	4,4±1,2

Как видно из результатов таблицы 52, при загрязнении почв свинцом несколько возрастает количество аэроионов положительной полярности, уменьшается «содержание аэроионов отрицательной полярности, и увеличивается коэффициент униполярности. В испарениях из почв избыточного увлажнения, по сравнению с испарениями из почв оптимального увлажнения» (ПОдволоцкая Г.Б., 2019), несколько уменьшается доля аэроионов отрицательной полярности и коэффициент униполярности (Гукалов В.Н., 2015; Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

Содержание аэроионов в дерново-подзолистых почвах и черноземах, компостированных в условиях оптимального и избыточного увлажнения приведены в следующей таблице 53.

Таблица 53 – Концентрация аэроионов и коэффициент униполярности в испарениях из почв, загрязненных и незагрязненных Рв, и компостированных в условиях оптимального и избыточного увлажнения, n = 8

Вариант	**Концентрация аэроионов, ион/см^3**		**$К_{униполярности}$**
	«+» полярности	**«–» полярности**	
чернозем оптимального увлажнения	$< 0,1 \cdot 10^3$	$(0,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	сред. – 1,0±0,1 max – 2,0 min – 0,5
чернозем избыточного увлажнения	$(0,12 \pm 0,02) \cdot 10^3$	$(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	сред. – 3,2±2,7 max – 23,0 min – 0,0
чернозем оптимального увлажнения + Pb	$< 0,1 \cdot 10^3$	$(0,12 \pm 0,01) \cdot 10^3$	сред. – 8,5±7,7 max – 66,0 min – 0,0
чернозем избыточного увлажнения + Pb	$< 0,1 \cdot 10^3$	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$	сред. - 1,1±0,2 max – 2,0 min – 0,07
дерново-подзолистая почва	$< 0,1 \cdot 10^3$	$(0,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$	сред. – 1,7±0,7 max – 7,0

оптимального увлажнения			min – 1,0
дерново-подзолистая почва избыточного увлажнения	$< 0{,}1 \cdot 10^3$	$< 0{,}1 \cdot 10^3$	сред. – 1,4±0,5 max – 4,4 min – 0,0
чернозем деградированный оптимального увлажнения	$< 0{,}1 \cdot 10^3$	$< 0{,}1 \cdot 10^3$	сред. – 3,2±0,9 max – 8,0 min – 0,8
чернозем деградированный избыточного увлажнения	$< 0{,}1 \cdot 10^3$	$< 0{,}1 \cdot 10^3$	сред. – 1,5±0,5 max – 5,0 min - 0,5
чернозем деградированный оптимального увлажнения + Pb	$< 0{,}1 \cdot 10^3$	$(0{,}12 \pm 0{,}02) \cdot 10^3$	сред. – 1,6±0,7 max – 7,0 min – 0,1
чернозем деградированный избыточного увлажнения + Pb	0,13±0,01	$(0{,}1 \pm 0{,}01) \cdot 10^3$	сред. – 7,5±1,9

Таким образом, представленные результаты, могут коррелировать с энергетическими характеристиками для изучаемой термодинамической системы и могут быть дополнительной энергетической характеристикой почвы, водных вытяжек, состава газовой фазы.

Относительная оценка энергетического состояния исследуемых объектов «может быть проведена при среднеарифметической оценке данных показателей от 100%: $\Sigma X_i/X_{max}$. Однако, более вероятно, что каждый из этих показателей характеризует энергетику в неодинаковой степени, и интегральный показатель - есть функция: $(\Sigma k_i X_i) : (X_{max}/n)$. В данном соотношении важной величиной является величина k_i (степень влияния X_i на энергетику объекта) (Подволоцкая Г.Б., 2019), которая может быть определена экспериментально с учетом возрастающих аналитических возможностей. Рассчитанные нами данные по интегральным энергетическим показателям почв и водных вытяжек из них представлены на рисунке 25.

Рисунок 25 - Интегральные энергетические показатели почв и водных вытяжек из них

Как видно из представленных данных, «интегральные энергетические показатели выше для почв, чем для водных вытяжек из них. Очевидно, что в почвенных образцах они будут отличаться по сезонам года, системам удобрений, севооборотам и т.д. В почвах максимальной энергетикой обладает чернозем. Аналогичная тенденция и для водных вытяжек из почв», что коррелирует с ранее проведенными исследованиями (Никиточкин Д.Н., 2016).

8.1.3 Энергетическая оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв по параметрам, оцениваемым методом газоразрядной визуализации

Еще одним вариантом по которому можно провести энергетическую оценку окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв является оценка параметров с использованием метода газоразрядной визуализации. Результаты исследований свидетельствуют (таблицы 54 и 5)5, что «энергетические показатели почв выше, чем показатели водных вытяжек из них (за исключением фрактальности по изолинии). Отличаются рассмотренные показатели и для отдельных почв и водных вытяжек. При

сравнении энергетики разных почв видно, что наименьшей интенсивностью линий и длиной изолиний характеризуются дерново-подзолистые почвы и водные вытяжки из этих почв. Большей величиной отличаются эти показатели у чернозема» (НикиточкинД.А., 2016, Подволоцкая Г.Б., 2019).

Таблица 54 - Информационно-энергетическая характеристика полей почв и растений методом газоразрядной визуализации (ГРВ)

Объект	Средняя интенсивность пика	Энтропия по изолинии	Фрактальность по изолинии	Длина
почвы: n = 32	77±4	1,60±0,05	1,70±0,01	155±9
n = 28	85±5	1,90±0,04	1,70±0,03	550±40
чернозем, Ап	100±4	1,90±0,05	1,50±0,02	700±95
дерново-подзолистая, Ап	60±15	2,10±0,04	1,80±0,02	350±60
водные вытяжки из Ап: чернозема	85±5	1,5±0,1	1,80±0,03	170±25
водные вытяжки из Ап: дерново-подзолистой почвы	80±4	1,50±0,04	1,70±0,02	145±15

Таблица 55 - Энергетические показатели водных вытяжек из дерново-подзолистых почв Мичуринского сада РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева

Почва	Средняя интенсивность пика	Энтропия по изолинии	Фрактальность по изолинии	Длина изолинии
$ДП_2$, Р-1	80±5	1,7±0,2	1,70±0,04	140±20
$ДП_2^{Г,}$ Р-3	82±4	1,6±0,2	1,80±0,05	150±10

Нами также подтерждено, что энергетическая характеристика дерново-подзолистых почв разной степени оглеения практически одинаковая (Никиточкин Д.Н., 2016). Энергетическая оценка почв сегодня представляется важным инструментом характеристики разных почв.

Энергетическую оценку окислительно-восстановительного состояния почв дает и определение в почвенных растворах оксидантов и антиоксидантов, что представлено в следующих таблицах 56 и 57.

Таблица 56 - Идентификация образцов при определении антиоксидантов и оксидантов в почвенных вытяжках

№	Название почв	Влажность
1	чернозем выщелоченный	оптимальная
2	- « -	избыточная
3	чернозем южный	оптимальная
4	- « -	избыточная
5	чернозем обыкновенный	оптимальная
6	- « -	избыточная
7	дерново-подзолистая Мичуринский сад, Р-1	оптимальная
8	- « -	избыточная
9	Р-3	оптимальная
10	- « -	избыточная
11	Р-2	оптимальная
12	- « -	избыточная
13	чернозем обыкновенный	оптимальная
14	- « -	избыточная
15	чернозем типичный	оптимальная
16	- « -	избыточная
17	чернозем осветленный	оптимальная
18	- « -	избыточная
19	чернозем деградированный уплотненный	оптимальная
20	- « -	избыточная

Результаты анализа биологически активных соединений по данным сертифицированной лаборатории г. Калининграда.

Таблица 57 - Суммарное содержание водорастворимых антиоксидантов (амперометрическим методом)

№	Суммарное содержание водорастворимых антиоксидантов, мкг/г (в пересчете на кверцетин)	Содержание каротиноидов, мкг/г	Содержание рутина, мг/100 г	Содержание витамина С, мг/100 г	Суммарное содержание полифенолов, (в пересчете на галловую кислоту), мг/г	Антирадикальная активность (в пересчете на аскорбиновую кислоту), мкг/г
1	7,86	НПО	2,47	2,46	0,106	7,46
2	4,50	0,005	2,92	1,82	0,117	3,60
3	2,88	0,184	1,45	1,93	0,108	5,36
4	5,45	НПО	1,51	1,18	0,079	3,47
5	0,09	НПО	2,00	0,94	0,077	11,26
6	8,04	НПО	2,62	1,23	0,274	6,73
7	НПО	0,019	3,46	0,52	0,229	6,36
8	0,31	0,451	1,67	0,62	0,203	6,41
9	НПО	НПО	1,51	2,34	0,183	2,05
10	11,62	НПО	2,94	3,10	0,347	13,50
11	НПО	НПО	3,17	2,85	0,188	1,93
12	6,63	НПО	1,05	5,40	0,131	6,03
13	0,84	0,064	1,78	НПО	0,275	1,54

14	2,26	НПО	1,99	2,07	0,215	8.82
15	2,79	0,184	2,25	1,81	0,179	2,57
16	2,16	НПО	5,38	1,31	0,166	9,02
17	2,74	0,039	3,16	1,03	0,187	8,61
18	6,09	0,200	2,73	2,06	0,103	2,88
19	0,67	НПО	1,30	НПО	0,157	1,60
20	0,52	0,074	1,94	НПО	0,145	4,77

Обобщенные данные по содержанию оксидантов и антиоксидантов в исследуемых почвах почвах при оптимальной и избыточной влажности приведены в следующей таблице 58.

Таблица 58 – Биологически активные вещества в почвах

Показатели	**Оптимальная влажность**		**Избыточная влажность**	
	$\overline{\delta}$	**увеличение**	$\overline{\delta}$	**увеличение**
антиоксиданты	0,12±0,05		0,36±0,10	в 8 случаях из 10
каротиноиды	0,04±0,02		0,07±0,04	
рутин	2,20±0,2		2,50±0,4	в 7 случаях из 10
винамин С	1,40±0,3		1,40±0,3	в 6 случаях из 10
полифенолы	0,17±0,02	В 7 случаях из 8	0,18±0,03	
антирадикальная активность	4,80±1,1		6,5 0±1,1	в 6 случаях из 10

Избыточное увлажнение почв влияет на рост концентрации антиоксидантов и антирадикальнаую активность почвенных растворов. Антирадикальная активность и содержание антиоксидантов отличаются в дерново-подзолистых почвах и черноземах, что иллюстрируют данные рисунка 26.

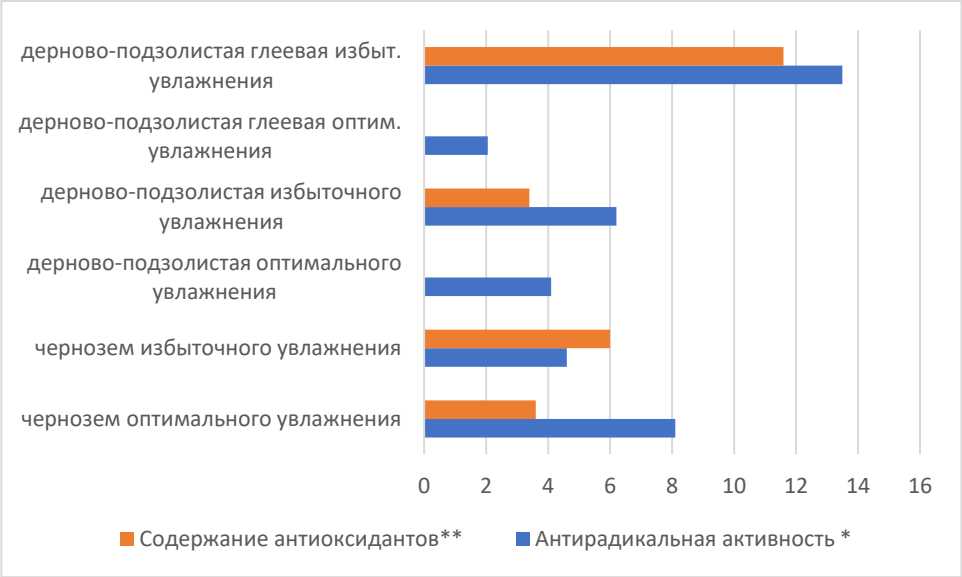


*Рисунок 26 - Антирадикальная активность и содержание антиоксидантов в дерново-подзолистых почвах и черноземах, *) в мкг/г; **) в мкг/г*

Из результатов рисунка 26 следует, что антирадикальная активность и содержание антиоксидантов наиболее велики в Ап оглеенной оторфенелой дерново-подзолистой почвы. Например, в условиях компостирования и при избыточном увлажнении антирадикальная активность равна 13,5 мкг/л, а содержание антиоксидантов - 11,6 мкг/г. В черноземах оптимального увлажнения, по сравнению с дерново-подзолистыми почвами оптимального увлажнения, антирадикальная активность и содержание антиоксидантов выше.

Антирадикальная активность и содержание антиоксидантов отличалось для отдельных горизонтов почв. Так, для Ап и В дерново-подзолистых почв антирадикальная активность составляла 8,1±0,9, содержание антиоксидантов 2,7±1,5, а для горизонта В соответственно 6,4 и 0,3 мкг/г (Подволоцкая Г.Б., 2019).

Выводы

1. Предлагается энергетическая оценка кислотно-основного и ОВ состояния почв по изменению подвижности ионов в почвах при их компостировании в условиях оптимального и избыточного увлажнения, по содержанию положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений ионов в почве, по составу аэроионов, испаряющихся из почв, по параметрам, оцениваемым в изучаемых почвах методом газоразрядной визуализации, по содержанию в почвах оксидантов и антиоксидантов.

2. В условиях избыточного увлажнения почв и при развитии восстановительных условий увеличивается содержание водорастворимых соединений железа, марганца, при этом увеличивается соотношение Fe/Mn, Ca/Mg, уменьшается содержание NO_3, уменьшается соотношение положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений

катионов, уменьшается биологическая активность, оцениваемая методов биотестов – прорастанием семян.

В испарениях из избыточно увлажненных почв несколько уменьшилась доля аэроионов отрицательной полярности. В почвенных растворах избыточно увлажненных почв увеличилась антирадикальная активность почвенных растворов и содержание в них антиоксидантов.

8.2 Информационная оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв

Информационная оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв проводится по математическим взаимосвязям между свойствами почв, по их изменению во времени и в пространстве.

Информационная оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв идентифицируется по кинетике и термодинамике протекающих процессов, депонирующей способности, суспензионному эффекту, наличию в почвах положительно и отрицательно заряженных соединений, по составу продуктов испарений из почв и транспирации из растений, «по составу в испарениях из почв положительно и отрицательно заряженных аэроионов, легких и тяжелых аэроионов, содержанию в почвенных растворах» (Подволоцкая Г.Б., 2019) оксидантов и антиоксидантов.

Дополнительную информационную оценку кислотно-основного и ОВ состояния почв дает анализ факторов, определяющих растворимость в почве осадков, явлений конкурирующего комплексообразования с учетом процессов протонирования и гидратообразования (рисунки 8-17) (Славгородская М.А., 2010, 2011, 2012; Яковлева И.Е., 1983; Мельник О.А., 2011, 2012; Муравьев Е.И., 2007, 2008; Курганский В.П., 2003; Волошина Г.В., 2009, 2010, 2011; Баринов В.Н., 2002; Блохин Ю.Н., 1983; Белюченко И.С., 2008, 2009, 2010).

С нашей точки зрения, информационную оценку целесообразно проводить для свойств, процессов и режимов, для системы почва – растение -

микроорганизмы. По полученным нами данным, чаще отмечается последовательность влияния кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв на их свойства во времени и в пространстве (по профилю почв, в структуре почвенного покрова, в слоях и гранях структурных отдельностей, в прикорневой зоне (Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2017).

Отмечается синергизм и антагонизм влияния кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния на свойства почв. Это иллюстрируется представленными ранее графиками. Для оценки взаимосвязи и влияния каждой характеристики почвы и ее динамики во времени необходимо оценивать их математическим уравнениям и по уравнениям парной корреляции множественной регрессии. Однако их достоверность определяется интервалом выбранных независимых переменных (Подволоцкая Г.Б., 2019). Так, при повышении pH от 4,5 до 6,0 подвижность фосфатов в дерново-подзолистых почвах возрастает, при pH = 6-7 – стабилизируется, а при pH > 8,0, в связи с образованием 3-х замещенных фосфатов, их подвижность в почве падает.

При увеличении содержания гумуса в почве и изменении Eh характер всех взаимосвязей свойств почв изменяется. Он нарушается и при значительном увеличении или уменьшении величины хотя бы одной из независимых переменных.

Важное агроэкологическое значение имеют закономерности изменения свойств почв от pH и Eh среды. При этом отмечается синергизм и антагонизм влияния pH и Eh на отдельные свойства почв. Это влияние отличается в разных интервалах pH и Eh, зависит от последовательности реакций. Как правило, протекание одних реакций подготавливает условия для протекания последующих реакций (Габбасова И.М., Савич В.И., Гукалов В.В., 2016; Гукалов В.В., Баршадская С.И., Сорокин А.Е., Савич В.И., Суккар Л. 2020).

По полученным нами данным (Габбасова И.М., Гукалов В.В., Савич В.И., Гарипов Т.Т, 2019), pH среды коррелирует с содержанием обменного К. Так, в дерново-подзолистых почвах при pH_{KCl} = 4-5 содержание обменного калия составляло при содержании гумуса 1-2% - 81 мг/кг, при 2-3% гумуса – 127 мг/кг; при содержании больше 3% гумуса – 136 мг/кг. При pH = 6-7 эти показатели были соответственно равны 226, 264 и 367 мг/кг.

Содержание гумуса и pH среды в значительной степени влияют и на подвижность фосфатов. Так, для дерново-подзолистых почв хозяйства «Красный Балтиец» Московской области при pH_{KCl} = 4-5 и содержании гумуса для разных вариантов опытов на уровне 1-2, 2-3 и > 3 содержание подвижных фосфатов в почвах составляло 121±6, 125±7 и 107±5 мг/кг, а при pH = 6-7 соответственно 227±14, 457±25 и 337±17 мг/кг.

Для дерново-подзолистых почв хозяйства «Прогресс» Московской области содержание подвижных форм P_2O_5 при pH = 4-5 и содержании гумуса 1-2, 2-3 и > 3% составляло соответственно 102,0; 66,2 и 111,7 мг/кг, а при pH > 6,0 соответственно 163,5; 200,8 и 215,1 мг/кг (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

С агрономической точки зрения важное значение имеет появление неблагоприятных свойств почв при их затоплении (токсичных концентраций Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, CO_2, H_2S, NH_3).

Совместное влияние pH и содержания гумуса проявляется и по изменению подвижности в почвах микроэлементов. Так, для хозяйства «Красный Балтиец» Московской области на дерново-подзолистых почвах при pH = 4-5 и содержании гумуса 1-2, 2-3 и > 3 содержание бора составляло 0,33; 0,46 и 1,32 мг $кг^{-1}$, содержание цинка соответственно 0,7; 1,4 и 2,2 мг/кг. При pH = 6-7 и содержании гумуса 1-2; 2-3 и > 3 содержание бора составляло соответственно 0,45; 0,47 и 0,55 мг/кг, а содержание цинка соответственно 0,7; 1,3 и 1,6 мг/кг.

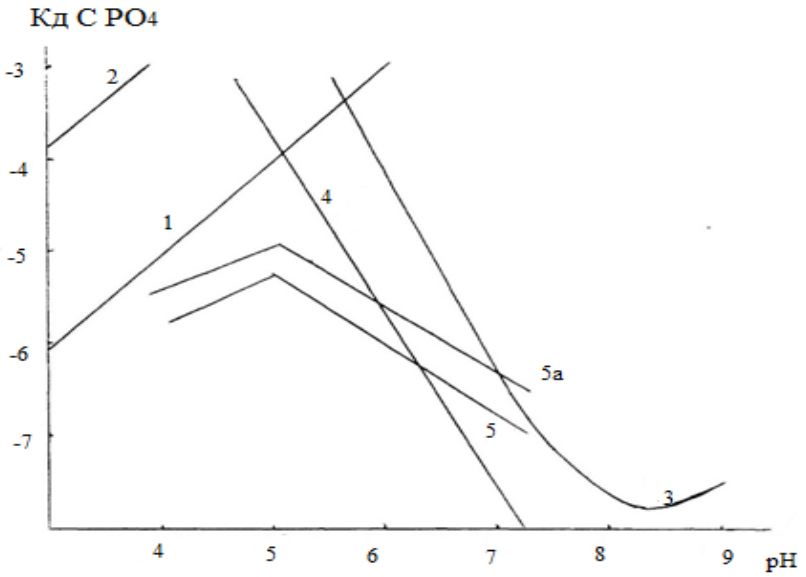
Оптимум кислотно-основного состояния почв можно оценить по взаимосвязи pH и свойств почв, как это было предложено ранее и подтвердилось в последующих исследованиях (Никиточкин Д.Н., 2016).

Важное агроэкологическое значение имеют реакции протонирования и гидратообразования, окисления и восстановления компонентов комплексных соединений катионов, органических лигандов, поливалентных катионов и анионов (Ларешин В.Г., Шуравилин А.В., 2008).

Существуют закономерные взаимосвязи pH и Eh, параметров кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв с отношением в почвах Сгк/Сфк, содержанием гумуса, подвижностью поливалентных катионов, фосфатов, сульфатов, нитратов и других анионов с образованием различных структур, трансформацией комплексных соединений, очередностью, глубиной и кинетикой протекающих в почвах реакций, локальностью протекающих процессов, с гистерезисом, с оптимумом свойств почв для разных целей их хозяйственного использования (Ларешин В.Г., Шуравилин А.В., 2008).

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв определяют и пути регулирования скорости и интенсивности почвообразовательных процессов и плодородия почв.

Зависимость изменения содержания подвижных форм на примере фосфора приведена на рисунке 27.



1 – $AlPO_4$; 2 – $FePO_4$; 3 – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; 4 - $Ca_{10}(PO_4)_6$; 5 – $MnHPO_4$; 5a - $MnHPO_4$

Рисунок 27 – Диаграмма растворимости соединений фосфора (Воробьёва Л.А.)

Информационная оценка состоит и в определении зависимости урожая от свойств почв. По полученным данным, зависимость урожайности (Y) зерна кукурузы (ц/га) от свойств почв описывалась следующей зависимостью:

$$Y = - 377,7 + 18,9(Г) – 83,7(N) + 0,23(Р) – 2,0(КС) + 13,2(П) – 6,2(ПВ)$$

$r = 0,99$; $F = 19,2$.

Как видно из представленного уравнения, урожайность зависела от физико-химических, агрохимических и водно-физических свойств почв. Для данных условий она в наибольшей степени повышалась при увеличении содержания гумуса (Г) и пористости почв (П), в меньшей степени - при увеличении содержания подвижных фосфатов (Р). Урожайность не повышалась при повышении в исследуемых почвах содержания общего азота (N), коэффициента структурности (КС) и полной влагоемкости (ПВ). В то же время, концентрация подвижных форм элементов питания в почвах существенно зависит не только от кислотности среды, но и от окисленного и восстановленного состояния почв (Добровольский Г.В., 1978, 1990, 2010;

Добровольская Т.Г., 1996; Марфенина О.Е., 2005; Реймерс Н.Ф., 1994; Гукалов В.Н., 2000, 2006, 2011, 2015; Седых В.А., 2013, 2014, 2011, 2018; Трунов Ю.В., 2019). Эти закономерности рассмотрены ранее в соответствующих разделах диссертации.

Выводы

1. Информационная оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв характеризуется кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами почв и математическими взаимосвязями между свойствами почв и в системе почва – растение - микроорганизмы, изменяющимися во времени и в пространстве.

2. Математические взаимосвязи между свойствами почв характеризуются уравнениями парной корреляции (Седых В.А., 2013) и уравнениями регрессии и уравнениями последовательных корреляций.

3. Уравнения математических взаимосвязей между свойствами почв правомочны в определенных лимитах независимых переменных (Седых В.А., 2013) и без изменения величины одного из независимых переменных.

8.3 Интегральная оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв и урожай сельскохозяйственных культур

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв является интегральным показателем плодородия почв и в значительной степени определяет свойства почв и биопродуктивность угодий. Это иллюстрируется данными, полученными нами в опытах на дерново-подзолистых почвах и обыкновенных черноземах (Савич В.И., Смарыгин С.Н., Гукалов В.В., 2019; Савич В.И., Поляков А.М., Ермошина А.В., Гукалов В.В., 2019). Интегральная оценка окислительно-восстановительного состояния почв в структуре почвенного покрова, в сб. «Экология России на пути к инновациям», АГУ, Астрахань, 2019, с. 91-94).

Уменьшение биопродуктивности угодий связано с подкислением почв. При слабой и средней степени подкисления дерново-подзолистых почв на пашне уменьшение стоимости земель составляет 5-7 и 15-18%, на кормовых угодьях при средней и сильной степени подкисления соответственно 6-8 и 10-12%. Для обыкновенных черноземов большее значение имеет не pH среды в пределах 7,0-6,0, а недостаток водорастворимого кальция.

Уменьшение биопродуктивности сельскохозяйственных угодий, в связи с их переувлажнением, приводит к уменьшению стоимости земель. Так, по материалам работ «Природно-техногенные воздействия, «Бонитировка почв», «Оценка земель» при нормальном увлажнении поправочный коэффициент на балл почв равен 1, при периодически повышенном поверхностном увлажнении – 0,8. При слабой и сильной степени подтопления уменьшении стоимости составляет для пашни 18-22% и 55-65%; для кормовых угодий – 12-15 и 40-45%; для лесных угодий – 15-18 и 45-55% (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016).

Уменьшение стоимости земель в результате их переувлажнения отличается и для почв разного гранулометрического состава. При обратимости и необратимости процесса переувлажнения на легкосуглинистых почвах при слабой степени переувлажнения ущерб в % составляет соответственно 4-5 и 8-10%; для сильной степени переувлажнения – 15-17% и 30-33%. Для среднесуглинистых почв ущерб при обратимой слабой степени переувлажнения составляет 5-6%, при необратимой степени процесса – 10-12%. При сильной степени переувлажнения этих почв ущерб составляет соответственно 18-20 и 35-38% (Седых В.А., 2013; Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021).

Ниже приведены материалы, полученные для дерново-подзолистых почв на опытах кафедры растениеводства РГАУ-МСХА. Сочетание Eh и pH среды определяет содержание водорастворимых соединений железа и марганца в почвах. При избыточном увлажнении (14 суток) и более низких

значениях Eh их содержание возрастает (Гукалов В.В., 2020). Это иллюстрируют данные таблицы 59.

Таблица 59 - Изменение концентрации водорастворимых соединений в дерново-подзолистых почвах при их избыточном увлажнении

Почвы	Увлажнение	pH(H_2O)	Eh мВ по ХСЭ	Fe, мг/л	Mn, мг/л
$ДП_2ОК_3$	оптимальное	7,4	145	3,0	21,9
	избыточное	8,6	115	5,8	25,1
$ДП_2ОК_1$	оптимальное	6,1	120	9,2	24,6
	избыточное	7,5	100	15,3	26,3

Как видно из представленных данных, при более низких значениях pH и Eh содержание водорастворимых соединений железа и марганца увеличивается. Избыточное увлажнение и непромывной тип водного режима способствует увеличению водородного показателя и снижению окислительно-восстановительного потенциала, а концентрация водорастворимых соединений железа и марганца возрастает, что согласуется с данными проведенных ранее исследований (Седых В.А., 2013). В полевых условиях в слабоокультуренной почве, по сравнению с хорошо окультуренной, ниже значения pH. что соответствует меньшему содержанию гумуса, азота, подвижного фосфора и обменного калия, уменьшению суммы поглощенных оснований.

В таблице 60 представлены данные по изменению свойств дерново-подзолистых почв в зависимости от степени их окультуренности и удобренности.

Таблица 60 - Изменение свойств дерново-подзолистых почв в зависимости от степени их окультуренности и удобренности

Почва	pH	N, %	Гумус, %	S, мг-экв на кг	P_2O_5, мг/кг	K_2O, мг/кг
$ДП_2ОК_1$	4,3	0,12	1,4	100	32	64
$ДП_2ОК_3$ + NPK рекомендуемая доза	5,9	0,23	2,5	140	300	200

В хозяйстве «Михайловское» на дерново-подзолистых почвах, в отличии от опытных полей кафедры растениеводства, отмечалась как кислая реакция среды, так и оглеение почв и Eh от 105 до 687 мВ по ХСЭ (n = 250) (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019). Это приводило и к значительному варьированию содержания биофильных элементов в почвах хозяйства. Зависимость содержания в почвах водорастворимых форм железа и марганца от pH среды приведена в следующей таблице 61.

Таблица 61 - Влияние величины pH на состав почвенного раствора дерново-подзолистых почв хозяйства «Михайловское» (для pH = 5-6 n = 43, для pH = 6-7 n = 111, для pH = 7-8 n = 96)

pH(H_2O)	**pH$_{KCl}$**	**Fe, моль/л·10^{-5}**	**Mn моль/л·10^{-5}**	**Ca/K**
5,66±0,03	4,52±0,04	24,5±5,9	3,6±0,7	3,5±0,6
6,52±0,03	5,62±0,04	27,4±5,0	1,2±0,2	3,7±0,4
7,35±0,02	6,60±0,03	7,3±1,6	1,0±0,3	5,1±0,6

Из результатов таблицы 61 следует, что при более кислой реакции среды отмечается увеличение в почвах содержания водорастворимых соединений железа и марганца и сужение отношения Ca/K.

В слабоокультуренных почвах, по сравнению с хорошо окультуренными, меньше биологическая активность и выделение углекислого газа (таблица 62).

Таблица 62 - Выделение CO_2 с поверхности дерново-подзолистой почвы, мг CO_2 на 1 м^2 в час (Хрипунова Г.Л., Замараев А.Г., Савич В.И.)

Культура	**Вариант**	**Мг CO_2 на 1 м^2 час$^{-1}$**
картофель	$ОК_2$ + NPK	153
многолетние травы	$ОК_1$	125
	$ОК_2$ + NPK	247
	$ОК_1$	220

Компостирование почв в условиях избытка влаги приводит к падению Eh, некоторому повышению pH, увеличению содержания подвижных Fe, Mn, A1, что иллюстрируют данные следующей таблицы 63.

Таблица 63 - Буферность дерново-подзолистых почв разной степени окультуренности (при сроке компостирования в условиях избытка влаги 10-60 дней)

Окультуренность	**ΔEh/Δt**	**Eh min мВ**	**Mn, мг/л**	**Ca, мг/л**	**ΔpH/Δt**
$ОК_1$	-3,3	235	12,5	0,9	0,013
$ОК_3$	-56	127	25,0	26	0,003

Окультуривание и внесение в обоснованных дозах минеральных удобрений, естественно, увеличивает и урожай сельскохозяйственных культур (таблица 64).

Таблица 64 - Урожай сельскохозяйственных культур на дерново-подзолистых почвах опытных полей кафедры растениеводства МСХА Замараев А.Г., Савич В.И., 2005)

Окультуренность	**Удобрение**	**Пшеница яровая, ц/га**	**Овес, ц/га**
$ОК_1$	контроль	14,9	18,1
$ОК_3$	контроль	34,2	24,3
	+ NPK на 3% ФАР	38,5	21,2

*) рекомендуемая доза на использование 2% ФАР составляла $N_{130}P_{12}K_{31}$; на использование 3% ФАР - $N_{163}P_0K_{78}$

При этом, в первую очередь, увеличивается урожай наиболее требовательных к плодородию почв культур (пшеницы). Избыток удобрений (на урожай при использовании 3% ФАР) без оптимизации других свойств почв снижает эффективность удобрений (Подволоцкая Г.Б., 2019).

С показателями pH и Eh тесно связана и биопродуктивность угодий, поступление энергии в почву и отчуждение ее с урожаем (таблица 65).

Таблица 65 - Накопление энергии в дерново-подзолистых почвах опытного поля кафедры растениеводства

Показатели	**Почвы**	
	$ОК_1$	**$ОК_3$ + NPK**
продуктивность, ц/га	16,2	37,8
энергоемкость гумуса, млн.ккал/га	195-210	284-335
энергоемкость почв, млн.ккал/га	352	517-563
поступление с послеуборочными остатками, кка/га	11,7	23,9-24,5

Окультуривание дерново-подзолистых почв и обоснованное внесение удобрений приводят не только к увеличению урожайности сельскохозяйственных культур, но к более экономичному расходованию влаги на единицу продукции. Это иллюстрируют данные следующей таблицы 66.

Таблица 66 - Суммарный расход влаги на единицу продукции в зависимости от степени окультуренности и удобренности дерново-подзолистых почв (Замараев А.Г., Савич В.И., 2005)

Окультуренность	**Озимая пшеница**	**Картофель**	**Ячмень**
$ОК_1$			
урожай	16,1	116	17,2
расход воды	173	186	1419
$ОК_3$ + NPK			
урожай	36,5	245	27,6
расход воды	874	95	938

Черноземы обыкновенные агроландшафта хозяйства «Заветы Ильича» Ленинградского района Краснодарского края характеризуются содержанием гумуса около 3,5%, подвижного фосфора 25 мг/кг, аммиачного азота 60 мг/кг, pH от 8 до 8,5 (Гукалов В.В., Савич В.И., Тазин И.И., Бакланова А.А., 2019). Урожайность зерна кукурузы в производственном опыте на площади 68 га составляла 70-75 ц/га. Урожайность (Y) зависела от содержания гумуса (Г), общего азота (N), подвижных форм P_2O_5 (Р), пористости (П), коэффициента структурности (КС) и полной влагоемкости (ПВ) (Гукалов В.В., 2015):

$$Y = - 377,7 + 18,9 (Г) – 83,7 (N) + 0,23 (Р) – 2,0 (КС) + 13,2 (П) – 6,2 (ПВ),$$

$$r = 0,99; F = 19,2$$

В опытах Северо-Кубанской сельскохозяйственной станции эти почвы (Баршадская С.И., Гукалов В.В.) агрохимические показатели для слоя почвы 0-30 см: гумус - 3,6-4,2%, общий азот – 0,19-0,23%, валовой фосфор – 0,16-0,19%, обменный калий – 380-390 мг/кг почвы, $pH_{вод}$ - 8,26-8,31. Минеральные и органические удобрения, согласно схеме опыта, вносили под основную обработку почвы (таблица 67).

Площадь делянки 110 м^2, уборочная – 90 м^2. Размещение делянок ярусное систематическое со смещением в ярусе на 3 делянки, повторность опыта 4-кратная. Учет урожая, поделенного с каждого повторения с последующим расчетом в среднем по каждому варианту. Биоэнергетическая оценка, изучаемых агроприемов, определялась, согласно методических рекомендаций. Статистическая обработка – методом регрессионного анализа (Сарычев А.Н. и др., 2021).

Таблица 67 - Системы удобрения озимой пшеницы в зависимости от предшественника, кг д.в./га

Система удобрений	**Предшественник**								
	эспарцет, горох			**озимая пшеница**			**сахарная свекла**		
	$N\text{-}NH_4$ $N\text{-}NO_3$	**P_2O_5**	**K_2O**	**$N\text{-}NH_4$ $N\text{-}NO_3$**	**P_2O_5**	**K_2O**	**$N\text{-}NH_4$ $N\text{-}NO_3$**	**P_2O_5**	**K_2O**
Доза кг га$^{-1}$ д.в.									
без удобрений (контроль)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
минимальная доза NPK	10	20	0	30	30	30	20	30	30
средняя доза NPK	20	40	0	60	60	60	40	60	60
повышенная доза NPK	40	40	0	120	60	60	80	60	60
высокая доза NPK	40	80	0	120	120	120	80	120	120
органоминеральная 1	20	40	0	60	60	60	40	60	60
органоминеральная 2	20	40	0	60	60	60	40	60	60

Метеорологические условия в годы проведения исследований различались как по качеству осадков, так и температурному режиму. За сельскохозяйственный год количество осадков варьировало в пределах 610-770 мм при среднемноголетнем показателе за 54 года (1954-2010 г.г.) – 570 мм. В ходе исследований установлены важные закономерности формирования урожайности озимой пшеницы в северной зоне Краснодарского края:

Критическая роль гидротермических условий апреля–июня. Продуктивность культуры в наибольшей степени определяется сочетанием осадков и температур в этот период.

Широкий диапазон изменчивости условий. В годы исследований зафиксированы контрастные режимы: от острозасушливых (ГТК = 0,05,

осадки 50,7 мм) до относительно благоприятных (ГТК = 1,43, осадки 244,3 мм), что позволило оценить устойчивость культуры к экстремальным условиям.

Информативность ГТК как интегрального показателя. Гидротермический коэффициент эффективно отражает лимитирующее влияние водного режима и может быть использован для прогнозирования урожайности и обоснования агротехнических решений (подбор сортов, сроки сева, нормы удобрений, мероприятия по сохранению влаги).

Значение баланса тепла и влаги. Сумма положительных температур (1450–1707 ∘C) в сочетании с уровнем осадков определяет темпы развития растений и величину урожая: при высокой теплообеспеченности дефицит влаги резко снижает продуктивность (Сарычев А.Н. и др., 2021).

Полученные данные свидетельствуют, что в 33% лет влагообеспеченность посевов озимой пшеницы в данный период вегетации характеризовалась как низкая и очень низкая, в 42% лет характеризовалась недостаточным увлажнением и 25% лет – была оптимальной. Величина расхождения по количеству выпадающих осадков по месяцам периода вегетации озимой пшеницы находилась от 0,0 до 143,3 мм. Крайне неблагоприятные условия в апреле – июне сложились в 1999 г. – 50,7 мм, 2003 – 84,1 мм, 2007 – 70,0 и в 2009 г. – 96,1 мм, в т.ч. в межфазный период выход в трубку-колошение в 50% лет – 0,0-29,2 мм, что ниже нормы на 81,5-94,6% с гидротермическим коэффициентом 0,0-0,53.

Внесение в почву биофильных элементов с пожнивными остатками. Неравнозначность предшественников по объёму и составу оставляемых в почве растительных остатков — важный фактор, определяющий баланс органического вещества и питательного режима в севообороте. Подтверждённые в ходе наших опытов различия в накоплении корневых и пожнивных остатков отражают специфику биологии культур и особенности их хозяйственного использования.

Наиболее высокий уровень поступления органического вещества в почву обеспечивал эспарцет, убираемый на семена (6,4–8,5 т/га). Это обусловлено развитой корневой системой бобовой культуры и значительным объёмом надземной массы, оставляемой на поле при семеноводческой технологии возделывания. Озимая пшеница как предшественник формировала несколько меньший объём остатков (3,9–7,5 т/га), при этом диапазон варьирования показателя отражает влияние погодных условий и агротехники.

Существенно меньший вклад в накопление биомассы вносили горох (2,6–3,4 т/га) и сахарная свёкла (2,1–3,1 т/га). Для гороха это связано с относительно невысокой общей биомассой и особенностями уборки, а для сахарной свёклы — с тем, что основная масса культуры (корнеплоды) изымается с поля, а оставшиеся растительные остатки представлены преимущественно ботвой и мелкими корнями.

Такая дифференциация по объёму поступления органического вещества должна учитываться при проектировании севооборотов и расчёте баланса гумуса: культуры с высоким выходом пожнивно-корневых остатков целесообразно размещать в звеньях, где требуется восстановление плодородия, а культуры с низким выходом — в звеньях с избыточным поступлением органики либо при необходимости снижения засорённости и фитосанитарной нагрузки (Сарычев А. Н. и др., 2021). Результаты по возвращению в почву органического вещества растений и основных элементов питания с пожнивно-корневыми остатками культур, предшествующих озимой пшенице представлены в таблице 68.

Таблица 68 - Возвращение в почву органического вещества растений и основных элементов питания с пожнивно-корневыми остатками культур, предшествующих озимой пшенице

Культура	**Масса пожнивно-корневых остатков, т га$^{-1}$**	**Элементы питания, кг га$^{-1}$**		
		азот	**фосфор**	**калий**
Эспарцет	6,4-8,5	63-94	28-32	94-127
Горох	2,6-3,4	44-58	9-22	56-84
Озимая Пшеница	3,9-7,5	25-53	10-16	55-92
Сахарная Свекла	2,1-3,1	36-79	6-13	64-82

Применение минеральных, органических, органоминеральных удобрений, стимуляторов роста растений способствует увеличению биомассы как надземной, так и корневой. В пожнивных остатках, соломе, костре и других растительных остатках, образующихся при выращивании сельскохозяйственных культур и при уборочных работах в растительной биомассе накапливается азот, фосфор и калий, а также другие макро- и микроэлементы. По нашим данным, например, при выращивании озимой пшеницы в виде соломы, пожнивных остатках, корневой системе общая биомасса в зависимости от урожайности может быть от 3 до 6 т/га и более. При этом в почву может быть возвращено от 20 до 60 кг азота, от 10 до 20 кг фосфора, от 50 до 100 кг калия и более. При этом, как следует из данных таблицы 68 после эспарцета в почву попадает в 1,2 - 2,8 раза больше азота, фосфора и калия. Такие же уровни NPK могут оставаться в почве после выращивания однолетних бобовых культур, например, гороха, а также сахарной свеклы (Славгородская Д.А., 2014).

С учетом севооборота, рационального применения органических и минеральных удобрений, регуляторов роста растений, пестицидов можно влиять на величину возмещения азота, фосфора и калия, других химических элементов, что может привести к росту показателей эффективного плодородия почвы, обогащая ее легкогидролизуемыми формами основных элементов питания. Об этом свидетельствует агрохимический анализ почвы, систематически неудобряемых контрольных вариантов.

Представляет практический интерес оценка изменения содержания элементов питания в почвах при внесении удобрений и выращивании сельскохозяйственных культур по сравнению с опытами без внесения удобрений.

На систематически неудобряемых делянках содержание минерального азота в слое почвы 0-30 см на естественном фоне питания по предшественнику

эспарцет было на уровне 10 мг/кг почвы, по остальным предшественникам на уровне 9,4-9,9 мг/кг почвы. На удобряемых вариантах содержание $N\text{-}NO_3$ – $N\text{-}NH_4$ относительно контрольных вариантов, где содержание его зависело от минерализации растительных остатков предшествующих культур и органического вещества почвы, увеличивалось от 0,3-2,0 до 11,4-14,3 мг/кг почвы или на 2,97-20,2% при минимальных дозах полного минерального удобрения и 21,3-44,4% - при внесении органоминеральных удобрений с использованием последействия 60 т/га навоза. Наиболее благоприятный режим азотного питания складывался по предшественникам - озимая пшеница и сахарная свекла, что обусловлено большим внесением азотных удобрений. Результаты опытов представлены в таблице 69.

Таблица 69 - Содержание основных элементов питания под озимой пшеницей в период возобновления весенней вегетации при размещении по различным предшественникам, мг/кг почвы

Вариант	**Предшественник**			
	Эспарцет	**Горох**	**Озимая пшеница**	**Сахарная свекла**
$N\text{-}NO_3$ – $N\text{-}NH_4$				
контроль,без удобрений	10.1	9.4	9.5	9.9
минимальная доза NPK	10,4	9,7	11,2	11,9
средняя доза NPK	12,1	11,4	11,8	12,5
высокая доза NPK	11,8	10,9	12,5	14,1
средняя доза NPK + последействие навоза	13,7	11,1	12,9	14,3
средняя доза NPK + последействие навоза и запашка урожая соломы	11,4	9,8	11,6	13,9
P_2O_5				
без удобрений	10,6	13,2	12,7	12,8
минимальная доза NPK	18,5	20,5	18,1	19,1
средняя доза NPK	26,3	31,9	24,9	29,5
высокая доза NPK	45,8	51,6	48,5	51,6
средняя доза NPK + последействие навоза	43,5	50,9	41,4	41,9
средняя доза NPK + последействие навоза и запашка урожая соломы	22,8	35,1	35,5	34,5
K_2O				
без удобрений	319,0	359,0	341,0	361,0

минимальная доза NPK	341,0	376,0	387,0	353,0
средняя доза NPK	376,0	377,0	390,0	373,0
высокая доза NPK	402,0	427,0	415,0	436,0
средняя доза NPK + последействие навоза	416,0	445,0	403,0	417,0
средняя доза NPK + последействие навоза и запашка урожая соломы	384,0	407,0	403,0	407,0

Из данных таблицы 69 следует, что применение соответствующих агротехнологий способствует увеличению в 2-3 раза содержания подвижных фосфатов в почвах в вариантах от низкой обеспеченности до средней и в 4-5 раз в варианте с высокой обеспеченностью. Аналогичная тенденция по увеличению содержания в почве наблюдается для обменного калия, достигая величины 445 мг/кг при использовании высоких доз азота, фосфора, калия и навоза.

Влияние предшественников на урожай сельскохозяйственных культур, его качество и свойства почв, почвенное плодородие при использовании соответствующих агротехнологий, урожайность озимой пшеницы в среднем за 12 лет представлено в таблице 70.

Таблица 70 - Влияние предшественников и удобрений на урожайность озимой пшеницы, т/га

Вариант	**Урожайность, т/га**					
	Варьирование по годам	**Среднее**	**Прибавка к контролю**	**Варьирование по годам**	**Среднее**	**Прибавка к контролю**
Предшественник						
	Эспарцет			**Горох**		
1	3,49-6,58	4,93		2,64-6,25	4,16	
2	3,91-7,29	5,68	+0,75	2,72-7,17	5,11	+0,95
3	3,96-7,53	5,99	+1,06	3,3-7,19	5,52	+1,36
4	4,22-7,29	6,20	+1,27	4,49-7,25	5,96	+1,80
5	4,51-7,44	6,5	+1,57	4,23-7,45	5,83	+1,67
6	4,76-7,42	6,02	+1,09	5,41-7,42	5,88	+1,72
7	4,76-7,44	6,18	+1,25	4,37-7,03	5,57	+1,41
	Озимая пшеница			**Сахарная свекла**		
1	2,04-5,17	3,58		2,47-4,83	3,37	
2	2,88-4,51	4,51	+0,93	3,35-5,94	4,57	+1,20
3	4,11-5,15	5,15	+1,57	4,14-6,62	5,41	+2,04

4	4,45-5,62	5,62	+2,04	4,65-7,10	5,93	+2,56
5	5,01-6,50	5,63	+2,05	4,71-7,22	5,91	+2,54
6	5,18-6,57	5,75	+2,17	4,88-6,87	5,84	+2,47
7	5,01-6,07	5,24	+1,60	4,33-6,50	5,13	+1,76

В вариантах без удобрений урожайность озимой пшеницы в среднем за 12 лет составила: по предшественнику эспарцет – 4,39 т/га, по гороху – 4,16 т/га с варьированием по годам от 3,49 до 6,58 и 2,64 - 6,25 т/га. Средняя урожайность озимой пшеницы составила 3,6 т/га, сахарной свеклы - 3,4 т/га.

В случае предшественника гороха достоверно увеличение урожайности пшеницы, которое достигало до +0,67 т/га. Как следует из данных лучшим предшественником для озимой пшеницы является эспарцет, который при меньших в 2,5-3,0 раза затратах удобрений обеспечивает практически равный сбор зерна при размещении по сахарной свекле, но превосходит по урожайности колосовой предшественник.

Возможность управления продукционным процессом, обеспечивающим получение высоких урожаев зерна высокого качества, но с меньшими затратами имеет важное экономическое и экологическое значение. Это реально при совершенствовании севооборотов, чередовании сельскохозяйственных культур и применении инновационных агротехнологий возделывания озимой пшеницы с учетом экономического и биоэнергетического анализов.

Также необходимо проводить оценку окупаемости удобрений зерном. Максимальная окупаемость 1 кг д.в. удобрений отмечена по предшественнику - горох 11,8-28,7 кг/кг, самая низкая – 4,6-12,1 кг/кг - по озимой пшенице. Лучшие показатели – 15,0-31,7 и 11,1-28,7 кг/кг д.в. получены при использовании минимальных доз NPK и при органоминеральных системах, близкие – 8,72-22,66 кг/кг при средних дозах полного минерального удобрения.

Наряду с урожайностью, одним из требований к технологическим приемам выращивания является формирование белка и клейковины. Обладая

высокой потенциальной продуктивностью и наследственными технологическими свойствами, сорта озимой пшеницы при выращивании в производственных условиях не всегда реализуют генетический потенциал качественных показателей (Баршадская С.И., Казарцева А.Т., 2002; Казарцева А.Т., Шеуджен А.Х., Нещадим Н.Н., 2004). Основными факторами в получении высококачественного зерна являются такие технологические приемы, как строгое чередование культур в севооборотах, подбор предшественников, применение удобрений, сбалансированных по основным элементам питания.

В проводимых нами исследованиях высевались сорта озимой пшеницы, по классификации относящиеся к сильным и ценным сортам. Наряду с предшественниками, системой удобрений, на показатели качества зерна влияние оказывают и другие факторы, в большей степени гидротермические условия в период налив-созревание зерна. Вместе с этим анализ опытных данных показал неравнозначность предшественников и удобрений по накоплению клейковины и белка. Самое высокое содержание клейковины формировалось по предшественнику - эспарцет, о чем свидетельствуют данные систематически неудобряемого контрольного варианта – 24,8%, это выше, чем по другим предшественникам на 1,7-5,2% в абсолютном выражении или на 6,8-21,0% в относительном, минимальное содержание 19,6% при размещении по сахарной свекле (таблица 71).

Таблица 71 - Влияние предшественника и системы удобрения на содержание клейковины в зерне озимой пшеницы, %.

Система удобрений	**Предшественник**				**Среднее по системе удобрений**	**± к контролю**
	эспарцет	**горох**	**озимая пшеница**	**сахарная свекла**		
без удобрений (контроль)	24,8	23,1	22,4	19,6	22,2	

минимальная доза NPK	25,1	24,6	23,2	20,6	23,4	1,2
средняя доза NPK	25,3	25,3	25,2	23,0	24,7	2,5
повышенная доза NPK	26,5	26,2	26,4	25,7	26,2	4,0
высокая доза NPK	26,5	26,7	27,8	25,2	26,5	4,3
органоминеральная с использованием последействия 60 т/га навоза	25,7	25,8	26,1	24,2	25,4	3,2
органоминеральная с запашкой урожая и последействия 30 т/га навоза	26,0	25,6	26,1	21,5	24,8	2,6

Закон убывающей отдачи проявляется и на биохимическом составе растений.

Внесение минимальных доз ($N_{10}P_{20}$, $N_{30}P_{30}K_{30}$ и $N_{20}P_{30}K_{30}$) увеличивало данный показатель качества зерна на 0,3-1,5% в зависимости от предшественника. По мере возрастания применяемых доз минерального удобрения от минимальной до средней ($N_{20}P_{40}$, $N_{60}P_{60}K_{60}$ и $N_{40}P_{60}K_{60}$), содержание клейковины увеличивается от 0,2-0,7% по бобовым предшественникам, озимой пшенице и сахарной свекле (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020). Интенсификация условий минерального питания, посредством увеличения в 2 раза от средней дозы ($N_{40}P_{80}$, $N_{120}P_{120}K_{120}$ и $N_{80}P_{120}K_{120}$) способствовала синтезу клейковины до уровня 25,2-27,8%, что по классификации соответствует категории ценной пшеницы. При органоминеральных системах по бобовым предшественникам и озимой пшенице формировалось зерно практически с равным содержанием клейковины 25,7-26,1 и 25,6-26,1%, по сахарной свекле на 1,7-2,7% меньше, что видимо, обусловлено меньшим количеством азотного удобрения в составе средней дозы NPK.

Наряду с содержанием клейковины, определяющей хлебопекарное качество муки, значимым показателем качества зерна является белок, количество которого в годы наших исследований варьировало в пределах 9,5-12,8% (таблица 111). Содержание белка было также дифференцированным

относительно предшественников и фонов питания. Влияние предшественника на белковость зерна особенно четко прослеживается на неудобряемых контрольных вариантах: более высокая – 11,6% - отмечена по предшественнику - эспарцет, самая низкая - 9,5% - по сахарной свекле и практически равное - по предшественникам - озимая пшеница и горох. Данная закономерность прослеживалась по всем изучаемым системам удобрения, увеличиваясь относительно контрольных вариантов от 0,3-1,0 – при минимальной дозе NPK до 0,8-2,6% - при средней, повышенной и высокой дозах полного минерального удобрения с варьированием в пределах 10,8-12,3, 12,1-12,8 и 11,9-12,8% (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020) (таблица 72).

Таблица 72 - Влияние предшественника и системы удобрений на содержание белка в зерне озимой пшеницы, %

Вариант	Предшественник				Среднее по системе удобрений	± к контро-лю
	эспарцет	горох	озимая пшеница	сахарная свекла		
без удобрений (контроль)	11,6	11,2	11,1	9,5	10,8	
минимальная доза NPK	11,9	11,7	12,0	9,7	11,3	0,5
средняя доза NPK	12,3	12,1	12,2	10,8	11,8	1,0
повышенная доза NPK	12,6	12,8	12,8	12,1	12,6	1,8
высокая доза NPK	12,4	12,6	12,8	11,9	12,4	1,6
органоминеральная с использованием последействия 60 т/га навоза	12,6	12,8	12,6	11,1	12,3	1,5
органоминеральная с запашкой урожая и последействия 30 т/га навоза	11,9	11,9	12,3	9,8	11,4	0,6
$НСР_{05}$	0,59	0,77	0,25	0,95		

Минимальные показатели по всем вариантам опыта наблюдались по предшественнику - сахарная свекла. Из органоминеральных систем выделялся вариант с использование последействия 60 т/га навоза, превосходивший вариант со средней дозой NPK на 0,3-0,7%.

Изменение эффективности применения минеральных удобрений на черноземах и дерново-подзолистых почвах при неоправданном увеличении их доз.

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв существенно влияет на степень проявления в почвах закона «убывающего плодородия» (закона убывающей отдачи). Этот закон проявляется, как при уменьшении дохода на 1 руб. затрат при выращивании культур, так и по уменьшению содержания подвижных форм биофильных элементов в почвах при увеличении доз удобрений. Это подтверждается экспериментальными данными, рассчитанными для опытных полей и стационарных площадок РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева на дерново-подзолистых почвах Московской области, на опытных полях Северо-Кубанской опытной станции (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

На среднеокультуренной дерново-подзолистой почве при прогнозе использования растениями 2% ФАР дозы удобр6ений составили 122 кг/га азота, 15,1 кг/га – фосфора, 95,2 кг/га – калия, а на усвоение 3% ФАР – 162,4 кг/га азота, 23,3 – фосфора, 128,5 кг/га калия (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

Дозы удобрений, принятые в севообороте на обыкновенных черноземах Краснодарского края, составляли $N_{45}P_{50}K_{30,5}$ и $N_{85,6}P_{106}K_{71,2}$ при оценке влияния доз удобрений на проявление закона убывающей отдачи, и $N_{60}P_{60}K_{60}$ и $N_{120}P_{120}K_{120}$ – при оценке влияния предшественников на урожай.

Закон убывающего плодородия проявляется при применении возрастающих доз удобрений не только в снижении дохода на 1 рубль затрат, но и в уменьшении прироста содержания подвижных форм биофильных элементов на 100 кг внесенных удобрений.

В проведенных исследованиях показано, что закон убывающей отдачи проявляется и по увеличению подвижных форм биофильных элементов в

почвах при увеличении доз удобрений (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020). Это иллюстрируется данными следующего рисунка 28.

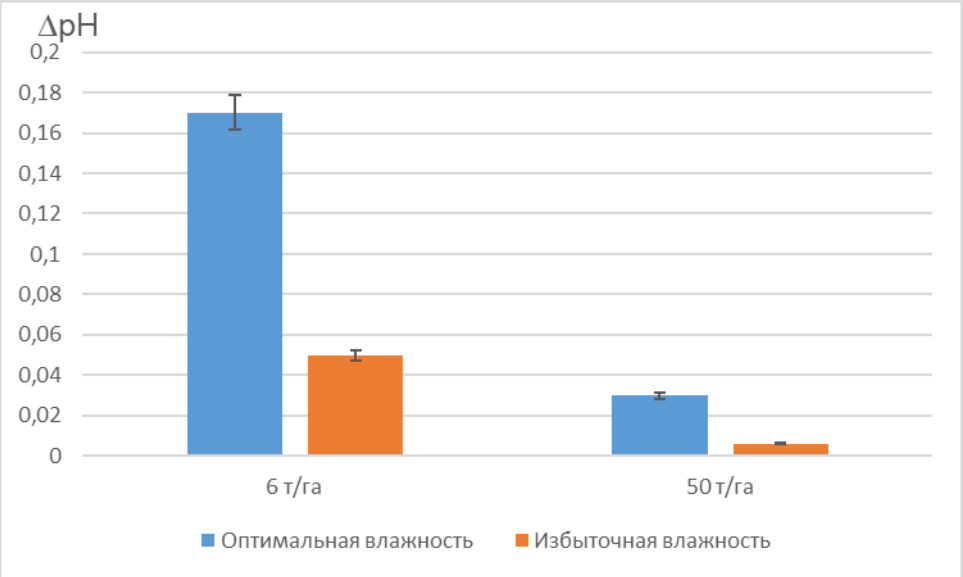


Рисунок 28 - Изменение pH в дерново-подзолистых почвах (площадка 2) при внесении 6 и 50 т/га[1] $CaCO_3$ (на 1 т $CaCO_3$)

Как видно из представленных данных, при внесении повышенных доз $CaCO_3$ положительный эффект от их действия ослабевает.

Аканова Н.И. (2004) также отмечает, что для дерново-подзолистых почв, по мере увеличения доз извести, возрастает величина общего сдвига pH, однако уменьшается сдвиг pH от 1 т извести.

Изменение содержания подвижных фосфатов при внесении повышенных доз удобрений приведено в следующей таблице 73.

Таблица 73 - Изменение содержания подвижных фосфатов (Δ мг/кг на кг внесенного P_2O_5) в дерново-подзолистых среднеокультуренных почвах под викоовсяной смесью

Вариант	**Содержание P_2O_5, мг/кг**		**$\frac{\Delta P_2O_5 \text{ в почве}}{\Delta P_2O_5 \text{ удобрений}}$ ****
	в почве	**по сравнению с контролем ***	
OK_2 + 15,1 кг P_2O_5	182±15	Δ72	0,46
OK_2 + 23,3 кг P_2O_5	165±21	Δ55	0,24

Как видно из представленных данных, возрастание содержания подвижных фосфатов в почвах уменьшилось при увеличении их доз с 15 до 23 кг P_2O_5 на 1 га (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

Аналогичная ситуация отмечается и при внесении возрастающих доз NPK на обыкновенных черноземах (таблица 74). При внесении повышенных доз азота и калия проявляется закон убывающей отдачи. Увеличение содержания подвижных фосфатов в почвах при внесении повышенных доз NPK, очевидно, обусловлено некоторым подкислением почв при внесении физиологически кислых удобрений (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

Проявление закона убывающей отдачи при внесении повышенных доз удобрений на обыкновенных черноземах Краснодарского края под озимой пшеницей, где предшественником также была озимая пшеница, можно проиллюстрировать следующим образом. Содержание подвижных форм азота в контроле (без удобрений) меньше в среднем на 20%, чем при использовании $N_{30}P_{30}K_{30}$ и меньше на 30-35% в случае применения $N_{120}P_{120}K_{120}$. Содержание подвижных форм фосфора в контроле (без удобрений) меньше в среднем на 40-45%, чем при использовании $N_{30}P_{30}K_{30}$ и меньше в 3,8 раза в случае применения $N_{120}P_{120}K_{120}$. Содержание подвижных форм калия в контроле (без удобрений) меньше в среднем на 12-15%, чем при использовании $N_{30}P_{30}K_{30}$ и меньше на 20-23% в случае применения $N_{120}P_{120}K_{120}$.

Проявление закона убывающей отдачи по изменению содержания биофильных элементов в почве при увеличении доз удобрений ($N_{45}P_{53}K_{36}$ – 1, $N_{90}P_{106}K_{72}$ – 2) можно проиллюстрировать данными таблицы 74.

Как видно из представленных данных, в черноземах (в почвах с высокой емкостью поглощения) также проявляется закон убывающей отдачи; при внесении повышенных доз NPK на содержание их подвижных форм в почвах.

Таблица 74 - Проявление закона убывающей отдачи по изменению содержания биофильных элементов в почве при увеличении доз удобрений ($N_{45}P_{53}K_{36}$ – 1, $N_{90}P_{106}K_{72}$ – 2).

Вариант	$N\text{-}NO_3 – N\text{-}NH_4$	P_2O_5	K_2O
	Δ мг/кг при внесении 1 кг NPK на 1 га		
озимая пшеница 1	0,5	3,3	4,5
2	0,3	2,7	3,1
подсолнечник 1	0,3	2,5	6,8
2	0,3	1,9	4,2
сахарная свекла 1	0,2	3,1	6,6
2	0,4	3,1	5,1

При повышении доз удобрений выше оптимума для каждой почвы и культуры проявляется закон убывающей отдачи: уменьшается прирост урожая на 1 ц NPK, на 1 рубль затрат. В то же время, одновременно происходят изменения и свойств почв. При этом проявляются 2 противоположные тенденции. С увеличением доз удобрений увеличивается их миграция в воду, испарение из почв. Это приводит к увеличению степени проявления закона убывающей отдачи.

При умеренных дозах удобрений увеличивается содержание в почве водорастворимых подвижных форм биофильных элементов. Однако при неоправданно высоких дозах для одних почв ярче проявляется неблагоприятное изменение других свойств почв (pH, Eh и т.д.), в реакцию вступают более труднодоступные сорбционные места почвенного поглощающего комплекса, что уменьшает долю подвижных форм биофильных элементов в почвах. При заполнении всех сорбционных мест резко увеличивается ионная сила почвенных растворов, появляются токсичные концентрации ряда элементов. В конечном итоге, закон убывающей отдачи проявляется и на плодородии почв.

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв определяет групповой и фракционный состав гумуса при наличии прямых и обратных, в т.ч. последовательных связей. Повышенные дозы удобрений

изменяют кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв, содержание, групповой и фракционный состав гумуса. Для изученных дерново-подзолистых почв это иллюстрируется данными следующей таблицы 75, по материалам Исмагиловой Н.Х.

Таблица 75 - Изменение содержания и состава гумуса дерново-подзолистых почв в зависимости от степени окультуренности и доз вносимых удобрений

Вариант	**С, %**	**С (H_2O), мг/кг**	**Сгк/Сфк**	**Урожай картофеля, ц/га**
$ОК_1$	0,93	5,9	0,46	78
$ОК_3$	1,19	10,7	0,70	145
$ОК_3 + N_{120}P_{111}K_{267}$	1,40	21,1	0,86	357

Как видно из представленных данных, при увеличении степени окультуренности почв и при внесении удобрений возрастает содержание углерода, отношение Сгк:Сфк и соответственно урожай (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

Величина pH_{KCl} слабоокультуренной почвы равнялась 4,3, хорошо окультуренной – 5,9. Окислительно-восстановительный потенциал равнялся для удобренной почвы 590 мв, для неудобренной – 618 мВ. Это подтверждает известное положение о том, что при кислой реакции среды отношение Сгк:Сфк уменьшается. Аналогичная реакция отмечается в щелочной среде, при оглеении, т.е. при низком значении Eh. Увеличение содержания гумуса и отношения Сгк/Сфк приводит к образованию агрономически ценной структуры почв (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв и образование агрономически ценной структуры

Окислительно-восстановительный потенциал отличается на поверхности и внутри структурных отдельностей, в более крупных агрегатах и в более мелких. Так, по полученным нами данным, в структурных отдельностях 5-3 мм пахотного горизонта дерново-подзолистых почв Eh

составлял для удобренной и неудобренной среднеокультуренной почвы соответственно 618 и 630 мв, а для агрегатов < 0,25 мм соответственно 410 и 495 мВ. В слабоокультуренной дерново-подзолистой почве содержание агрегатов > 3 мм в % составляло 0,11%, а в хорошо окультуренной – 0,58%. Внесение в почвы минеральных удобрений значительно повысило в них содержание агрегатов > 3 мм: в среднеокультуренных почвах – от 0 до 3,9%. В хорошо окультуренных – от 0,6 до 26,0%. Однако в большей степени повысило содержание агрегатов > 3 мм внесение пожнивных остатков пшеницы 30 г/кг почв: в среднеокультуренных почвах при малой и средней дозе NPK – от 15,7 до 19,2%, а в хорошо окультуренных – от 10,0 до 42,4%.

В обыкновенных черноземах структурное состояние почв (Y) также в значительной степени зависит от содержания органического вещества (Г) и в меньшей степени от pH и содержания подвижных форм P_2O_5.

$Y = -0,99 + 0,68Г + 0,08pH + 0,01P_2O_5$

$r = 0,69; F = 4,3.$

Внесение в почву навоза и сложного органо-минерального компоста привело к увеличению содержания агрегатов 2-1 мм от 15,5 до 16,8 и 18,8%, агрегатов 1-0,5 мм – от 11,6 до 13,0 и 15,0%. Это соответствует установленной структурообразующей и комплексообразующей способности органических веществ. Кроме того, «кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв определяет плодородие почв и урожай сельскохозяйственных культур» (Духанин Ю.А., 2005). Однако при интенсификации сельскохозяйственного производства также проявляется закон «убывающей отдачи» (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

Таким образом, закон убывающей отдачи или закон убывающего плодородия проявляется в системе почва-растение при увеличении доз удобрений. Степень его проявления идентифицируется по изменению содержания в почвах биофильных элементов, гумуса, структурного состояния почв на 100 кг д.в. внесенных удобрений, по изменению pH на 1 т $CaCO_3$, по

изменению биопродуктивности угодий, биохимического состава растений, по накоплению энергии в почве и в урожае сельскохозяйственных культур на 100 кг д.в. вносимых удобрений.

Степень проявления закона отличается в разных интервалах доз удобрений и почвах разной степени окультуренности, под отдельными культурами и зависит от предшественников в севообороте. Степень проявления закона убывающей отдачи в почвах характеризует генезис и плодородие почв, их балл, экономическую оценку, рациональные уровни химизации для конкретных почв и систем земледелия (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние системы почва-растение, как интегральный показатель, характеризующий состояние и развитие почв

В проведенных исследованиях показана перспективность оценки кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв по свойствам, процессам и режимам.

Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства почв характеризуются фракционным составом кислотно-основных и окислительно-восстановительных систем, буферной емкостью в кислотно-основном и окислительно-восстановительном интервале, содержанием в почве положительно и отрицательно заряженных соединений, определяющих pH и Eh почв, скоростью процессов, депонирующей способностью почв.

Разные типы почв отличаются содержанием функциональных групп, определяющих кислотно-основные свойства почв в кислом и щелочном интервалах (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019). Это карбоксильные, спиртовые, фенольные группы органических веществ, группировки H^+, OH^- на плоскостях и гранях минералов, наличие соединений, обладающих кислыми и основными свойствами в растворах и т.д. Эти

функциональные группы имеют разные константы диссоциации, и их содержание в определенных типах почв и горизонтах неодинаково.

В связи с указанным, одни почвы больше буферят в разных интервалах pH. Проведя потенциометрическое титрование почв, мы определяем pK_a функциональных групп ППК и количество титранта, пошедшее на их оттитровку (фракционный состав кислотно-основных систем). Это иллюстрируют данные следующей таблицы 76.

Таблица 76 - pK_a функциональных групп ППК и количеств титранта мг-экв $100г^{-1}$, пошедших на их оттитровку

Почва подзолистая среднесуглинистая, A_1							
pK_a	2,5	3,4	3,5	4,0	4,9	6,7	7,1
E	0,4	2,4	3,2	4,8	0,4	2,4	3,2
Почва подзолистая среднесуглинистая оглеенная, A_T							
pK_a	2,4	3,1	3,4	4,9	6,2	6,9	1,8
E	1,2	2,0	3,6	1,2	2,0	3,6	0,4
Почва подзолистая легкосуглинистая, A_1							
pK_a	2,5	1,2	1,0	5,0	2,4	2,1	2,5
E	0,4	2,8	4,8	0,4	2,8	4,8	0,4

Как видно из представленных данных, для оттитровки разных функциональных групп с установленной величиной pK_a в отдельных почвах и горизонтах требуется и определенной количество титранта, что необходимо учитывать при расчете доз извести с целью доведения pH почв до заданных значений (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019).

В проведенных исследованиях показана «перспективность оценки окислительно-восстановительной емкости почв методом окислительно-восстановительного титрования окислителями, восстановителями и с использованием потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты» (Савич В.И., 2006). Это иллюстрируют данные таблиц 77.

Таблица 77 - ОВ емкость почв, определяемая методом потенциостатической кулонометрии в фоновом электролите KCl

Почва	Количество соединений в мг-экв/кг			
	восстанавливающихся при		окисляющихся при	
	Eh = -0,3 В	Eh = 0,0 В	Eh = +0,7 В	Eh = +1,0 В
дерново-подзолистая	6,0	3,1	1,1	2,2
чернозем	11	5,0	2,0	7,1
черноземно-луговая	12	8,2	4,2	19

Как видно из представленных данных, в черноземе, по сравнению с дерново-подзолистой почвой, количество окисляющихся и восстанавливающихся соединений значительно больше. Их количество увеличивается в почве избыточного увлажнения.

По полученным данным, окислительно-восстановительная емкость почв коррелирует с содержанием в почвах оксидантов и антиоксидантов. Так, содержание антиоксидантов (в мкг на 1 г в пересчете на кверцетин) составило в почвенном растворе дерново-подзолистых почв оптимального увлажнения 2,9±0,2, а в почве избыточного увлажнения – 5,5±0,3; в черноземе обыкновенном соответственно 0,8±0,1 и 2,3±0,2; в лугово-черноземной почве – 2,7±0,2 и 6,1±0,3.

Представленные результаты позволяют рекомендовать возможность оценки концентраций подвижных форм биофильных элементов в почвах на единицу плотности заряда ацидоидов и базоидов. Это иллюстрируется данными следующей таблицы 78.

*Таблица 78 – Концентрация подвижного фосфора и обменного калия в почвах в расчете на единицу плотности заряда *, а ·10^2, (Ап – 0-24)*

Параметр	Чернозем выщелоченный		Дерново-подзолистая почва	
	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	K_2O
на 1 м^2 общей удельной поверхности, мг/м^2	0,05	0,28	0,3	0,6
на 1 м^2 внешней удельной поверхности	0,16	0,81	0,8	1,7
на единицу плотности заряда, мг/мг-экв на 1м^2 1	-	96,7	-	34,2
2		65,2	-	31,9
3	25,2	-	21,4	-

*) 1 – с учетом емкости поглощения катионов; 2 – с учетом заряда ацидоидов; 3 – с учетом заряда базоидов

удельная поверхность рассчитана на максимальную гигроскопию;

P_2O_5 – по Кирсанову, K_2O – в вытяжке CH_3COONH_4

Рассчитанная плотность заряда составила для чернозема и дерново-подзолистой почвы соответственно $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ на 1 м^2 общей удельной поверхности (Седых В.А., 2013). С учетом заряда ацидоида – $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ и $5{,}8 \cdot 10^{-3}$, с учетом заряда базоида – $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ и $4{,}2 \cdot 10^{-3}$.

Выводы

1. Предлагается интегральная оценка ОВ и кислотно-основного состояния почв, включающая характеристику их свойств, процессов и режимов, состояние растений и микрофлоры.

2. Показана возможность и перспективность интегральной оценки по трансформации, миграции и аккумуляции вещества, энергии и информации (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019).

3. Данные длительных полевых опытов показали, что при оптимальных значениях pH и Eh на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах, по сравнению со слабоокультуренными почвами, урожайность зерновых возросла с 16,2 до 37,8 ц/га, энергоемкость гумуса – от 815-880 до 1190-1400 млн. кДж·га$^{-1}$, энергоемкость почв – с 1470 до 2160-2360 млн. кДж·га$^{-1}$, оптимизированы взаимосвязи pH, Eh и содержания подвижных форм биофильных элементов в почвах.

На обыкновенных черноземах при оптимизации свойств почв урожайность озимой пшеницы возросла с 35 ц/га до 57 ц/га.

4. Выращивание озимой пшеницы по предшественнику – эспарцету и внесение NPK совместно с навозом повысило урожай пшеницы до 65 ц/га.

5. При увеличении доз удобрений, но без существенного изменения водно-физических свойств почв проявляется закон «убывающей отдачи».

8.4 Взаимосвязь кислотно-основных и окислительно-восстановительных режимов почв

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв характеризуется свойствами, процессами и режимами.

Существует ряд причин, вызывающих подкисление почв, при действии которых на объект проявляются эффекты синергизма и антагонизма. К основным причинам относятся: 1) кислые осадки; 2) влияние на почву кислых водорастворимых продуктов разлагающихся растительного опада; 3) оглеение при промывном типе водного режима и временное избыточное увлажнение почв (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019); 4) несбалансированное применение физиологически кислых удобрений: $(NH_4)SO_4$; KNO_3, K_2SO_4; 5) особенности сорбционных свойств корневых систем развивающихся на почвах растений – обмен Ca, Mg, K из почв на H^+, выделяемые растениями; 6) недостаток Ca, Mg, K и т.д. в почвах и постепенное обеднение почв ими (Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2018); 7) стекание по стволу и листьям (хвое) кислых продуктов; 8) загрязнение тяжелыми металлами, избыточное увлажнение почв и ряд других факторов деградации почв, приводящих к преимущественному развитию грибной микрофлоры и большему образованию кислых низкомолекулярных органических соединений.

Синергизм проявляется в усилении подзолообразования при развитии оподзоливания и временного анаэробиозиса. Антагонизм проявляется при одновременном развитии подзолообразования и дернового процесса.

Развитие процессов зависит от гранулометрического, минералогического, химического состава пород и почв, влажности, температуры, биопродуктивности угодий, биохимического состава опада, расположения почв по рельефу, формы склонов (Габбасова И.М., Гукалов В.В., Савич В.И., 2019).

При этом процесс подзолообразования протекает локально во времени и в пространстве. Весной и осенью преобладает промывной тип водного режима, летом – часто выпотной. Растворы часто движутся и в горизонтальном направлении от микрозон разного гранулометрического состава, увлажнения, температуры, гумусированности, уплотнения и т.д.

Кислые растворы, образовавшиеся при разложении растительных остатков, движутся вниз по профилю, и при этом растворы из A_o действуют на A_1, A_2, B и т.д. Одновременно на нижележащие горизонты влияют все растворы вышележащих слоев, а при выпотном типе водного режима (летом и зимой при очень низких температурах) – наоборот, т.е. проявляется последовательное влияние друг на друга.

Последовательно изменяются и свойства почв: pH, микробиологическая активность, Eh, содержание водорастворимых Fe, Mn, Al, содержание NO_3, водорастворимых фосфатов (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021). При этом проявляется последовательная корреляция, прямые и обратные связи, развитие процессов происходит при определенных пороговых значениях воздействующих на почву внешних факторов (фракталов), зависит от скорости и продолжительности воздействия. Так, например, в окультуренных почвах северной и средней (в меньшей степени) южной тайги увеличено содержание гумуса. Однако это приводит к росту микробиологической активности и при временном переувлажнении к увеличению мощности оглеенного горизонта, но к большей глубине его распространения. Большее содержание гумуса при Сгк:Сфк < 0,7 приводит к увеличению количества мигрирующих вниз фульвокислот и низкомолекулярных кислот и к более интенсивному развитию подзолообразования, но на большей глубине (Савич В.И., Торшин С.П., Белопухов С.Л., Гукалов В.В., 2017; Савич В.И., Белопухов С.Л., Гукалов В.В., 2016; Гукалов В.В. , Савич В.И. , Панова П.Ю., 2019).

Развитие подзолообразования определяется и информационно-энергетическими параметрами компонентов ландшафта. На вогнутых склонах этот процесс развит сильнее, его развитие отличается на склонах северной и южной экспозиции. Развитие процесса определяется условиями термодинамического равновесия почв с факторами почвообразования - уменьшением свободной энергии, -ΔG, увеличением энтропии +ΔS.

8.4.1 Кислотно-основные свойства почв

Кислотно-основные свойства почв характеризуются в основном следующими показателями: 1) pH_{H2O}; 2) pH_{CaC12}; 3) pH_{KC1}; 4) обменной кислотностью; 5) гидролитической кислотностью; 6) $pH_{H2O} - pH_{KC1}$; 7) фракционным составом кислотно-основных систем – количеством H^+, OH^- в разных интервалах pH: 2,0-4,0; 4,0-5,5; 5,5-7,0; 7,0-8,0; 8,0-10,0; 8) в разных интервалах pK_a – от 1 до 10 ($pK_a = -lgK_a$); 9) содержанием положительно и отрицательно заряженных соединений, обладающих кислотно-основными свойствами.

Как рссматривалось выше, для характеристики кислотно-основных процессов в почвах используют константы скоростей реакций сорбции и десорбции катионов водорода и анионов гидроксила почвой; оценку депонирующей способности почв к кислым и основным компонентам; показатель буферности почв к изменению pH и содержания кислотно-основных систем в сезонной динамике в зависимости от влажности и температуры; буферную емкость почв к кислотно-основным компонентам; буферную емкость к физиологически кислым и физиологически щелочным удобрениям, мелиорантам типа сульфата и карбоната кальция; величину отношения ΔEh/ΔpH; электрокинетический потенциал; суспензионный эффект; характеристику протонного барьера у растений; величину отношения ΔX/ΔpH (Седых В.А., 2013), где X – содержание подвижных форм P_2O_5, K_2O, Fe, Mn, Zn и т.д.; величину отношения ΔX/ΔpH и ΔEh.

8.4.2 Кислотно-основные режимы почв

Кислотно-основные режимы почв характеризуются изменением кислотно-основных свойств почв и процессов во времени и в пространстве.

Свойства и процессы почв постоянно изменяются во времени. Динамику и величину параметров в этом случае оценивают: 1) явлениями гистерезиса; 2) изменениями в сезонной динамике; 3) изменениями в годовых циклах; 4) изменениями в многолетних циклах; 5) взаимовлиянием горизонтов почв. Эти показатели обусловлены сукцессиями растительности, микробиологической активности и почв.

При изменении свойств и процессов почв в пространстве они оцениваются: 1) по профилю почв; 2) в катене; 3) в вертикальной зональности почв; 4) в ландшафте; 5) в структуре почвенного покрова с учетом микрорельефа (с учетом асимметрии и эксцесса); 6) в прикорневой зоне растений (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021); 7) в слоях и гранях структурных отдельностей; 8) в парцелле.

Кислотно-основные режимы почв отличаются для основных типов почв: подзолистых, дерново-подзолистых, болотных, аллювиальных, серых лесных, черноземов, солончаков, солонцов, каштановых почв, сероземов и т.д. (Никиточкин Д.Н., 2016). Они отличаются для основных кор выветривания, на кислых, основных и засоленных породах. Дополнительно кислотно-основные режимы почв характеризуются определенными математическими закономерностями изменения кислотно-основных компонентов по почвенному профилю.

С нашей точки зрения, кислотно-основные свойства почв необходимо учитывать при экстенсивном ведении сельскохозяйственного производства и слабой степени проявления процессов деградации почв. Кислотно-основные процессы почв необходимо учитывать при интенсивном ведении сельскохозяйственного производства и средней степени проявления процессов деградации почв (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016).

Кислотно-основные режимы почв необходимо учитывать и при очень интенсивном ведении сельскохозяйственного производства, при высокой степени загрязнения почв, при наличии жестких экологических и экономических ограничений использования почв, при составлении прогнозов состояния почв и компонентов ландшафта на перспективу.

Ниже представлены выделенные нами кислотно-основные режимы почв сельскохозяйственного использования.

Кислотно-основные режимы почв сельскохозяйственного использования соответствуют разным иерархическим уровням, например: 1 – кислотный; 2 – нейтральный; 3 – щелочной. На более низких иерархических уровнях (Никиточкин Д.Н., 2016) эти типы кислотно-основных режимов подразделяются на следующие: 1) промывной, непромывной, выпотной, криогенный; 2) аккумулятивный, элювиально-иллювиальный, с равномерным распределением кислотно-основных компонентов по почвенному профилю; 3) аэробный, анаэробный, переменный по кислотности; 4) засоленный, незасоленный.

На следующих стадиях идентификации кислотно-основные режимы почв подразделяются: а) для разных кор выветривания; б) для разного гранулометрического состава; в) для разного минералогического состава.

Особенности использования почв с разными кислотно-основными режимами определяются взаимосвязями их с другими режимами (водным, тепловым, окислительно-восстановительным, фосфатным, азотным и т.д.).

8.4.3 Свойства, процессы, режимы окислительно-восстановительного состояния почв

Окислительно-восстановительные свойства почв

Окислительно-восстановительные свойства почв характеризуются величинами окислительно-восстановительного потенцияла, rH_2, pH, буферной емкостью почв в окислительно-восстановительном интервале (Седых В.А.,

2013), фракционным составом ОВ систем, содержанием в почве оксидантов и антиоксидантов, положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений ионов, суспензионным эффектом по величине Eh, энергетической оценкой ОВ состояния по данным газоразрядной визуализации.

Окислительно-восстановительные процессы в почвах определяются буферностью почв в окислительно-восстановительном интервале, при этом оценивают изменение окислительно-восстановительного потенциала от влажности, температуры, концентрации углекислого газа; кинетикой процессов окисления и восстановления; гистерезисом окислительно-восстановительного состояния почв и параметров, с ним взаимосвязанных; взаимосвязями pH, Eh и свойств почв ($\Delta Eh/\Delta pH$; $\Delta Eh/\Delta W$; $\Delta Eh/\Delta t^0$; $\Delta Eh/\Delta W,\Delta t,\Delta t^0$; $\Delta Y/\Delta Eh$; $\Delta Y/\Delta Eh,\Delta pH$; изменением Eh и показателей, его определяющих, в разных слоях и гранях структурных отдельностей, в отдельных горизонтах, в структуре почвенного покрова, в изменениях Eh при внесении удобрений и мелиорантов, изменением окислительно-восстановительных свойств почв при их сельскохозяйственном использовании и антропогенном воздействии.

Окислительно-восстановительные процессы в почвах также идентифицируются по содержанию положительно и отрицательно заряженных аэроионов в испарениях из почв и растений, оцениваются по химическому составу почвенных растворов с учетом сезонной динамики. Каждый окислительно-восстановительный процесс в почвах сопровождается изменением термодинамических характеристик, выделением или поглощением энергии в сорбционных и десорбционных процессах в почвах, в системе почва-растение (Габбасова И.М., Васенев И.И., Савич В.И., 2017), трнсформации и массопереносу ионов, комплексных соединений, изменению энергетических характеристик на геохимических барьерах почвенного профиля. Очевидно, наряду с протонным барьером в растениях, существуют

окислительно-восстановительные барьеры в почвах, растениях и микроорганизмах (Седых В.А., 2013).

Окислительно-восстановительные процессы характеризуют последовательное протекание реакций в почве, гистерезис, локальное изменение их во времени и в пространстве.

Окислительно-восстановительные процессы в почвах характеризуются и последовательным влиянием Eh на свойства почв, на микробиологическую активность, содержание подвижных форм Fe^{2+}, Mn^{2+}, NO_3, NH_4, NH_3, на содержание подвижных фосфатов и т.д.

При этом величина Eh определяется рядом независимых переменных: влажностью, температурой, pCO_2, поступлением в почву органических остатков, микробиологической активностью и т.д. Влияние указанных независимых переменных на Eh зависит от массы (X), веса влияния (K), продолжительности влияния (t) $Eh = \Sigma K_i X_i^n t$ на разном иерархическом уровне.

Важное практическое значение имеет скорость ответных реакций почвы на внешние воздействия, проявление гистерезиса, число передатчиков влияния Eh на отдельные свойства почв.

Протекающие в почве процессы взаимно связанные с окислительно-восстановительным состоянием почв определяют процессы миграции ионов в почвах, образование и разрушение структуры почв, гумуса, почвенных пор, изменение химического состава граней и слоев структурных отдельностей. Они связаны и с локальным протеканием в почве почвообразовательных процессов во времени и в пространстве.

8.4.4 Информационная оценка окислительно-восстановительного состояния почв

Информационная оценка окислительно-восстановительного состояния почв обусловлена взаимосвязями Eh и свойств почв; Eh, свойств почв и биопродуктивности угодий, характером сельскохозяйственного

использования, особенностями составляющих систем земледелия, экономической эффективностью сельскохозяйственного использования, степенью проявления закона «убывающей отдачи» (Савич В.И., 2006).

С нашей точки зрения, важное агроэкологическое значение имеет оценка взаимосвязей свойств почв (Y) от pH и Eh среды:

$$Y = \Sigma K_1 pH + K_2 Eh.$$

Энергетическая оценка окислительно-восстановительного состояния почв характеризуется: 1) фракционным составом ОВ систем, 2) содержанием в почвенных растворах оксидантов и антиоксидантов; 3) содержанием в почве положительно и отрицательно заряженных соединений; 4) аэроионов; 5) окислительно-восстановительным потенциалом, показателем rH_2; 6) изменением энергии при окислении и восстановлении компонентов почв в процессах ионного обмена, комплексообразования, растворения осадков; 7) энергетической оценкой плодородия почв; 8) балансом энергии в компонентах системы почва-растение, в т.ч. при получении урожаев.

Энергетическая оценка ОВ состояния почв характеризуется поглощением почвой энергии, ее трансформацией, миграцией, аккумуляцией, использованием энергии для эволюции почв, создания плодородия почв, для повышения урожая сельскохозяйственных культур. Во всех случаях учитываются величины КПД этих процессов. В сочетании с Eh необходим прогноз образования и растворения осадков, образования и разрушения комплексов, протекания реакций ионного обмена, миграции, трансформации и т.д.

Полученные результаты подтверждают, что почвообразовательные процессы не действуют изолированно — они локальны во времени и пространстве, взаимодействуют между собой (проявляя синергизм или антагонизм) и меняются в ходе эволюции почвы.

Наши данные демонстрируют, что анализ только статичных свойств почвы даёт неполную картину. Ключевым оказывается динамический подход:

оценка интенсивности, скорости, продолжительности процессов и степени их обратимости в разных временных (сезонных, суточных) и пространственных (горизонты, агрегаты, поры) масштабах. На одном участке могут одновременно протекать процессы с противоположным эффектом. Например, весеннее временное переувлажнение (оглеение) усиливает подзолообразование, тогда как летнее развитие дернового процесса его сдерживает. При этом характер взаимодействия варьирует в зависимости от микролокации — в порах, трещинах или внутри структурных отдельностей. Важным вкладом в понимание динамики почв стал анализ гистерезиса. Мы выявили, что запаздывание изменений (гистерезис) наблюдается не только на макроуровне (годы, сезоны), но и в суточной динамике, а также при колебаниях внешних факторов (давление, влажность, температура). Разная степень разомкнутости петли гистерезиса позволила нам количественно оценить нестационарность состояния почв и величину необратимых изменений. В частности, более выраженная разомкнутость в пахотных дерново-подзолистых почвах по сравнению с целинными указывает на более интенсивную антропогенную трансформацию.

Описание кинетики процессов (с выделением внешнедиффузионных, внутридиффузионных и химических стадий) помогло перейти от констатации фактов к пониманию механизмов изменения свойств почвы во времени. Это, в свою очередь, создаёт базу для практической задачи — целенаправленного регулирования скорости процессов с целью повышения устойчивости агропроизводства.

Таким образом, наш подход, учитывающий иерархичность, динамику и взаимодействия процессов, позволил глубже понять механизмы эволюции почв и наметить пути управления ими, сохранять и повышать плодородие почв.

Экспериментально подтверждена возможность долгосрочного поддержания высокой продуктивности агроценозов за счёт регулирования

интенсивности ведущих почвообразовательных процессов, а не только за счёт традиционных приёмов мелиорации и удобрения.

Доказана возможность получения урожая зерна 50–60 ц/га на дерново-подзолистых почвах без известкования и при отрицательном балансе фосфора и калия — за счёт усиления дернового процесса. Показано, что целенаправленное управление интенсивностью почвообразовательных процессов позволяет компенсировать дефицит элементов питания и стабилизировать плодородие. Подтверждена необходимость многоуровневого анализа факторов почвообразования: их совокупность, скорость и интенсивность варьируют локально во времени и пространстве (Никиточкин Д. Н., 2016).

Предложенный подход позволяет:

- снизить зависимость продуктивности от внесения мелиорантов (извести) и минеральных удобрений;
- проектировать адаптивные системы земледелия, ориентированные на усиление естественных процессов, улучшающих плодородие;
- учитывать пространственно-временную неоднородность почвенных режимов при планировании агротехнических мероприятий.

Переход от пассивного учёта почвенных свойств к активному управлению динамикой почвообразовательных процессов открывает новые возможности для устойчивого и ресурсосберегающего земледелия.

Важное практическое значение имеет разработка способов регулирования скорости и интенсивности протекания в почвах почвообразовательных процессов.

Классификация окислительно-восстановительных режимов почв на данной стадии изучения может быть проведена в соответствии с изложением Кауричева И.С.

Выводы

1. Целесообразна характеристика кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв с оценкой кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств, процессов и режимов почв. Режимы характеризуются закономерным изменением свойств и процессов во времени и в пространстве.

2. На основании изложенных в предыдущих главах диссертации данных обосновывается информативность использования дополнительных методов изучения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств почв.

3. Регулирование скорости и интенсивности протекания в почвах кислотно-основных и окислительно-восстановительных режимов почв является одним из перспективных приемов повышения плодородия почв и биопродуктивности сельскохозяйственных угодий.

8.5 Агроэкологическая и экономическая оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния в системе почва-растение

8.5.1 Влияние окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния почв на их структурное состояние

Кислая реакция среды, промывной тип водного режима, как и щелочная реакция среды, приводят к уменьшению содержания гумуса в почвах, сужению отношения Сгк:Сфк меньше единицы. Как низкие, так и высокие значения Eh почв также приводят к уменьшению накопления гумуса и к ухудшению структурного состояния почв. Это отмечается и при кислой, и при щелочной реакциях среды (Белопухов С.Л., Савич В.И., Садуакасов Н.М., Гукалов В.В., Лось К.С., 2017; Савич В.И., Борисов Б.А., Гукалов В.В., Родионова Л.П. 2018; Седых В.А., 2013).

В таблице 79 представлены данные модельного опыта по изменению структурного состояния изучаемых почв от pH и Eh среды.

Таблица 79 - Изменение структуры почв в зависимости от pH и Eh среды

Почва	pH	Eh	Содержание частиц, г			
			< 0,05 мм	< 0,01 мм	<0,005 мм	< 0,001 мм
дерново-	5,7	146	0,2079	0,0177	0,0063	0,0009
подзолистая	6,9	159	0,0451	0,0142	0,0050	0,0074
	7,2	170	0,1293	0,0312	0,0143	0,0089
	9,5	180	0,0310	0,0071	0,0006	0,0083
чернозем	6,5	153	0,1381	0,0898	0,0527	0,0110
	7,1	150	0,2222	0,1078	0,0609	0,0207
	7,7	-175	0,2330	0,1372	0,0592	0,0144
	10,4	-129	0,1417	0,0457	0,0244	0,0104

*) pH(H_2O); Eh в мВ по ХСЭ

Как видно из представленных данных, минимальное содержание илистой фракции отмечается в дерново-подзолистой почве при pH = 5,7, при увеличении дозы $Ca(OH)_2$ диспергирование возрастает. Минимальное содержание илистой фракции в черноземе наблюдается при pH = 6,5, а при добавлении гидроксида кальция – диспергирование растет. (Уменьшение дисперсности при pH = 10,4 требует дальнейшего изучения). В данном случае изменение дисперсности связано с коагуляцией почвенных частиц, но не с образованием макро- и микроструктуры.

Изменение содержания частиц > 0,05 мм свидетельствует в определенной степени об образовании более крупных частиц, в т.ч. и микроструктуры. Судя по полученным данным, большее образование таких частиц происходит в дерново-подзолистой почве при ее известковании до pH = 9,5, в черноземе большая агрегация наблюдается при pH = 6,5, что соответствует теоретическим закономерностям и при pH = 10,4, что требует дальнейшего выяснения.

С нашей точки зрения, полученные результаты показывают возможность оценки оптимума pH в почве с учетом влияния pH на структуру по предлагаемой методике.

Развитие почвообразовательных процессов при разных значениях pH и Eh среды сказывается как на формировании почвенного профиля, так и на совокупности агрохимических, физико-химических, водно-физических свойств почв. В первую очередь, эти процессы затрагивают внешние слои

структурных отдельностей (Ванюшина С.П., 2002; Белюченко И.С., 2012; Зубкова Т.А., 2016; Дубовик Е.В., 2017; Кузин Е.Н., 2002; Немыкин А.А., 2008; Николаева Е.И., 2016; Новых Л.Л., 2016; Wesseling J.G., 2009).

Окультуривание дерново-подзолистых почв, сопровождающееся нейтрализацией среды и оптимизацией их кислотно-основного состояния, приводит к изменению состава внешних и внутренних слоев структурных отдельностей. При окультуривании почв оптимизируется как кислотно-основное, так и ОВ состояние. В дерново-подзолистых почвах это сопровождается увеличением отличия между внешними и внутренними частями призматических структурных отдельностей гор. A_2B и В.

В проведенных нами исследованиях оценивалось содержание элементов, величина pH и снимались термограммы почв в призматических структурных отдельностях горизонтов дерново-подзолистой почвы контроля и хорошо окультуренной почвы опытного поля кафедры растениеводства РГАУ-МСХА имени К.А Тимирязева. Как указывалось в предыдущих главах диссертации, в слабоокультуренной почве внешние слои структурных отдельностей более кислые, в них меньше подвижных форм Ca, Mg, K. В хорошо окультуренных почвах отмечается противоположная зависимость.

Как видно из представленных графиков, в слабоокультуренной почве, по сравнению с хорошо окультуренной, в Ап меньше буферная емкость в кислом интервале, но больше – в щелочном интервале.

Внешняя часть структурных отдельностей слабоокультуренной (более кислой) почвы меньше буферит, по сравнению с внутренней частью отдельности, в кислом интервале, но больше – в щелочном. В хорошо окультуренной почве внешняя часть структурных отдельностей больше буферит в кислом интервале, по сравнению с внутренней частью. Инфракрасные спектры хорошо и слабоокультуренной почвы также отличаются для внешних и внутренних частей структурных отдельностей.

Данные дериватограмм горизонтов Ап, A_2B, В и ВС слабоокультуренной и хорошо окультуренной дерново-подзолистой почвы показали большую потерю веса при нагревании в Ап хорошо окультуренной почвы. При этом внутренняя часть структурных отдельностей меньше теряла вес при нагревании во всем интервале температур 20-1000^0 (таблица 80).

Таблица 80 - Потеря массы при термическом анализе проб

Вариант	**Горизонт**	**Интервалы температур**				
		20-250^0	**250-380^0**	**380-640^0**	**640-1000^0**	**20-1000^0**
контроль	Ап	2,4	1,2	1,6	0,2	5,4%
	A_2B	4,2	0,6	1,6	0,4	6,8%
	внутр. часть В	3,4	0,7	1,5	0,4	6,0%
	внеш. часть В	3,6	0,8	1,6	0,4	6,4%
3% ФАР	Ап	2,3	1,5	2,2	0,4	6,4%
	A_2B	2,5	0,5	1,4	2,3	4,7%
	внутр. часть В	5,2	0,7	2,0	0,5	8,4%
	внеш. часть В	5,4	0,8	2,4	0,5	8,9%
	ВС – 3% ФАР	4,8	0,6	1,9	0,4	7,7%
контроль	ВС – контроль	5,3	0,7	2,0	0,4	8,4%

При интерпретации данных термогравиметрического анализа установлено, что в слабоокультуренной дерново-подзолистой почве в пахотном слое (Ап) содержится определенное количество гумуса, неустойчивого к термическому воздействию (сгорание до 380^0). Потеря веса при этой температуре 1,2%. Минеральная часть, возможно, представлена кварцем и минералом группы монтмориллонита. Гидрофильность пробы невелика (TG-20-250^0 = 2,4%). В A_2B содержание органического вещества очень невелико. Во внутренней части структурных отдельностей слабоокультуренной почвы потери веса ниже, чем во внешней части. Для пахотного слоя хорошо окультуренной почвы, по сравнению с плохо окультуренной, характерны большие потери веса при нагревании. Это отмечается и для внешней части структурных отдельностей, по сравнению с внутренней.

Почвы разной степени окультуренности и их внешние и внутренние слои структурных отдельностей отличаются и по взаимосвязям pH и Eh

(Подволоцкая Г.Б., 2019; Савич В.И., Борисов Б.А., Родионова Л.П., Гукалов В.В., Садуакасов Н.М., 2018, 2019).

Применение органо-минеральных компостов приводит к оструктуриванию почв. Это сопровождается и улучшением водно-физических свойств почв (Зинченко С.И., 2015; Югов А.В., 2008; Алексеев В.В., 2013; Липецкий И.П., 1982; Рахматуллина А.Р., 1992; Дубенок Н.Н., 2004; Хасанова Р.Ф., 2016).

Так, по полученным нами данным, при внесении в почвы сложного компоста из фосфогипса, органических остатков, полуперепревшего навоза (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019) крупного рогатого скота, пожнивных остатков существенно увеличивалось как содержание в почве агрегатов > 0,2 мм, так и повышался коэффициент структурности почв (таблица 81).

Таблица 81- Изменение содержания агрегатов 2-1 мм в % от Σ и коэффициента структурности обыкновенных черноземов при внесении в почву сложного компоста

Вариант	**Содержание агрегатов 2-1 мм в % от Σ**		**К СТР**	
	сахарная свекла	**кукуруза**	**сахарная свекла**	**кукуруза**
контроль N_{60}	15,2	14,5	2,1	2,4
N_{60} + сложный компост	19,1	20,4	2,7	2,7

Структурное состояние почв, обработка почв различными агрегатами в конечном итоге влияют на урожай сельскохозяйственных культур. Полученные нами в многолетних опытах данные приведены в таблице 82.

Таблица 82 - Коэффициент структурности и урожай сельскохозяйственных культур на обыкновенных черноземах в зависимости от обработки почв

		Урожай озимой пшеницы по предшественникам

Содержание частиц 10-0,25 см	Коэффициент структурности	озимая пшеница	кукуруза на зерно	подсолнечник
Ежегодная отвальная разноглубинная вспашка				
66,4	2,0	4,6	5,0	4,8
Ежегодная разноглубинная плоскорезная обработка				
66,5	2,0	4,0	5,2	5,2
Ежегодная разноглубинная обработка + 40 т га$^{-1}$ навоза 2 раза за ротацию				
71,0	2,5	4,8	5,7	5,7
Чередование отвальных и безотвальных обработок + 40 т га$^{-1}$ навоза за ротацию + запашка соломы				
82,2	3,1	5,4	5,9	6,1

Из результатов таблицы 82 следует, что наибольшее положительное влияние на оструктуренность почв оказало чередование отвальных и безотвальных обработок с добавлением 40 т/га навоза за ротацию севооборота и запашка соломы. С нашей точки зрения, это обусловлено усилением процессов комплексообразования.

Выводы

1. Окислительно-восстановительное и кислотно-основное состояние почв в значительной степени определяют структурное состояние почв, оптимальные значения pH и Eh, увеличивают коэффициент структурности почв.

2. Процессы комплексообразования, протекающие в почвах при внесении органических удобрений, способстуют оптимизации структурного состояния почв.

8.5.2 Экономическая оценка окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния в системе почва-растение

Оптимизация кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв приводит к увеличению отношения Сгк:Сфк, содержания гумуса, к увеличению емкости поглощения почв и, как следствие, к увеличению содержания в почве подвижного фосфора, обменного калия, подвижных форм азота.

Как следствие оптимизации свойств почв, происходит увеличение урожайности сельскохозяйственных культур, уменьшение риска падения урожая при неблагоприятных погодных условиях, снижение степени проявления закона «убывающей отдачи» (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020). Так, по полученным нами данным (Савич В.И., Сычев В.Г., Гукалов В.В., 2015; Гукалов В.В., Савич В.И., Балабко П.Н., 2019), на неокультуренной дерново-подзолистой почве, на почве среднего плодородия без внесения удобрений и на хорошо окультуренной почве с внесением удобрений на использование растениями 2% ФАР урожай озимой пшеницы в среднем составлял соответственно 14,9; 34,9 и 38,8 ц/га. Рекомендованная доза удобрений на 2% ФАР составляла $N_{136}P_{12}K_{31}$.

Риск падения урожая озимой пшеницы при неблагоприятных погодных условиях составлял на слабоокультуренной почве 99%, на хорошо окультуренной с внесением удобрений – 96,7%, для трав 2-го года использования соответственно 76,6 и 62,1%.

На обыкновенном черноземе в производственном опыте ОАО «Заветы Ильича» урожайность зерна кукурузы составляла 71,0 ц/га. Если вносили полуперепревший навоз, то урожайность составляла 79 ц/га, если сложный компост – 95 ц/га. В многолетних опытах Северо-Кубанской сельскохозяйственной опытной станции урожайность озимой пшеницы составляла в среднем за 30 лет в контроле – 22,4 ц/га, при внесении $N_{45}P_{53}K_{36}$ – 48,3 ц/га, при внесении дополнительно 12 т/га навоза – 50,0 ц/га (Славгородская Д.А., 2014). Для сахарной свеклы эти показатели были соответственно 30,1, 45,2 и 45,7 т/га (Славгородская Д.А., 2014). При этом увеличение доз удобрений в принятых границах (до $N_{90}P_{100}K_{70}$) приводило к увеличению содержания в почве подвижного фосфора, обменного калия и $N\text{-}NO_3 + N\text{-}NH_4$.

Повышение урожая и содержания биофильных элементов в почвах зависело от предшественников и обработки почв. В большей степени

повышение плодородия отмечалось при чередовании отвальных и безотвальных обработок с внесением 2 раза за ротацию навоза и запашки соломы. Урожайность озимой пшеницы была ниже при монокультуре и выше – по предшественнику эспарцету.

В то же время необходимо учитывать, что потенциально возможный урожай сельскохозяйственных культур зависит от величины фотосинтетически активной радиации за период биологической активности почв, оптимальных значений увлажнения и температуры (Никиточкин Д.Н., 2016). Свойства почв определяют КПД использования ФАР (чаще 1-3%). Для обеспечения растений элементами питания с целью получения планируемого урожая производят окультуривание почв и вносят удобрения и мелиоранты. Однако гранулометрический и минералогический состав почв, показатели водно-воздушного режима определяют допустимые дозы внесения в почву биофильных элементов (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016), которые частично прочно закрепляются почвой, частично мигрируют в грунтовые воды и теряются с испарением из почв.

К сожалению, эти факторы не учитываются в балансовых расчетах. Сочетание свойств почв определяет коэффициенты использования биофильных элементов растениями из почв и удобрений.

Таким образом, для каждой почвенно-климатической зоны существуют свои предельно возможные урожаи отдельных культур и свои пределы экономически и экологически оправданных урожаев. Это определяет проявление закона убывающей отдачи при интенсификации сельскохозяйственного производства (Айдаров И.П., 2004; Гаврилюк Ф.Я., 1977; Иванов А.Л., 2009; Товančев И.В., 2017; Тюменцев Н.Ф., 1971).

Выводы

1. Окультуривание дерново-подзолистых почв и обыкновенных черноземов в длительных полевых опытах РГА-МСХА, ОАО «Заветы Ильича» и Северо-Кубанской сельскохозяйственной опытной станции

Краснодарского края привело к увеличению урожайности районированных сельскохозяйственных культур.

2. Применение удобрений на дерново-подзолистых почвах из расчета получения урожая на использование 2% ФАР ($N_{136}P_{12}K_{31}$) на хорошо окультуренной почве позволило получить урожай озимой пшеницы до 39 ц/га.

3. Применение удобрений на обыкновенном черноземе Северо-Кубанской сельскохозяйственной опытной станции $N_{45}P_{53}K_{36}$ позволило получить урожай озимой пшеницы до 50 ц/га.

4. Большая эффективность установлена при совместном применении минеральных и органических удобрений, компостов.

5. В длительном производственном опыте хозяйства Краснодарского края при внесении сложного компоста получен урожай зерна кукурузы до 95 ц $га^{-1}$.

8.5.3 Оптимизация окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств почв и урожай сельскохозяйственных культур

Для поддержания высокого плодородия почв и получения высоких урожаев необходимо оценивать и устанавливать оптимальное кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв с учетом пространственных и временных параметров.

Очень большое значение имеют и взаимосвязи в системе почва – растение – микроорганизмы. С экологической и опосредованно с экономической точек зрения важны и взаимосвязи системы почва – растение – микроорганизмы с другими компонентами ландшафта (Карпухин А.И., 2005, 2010; Шевченко А.А., 2011; Битюцкий Н.П., 1999; Ладонин В.Ф., 2002; Варламова Л.Д., 2011; Степанова Л.П., 2001; Макарова М.П., 2014; Сорокина О.А., 2013).

Статистическая обработка данных многолетних полевых опытов кафедры растениеводства РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева и анализ

ранее взятых образцов с опытов позволили установить оптимальные свойства дерново-подзолистых почв для получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур в 7-польном полевом севообороте (Гукалов В.В., Славгородская Д.А., 2013; Савич В.И., Гукалов В.В., Поляков А.М., 2017).

Так, наиболее высокий урожай сельскохозяйственных культур был получен при содержании подвижных форм P_2O_5 330 мг/кг, обменного калия – 190 мг, S – 180 мг-экв на 1 кг почв при содержании гумуса 2%, объемный вес – 1.1 г/см^3, скважность – до 55-60%, коэффициент структурности – 1,2; пористость аэрации – 40%, pH = 5,9, содержание гумуса – 2,8%.

Если сравнить урожайность сельскохозяйственных культур на хорошо окультуренных дерново-подзолистых почвах и при внесении удобрений на 3% ФАР: пшеницы – 37 ц/га, картофеля – 54 т/га, трав 2-го года пользования – 93 ц/га. В то же время, на дерново-подзолистой неокультуренной почве опыта урожайность озимой пшеницы составляла 14,2 ц/га (Седых В.А., 2013), картофеля – 31 т/га, трав 2-го года – 28 ц/га.

При этом энергоемкость гумуса (млн. ккал/га) при слабой и высокой окультуренности составляла соответственно 195-210 и 284-335; энергоемкость почв соответственно – 352 и 517-563 млн. ккал/га.

На слабоокультуренной почве с энергетической точки зрения было более выгодно выращивать многолетние травы, на хорошо окультуренной – пшеницу. На слабоокультуренной почве был больше риск падения урожая при неблагоприятных климатических условиях, чем на хорошо окультуренной: для трав 1-го года соответственно (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020) - 70,0 и 45,1%; для овса – 92,8 и 79,0%, для озимой пшеницы – 99,0 и 96,7%.

На полях с высоким уровнем почвенного плодородия расчетные дозы удобрений составляли (для 3% ФАР) по азоту – 75,1 кг/га, фосфору – 27,5; калию – 72,4 кг/га д.в. (Савич В.И., Замараев А.Г., 2005).

В опытах, проведенных в хозяйстве Краснодарского края на обыкновенном черноземе, установлено, что при внесении за период десять лет в почву сложного компоста из фосфогипса, отходов сельскохозяйственного производства, на фоне N_{60} в дозе 65 т/га 1 раз в 5 лет привело как к оптимизации свойств почв, так и к повышению урожайности зерна кукурузы на 11-20 ц/га, по сравнению с контролем. Урожай зерна кукурузы достигал 95 ц/га.

В опытах, проведенных на Северо-Кубанской сельскохозяйственной опытной станции, урожай озимой пшеницы составлял 58-65 ц/га с хорошим технологическим качеством зерна и низкими энергетическими затратами 3,4-4,5 ГДж/га. При выращивании озимой пшеницы после эспарцета урожайность озимой пшеницы в контрольном варианте составляла 4,9 т/га при минимальной дозе NPK: N – 10 кг д.в./га; P_2O_5 – 20, K_2O – 0 – 5,7 кг/га; при высокой дозе NPK, равной 40 кг д.в. N; 80 кг д.в. P_2O_5 урожайность озимой пшеницы составила 62 ц/га, при средней дозе NPK, равной 20 кг д.в. N; 40 кг д.в. P_2O_5 урожайность составила 60 ц/га, а при последействии навоза и запашки соломы – 62 ц/га. В то же время, при выращивании озимой пшеницы по озимой пшенице урожай в контроле был 36 ц/га, а при внесении высокой дозы NPK – 56 ц/га.

Таким образом, урожай озимой пшеницы возрастал при внесении NPK в дозах до 40 кг д.в. N, 80 кг д.в. P_2O_5 (Славгородская Д.А., 2014). Однако прирост урожая с увеличением дозы возрастал незначительно. Проявлялся закон убывающей отдачи. При органоминеральной системе удобрений проявление этого закона уменьшалось.

По полученным данным, на урожай озимой пшеницы существенно влиял предшественник. При выращивании озимой пшеницы по озимой пшенице, несмотря на применение NPK по 120 кг д.в. на 1 га, урожай культуры не превышал 51 ц/га. Лучшая окупаемость удобрений зерном отмечалась на

озимой пшенице по предшественнику-гороху – 11,7-28,7 кг/га, самая низкая – 4,6-12,0 кг/га по озимой пшенице.

С увеличением доз удобрений общие энергоресурсы на производство зерна возрастали с 8-21% по предшественнику эспарцет и горох до 55-73% - при размещении пшеницы по пшенице и сахарной свекле. При получении высоких урожаев озимой пшеницы на обыкновенном черноземе содержание подвижных форм элементов питания составляло в мг/кг: N – 12-14; P_2O_5 – 26-46; K_2O – 376-402.

По полученным нами данным, с пожнивными остатками озимой пшеницы (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020) в почву возвращалось от 25 до 53 кг/га азота, 10-16 кг фосфора, 55-92 кг/га калия, в то время как с пожнивными остатками эспарцета в 1,2-3 раза больше.

Таким образом, кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв в значительной степени определяют свойства почв (Палавеев Т., 1983; Нгуен Тхи Тунг, 1988; Чернов В.А., 1947; Тотев Т., 1989; Русакова Е.С., 2013; Шитикова Т.Е., 1986; Маслова М.Д., 2015; Fakour H., 2014; Voyd S.A. u.a., 1979; Schnitzer M., Skinner S.J.M., 1967; Sims J.T., Boswell F.S., 1980; Yang L. u.a., 1997). При оптимальных значениях этих показателей в дерново-подзолистых почвах урожай озимой пшеницы составлял до 37 ц/га, на черноземе – до 62 ц/га. На баланс биофильных элементов в почвах существенно влиял предшественник культуры. При внесении удобрений в возрастающих дозах проявлялся закон убывающей отдачи. Правильный выбор предшественника и органоминеральная система удобрений уменьшали проявление закона убывающей отдачи.

Полученные нами экспериментальные данные подтверждают, что при выращивании сельскохозяйственных культур и внесении в почву удобрений существенный вклад в баланс биофильных элементов в системе почва-растение вносят не только вынос NPK с урожаем, но также выделение с транспирацией из растений, с испарениями из почв (Седых В.А., 2013),

массопереносом соединений в грунтовые воды, необменное связывание и закрепление почвой, возвращение в почву с корневыми и надземными пожнивными остатками.

Урожай сельскохозяйственных культур определяется комплексом различных показателей, но важным представляется находить оптимальные показатели почв, которые будут обеспечивать КПД использования ФАР культурой.

Однако эти показатели отличаются для отдельных фаз развития растений, видов и сортов растений. Регулирование свойств, процессов и режимов кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв в значительной степени позволяет оптимизировать указанные ранее факторы жизни растений.

Выводы

1. Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв в значительной степени определяет все факторы жизни растений, связанные с почвой.

2. Оптимизация окислительно-восстановительного и кислотно-основного состояния изученных почв существенно изменила характер их инфракрасных спектров, дериватограмм, характер кривых потенциометрического титрования.

3. Изменение свойств почв при их окультуривании, в первую очередь, идентифицируются по анализу внешних и внутренних слоев структурных отдельностей.

4. Применение органо-минеральных удобрений приводит к оструктуриванию почв. Существенное влияние на интенсивность этого процесса оказывает и обработка почв.

5. Оптимизация этих факторов на данном уровне интенсификации земледелия в полевых опытах в производственных условиях способствует

получению урожая озимой пшеницы на дерново-подзолистых окультуренных почвах в среднем 37-40 ц/га, на обыкновенных черноземах – до 65 ц/га.

6. Применение минеральных удобрений на дерново-подзолистых почвах на усвоение растениями 3% ФАР не привело к существенному повышению урожайности (проявляется закон убывающей отдачи). На обыкновенных черноземах экономически рентабельной дозой удобрений под озимую пшеницу было 20-40 кг д.в. на 1 га фосфора и калия. При дальнейшем увеличении доз существенно проявляется закон убывающей отдачи.

7. Применение органоминеральных системы удобрений и правильное чередование культур в севообороте существенно снижали проявление закона убывающей отдачи.

8.5.4 Проявление закона убывающей отдачи при интенсивном развитии сельскохозяйственного производства

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв существенно влияет на степень проявления в почвах закона «убывающего плодородия» (закона убывающей отдачи). Этот закон проявляется, как при уменьшении дохода на 1 руб. затрат при выращивании культур, так и по уменьшению содержания подвижных форм биофильных элементов в почвах при увеличении доз удобрений. Это подтверждается экспериментальными данными, рассчитанными для опытных полей и стационарных площадок РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева на дерново-подзолистых почвах Московской области, на опытных полях Северо-Кубанской опытной станции (Савич В.И., Мерзлая Г.Е., Гукалов В.В., 2017; Савич В.И., Белопухов С.Л., Гукалов В.В., 2016).

На среднеокультуренной дерново-подзолистой почве при прогнозе использования растениями 2% ФАР дозы удобрбений составили 122 кг/га азота, 15,1 кг/га – фосфора, 95,2 кг/га – калия, а на усвоение 3% ФАР – 162,4 кг/га азота, 23,3 – фосфора, 128,5 кг/га калия.

Дозы удобрений, принятые в севообороте на обыкновенных черноземах Краснодарского края, составляли $N_{45}P_{50}K_{30,5}$ и $N_{85,6}P_{106}K_{71,2}$ при оценке влияния доз удобрений на проявление закона убывающей отдачи, и $N_{60}P_{60}K_{60}$ и $N_{120}P_{120}K_{120}$ – при оценке влияния предшественников на урожай.

Закон убывающего плодородия проявляется при применении возрастающих доз удобрений не только в снижении дохода на 1 рубль затрат, но и в уменьшении прироста содержания подвижных форм биофильных элементов на 100 кг внесенных удобрений (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

В проведенных исследованиях показано, что закон убывающей отдачи проявляется и по увеличению подвижных форм биофильных элементов в почвах при увеличении доз удобрений (таблица 83), откуда следует, что при внесении повышенных доз $CaCO_3$ положительный эффект от их действия ослабевает (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

Проявление закона убывающей отдачи отмечается и для дерново-подзолистых почв и для черноземов, что подтверждается данными многолетних опытов. Результаты приведены в таблице 83 и таблице 84.

Таблица 83 - Проявление закона убывающей отдачи при применении повышенных доз удобрений на дерново-подзолистых почвах ($ДП_2$ ср/с – Р-2 $ОК_2$)

Вариант	**Гумус, %**	**P_2O_5, мг 100г$^{-1}$**	**K_2O, мг 100г$^{-1}$**
N – 122 P_2O_5 – 15,1 K_2O – 95,2	1,5-3,1	13-20	10-30
N -162 P_2O_5 – 23,5 K_2O – 128	1,4-3,6	5-20	10-20
Контроль	1,4-2,9	10-15	10-15

Результаты таблицы 83 показывают, что увеличение дозы удобрений почти в 2 раза не привело к адекватному увеличению содержания гумуса, подвижного фосфора и обменного калия.

Однако сбалансированное увеличение доз удобрений, вносимых под использование 2% ФАР и 3% ФАР, в меньшей степени повлияло на баланс биофильных элементов в севообороте (Савич В.И., Замараев А.Г., 2005).

Таблица 84 - Баланс в среднем по севообороту, кг/га (ДП$_2$, ср/с – Р-2)

Вариант	По азоту	По фосфору	По калию
контроль – ОК$_2$	-13,9	-11,0	-10,0
+ NPK на 2% ФАР	+70,4	+0,7	+6,7
+ NPK на 3% ФАР	+105,1	+6,0	+35,9

Как видно из представленных данных, закон убывающей отдачи проявляется и по балансу биофильных элементов в звене полевого севооборота. При внесении 122 кг азота увеличение его содержания в почве составило 89,3 кг/га, а при внесении 162 кг/га – 116 кг/га, т.е. 0,7 кг/га и 0,7 кг/га, P_2O_5 соответственно 0,8 и 0,7 кг/га.

8.5.4.1 Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв и образование агрономически ценной структуры

Окислительно-восстановительный потенциал отличается на поверхности и внутри структурных отдельностей, в более крупных агрегатах и в более мелких.

Так, по полученным нами данным, в структурных отдельностях 5-3 мм пахотного горизонта дерново-подзолистых почв Eh составлял для удобренной и неудобренной среднеокультуренной почвы соответственно 618 и 630 мВ, а для агрегатов < 0,25 мм соответственно 410 и 495 мВ. В слабоокультуренной дерново-подзолистой почве содержание агрегатов > 3 мм в % составляло 0,11%, а в хорошо окультуренной – 0,58%. Внесение в почвы минеральных удобрений значительно повысило в них содержание агрегатов > 3 мм: в среднеокультуренных почвах – от 0 до 3,9%. В хорошо окультуренных – от 0,6

до 26,0%. Однако в большей степени повысило содержание агрегатов > 3 мм внесение пожнивных остатков пшеницы 3 г на 100 г почв: в среднеокультуренных почвах при малой и средней дозе NPK – от 15,7 до 19,2%, а в хорошо окультуренных – от 10,0 до 42,4%.

В обыкновенных черноземах структурное состояние почв (Y) также в значительной степени зависит от содержания органического вещества (Г) и в меньшей степени от pH и содержания подвижных форм P_2O_5.

$Y = -0,99 + 0,68Г + 0,08pH + 0,01P_2O_5$; r = 0,69; F = 4,3.

Внесение в почву навоза и сложного органо-минерального компоста привело к увеличению содержания агрегатов 2-1 мм от 15,5 до 16,8 и 18,8%, агрегатов 1-0,5 мм – от 11,6 до 13,0 и 15,0%. Это соответствует установленной структурообразующей и комплексообразующей способности органических веществ. Однако при интенсификации сельскохозяйственного производства также проявляется закон «убывающей отдачи» (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020).

8.5.4.2 Проявление закона убывающей отдачи по урожайности сельскохозяйственных культур

По полученным нами данным, закон убывающей отдачи проявляется по уменьшению прироста урожая на 1 ц NPK. Так, при выращивании пшеницы на хорошо окультуренной дерново-подзолистой почве с внесением удобрений на использование растениями 2% ФАР и 3% ФАР отчуждение с урожаем составляло соответственно 29,3 и 25,3 млн. ккал/га или на 1 ц NPK – 0,39 и 0,22 для благоприятных погодных условий и 0,005 и 0,002 – для плохих погодных условий.

При применении под озимую пшеницу на обыкновенных черноземах по 30 и по 120 кг NPK коэффициент чистой эффективности составил соответственно 5,5 и 4,5.

При применении повышенных доз минеральных удобрений закон «убывающей отдачи» проявляется и по изменению биохимического состава растений. Это иллюстрируют данные таблицы 85.

Таблица 85 - Изменение содержания клейковины и белка в зерне озимой пшеницы в зависимости от доз минеральных удобрений на черноземе обыкновенном

Вариант	**Увеличение содержания клейковины и белка на 1 кг вносимых удобрений ***	
	клейковина	**белок**
$N_{30}P_{30}K_{30}$	0,03	0,03
$N_{120}P_{120}K_{120}$	0,04	0,01

*) озимая пшеница по озимой пшенице

Выводы

1. Закон убывающей отдачи или закон убывающего плодородия проявляется в системе почва-растение при увеличении доз удобрений (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020). Степень его проявления идентифицируется по изменению содержания в почвах биофильных элементов, гумуса, структурного состояния почв на 100 кг д.в. внесенных удобрений, по изменению pH на 1 т $CaCO_3$, по изменению биопродуктивности угодий, биохимического состава растений, по накоплению энергии в почве и в урожае сельскохозяйственных культур на 100 кг д.в. вносимых удобрений.

2. Степень проявления закона отличается в разных интервалах доз удобрений, в почвах разной степени окультуренности, под отдельными культурами (Ларешин В.Г., Шуравилин А.В. 2008) и зависит от предшественников в севообороте. Степень проявления закона убывающей отдачи в почвах характеризует генезис и плодородие почв, их балл, экономическую оценку, рациональные уровни химизации для конкретных почв (Гукалов В.В., Баршадская С.И., 2020) и систем земледелия.

Глава 9 ПРИЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ СОСТОЯНИЕМ ПОЧВ

Кислотно-основное и окислительно-восстановительное состояние почв в значительной степени определяет подвижность в них биофильных элементов, сорбционные свойства, интенсивность геохимических барьеров в отдельных горизонтах почвенного профиля. В конечном итоге, они являются интегральными показателями плодородия и экологического состояния почв. Для оптимизации кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния системы почва-растение регулируют их свойства, процессы и режимы в почве, в растениях, в микрофлоре (Постников П.А., 2019; Тамбиев А.Ф., 1984; Титова В.И., 2009; Дроздова В.В., 2019; Лошаков В.Г., 1998; Мухина С.В., 1999; Рымарь В.Т., 2005; Сидоренко О.Д., 2009; Прусакова Л.Д., 2005; Таразанова Т.В., 2013; Телевка М.С., 2013; Стуканов М.Ю., 2013; Балашов В.В., 2015).

Пути оптимизации кислотно-основного состояния почв

Для оптимизации кислотно-основного состояния почв применяют известкование, внесение физиологически щелочных удобрений, органо-минеральных компостов, регулирование агрохимических, физико-химических, водных, воздушных, физических и механических свойств почв.

Оптимизация кислотно-основного состояния системы почва-растение может быть достигнута оптимизацией pH среды, увеличением подвижности Ca, Mg, K, уменьшением подвижности Fe, Mn, A1, оптимизацией других свойств почв, в связи с законом частичной замены факторов жизни растений, ослаблением интенсивности и скорости процессов оглеения, оподзоливания, осолодения, усилением интенсивности и скорости дернового процесса почвообразования (Савич В.И., Мазиров М.А., Гукалов В.В., 2017; Савич В.И., Белопухов С.Л., Борисов Б.А., Гукалов В.В., 2018; Гукалов В.В., Савич В.И., Тазин И.И., Бакланова А.А., 2019; Гукалов В.В. , Савич В.И. , Панова П.Ю., 2019).

9.1 Оценка известкования почв с использованием методов, основанных на принципах обратной связи

Одним из возможных вариантов оценки доз извести для оптимизации состояния растений является метод, основанный на принципе обратной связи: внесение гидроксида кальция в суспензию почв, в которой находятся растения – идентификация состояния растений по параметрам фотосинтеза и определение при оптимальном фотосинтезе свойств почв (Гукалов В.В., Савич В.И., Тазин И.И., Бакланова А.А., 2019). Так, например, в опыте 1 была проведена оценка влияния $Ca(OH)_2$ на показатель фотосинтетической активности растений, развивающихся на суспензии кислой дерново-подзолистой почвы. При внесении $Ca(OH)_2$ было установлено, что мнтенсивность фотосинтеза увеличивается в 1,5-2,0 раза, транспирация – в 1,3-1,4 раза. В то же время происходило снижение концентрации CO_2 в межклетниках на 20-25%, а устьичное сопротивление – на 25-30%.

При изменении концентрации мелиоранта, вносимого в почву, изменяются свойства почв и параметры фотосинтеза развивающихся на них растений. При обработке данных находят оптимальную дозу мелиоранта.

В ряде почв для оптимизации развития растений необходимо знание изменения свойств почв и параметров фотосинтеза выращиваемых растений при подкислении почв.

Во 2-ой серии опытов в проведенных нами исследованиях оценивалось влияние pH на фотосинтез рассады капусты.

Объектом исследования были выбраны дерново-подзолистые почвы, эродированные и оглеенные намытые горизонты Ап, взятые в хозяйстве «Михайловское» Московской области. Характеристика почв приведена в ранее опубликованных работах (Савич В.И., Замараев А.Г., 2005).

В 1-ом варианте в суспензию почв (1:1) помещалась рассада капусты, определялись pH почв, освещенность, температура воздуха, температура

листа, влажность, выделение CO_2, транспирация, фотосинтез, устьичное сопротивление. Определения проводились в 3-х кратной повторности.

Во 2-ом варианте к почвам добавляли 4 мл 1н HC1. Полученные нами данные приведены в таблице 86.

Таблица 86 - Изменение параметров фотосинтеза рассады капусты при подкислении дерново-подзолистых почв катены

Почва	**Вариант**	**Активность фотосинтеза, ммоль $м^{-1}$ $сек^{-1}$**	**CO_2 в межклетниках, ppm**
$ДП_2$	контроль	3,27±0,07	336,4±8,4
	+ 4 мл 1н HC1	2,46±0,17	413,1±14,8
$ДП_2Э_1$	контроль	2,64±0,12	315,4±7,5
	+ 4 мл HC1	2,65±0,06	366,7±5,6
$ДП_2^{Г}Н$	контроль	3,52±0,28	518,1±4,9
	+ 4 мл HC1	3,16±0,09	356,2±25,9

Как видно из представленных данных, подкисление почв уменьшило активность фотосинтеза в листьях капусты (Гукалов В.В., Савич В.И., Тазин И.И., Бакланова А.А., 2019).

Однако степень влияния подкисления на почвы катены – плато $ДП_2$, эродированную почву $ДП_2Э_1$ и намытую почву $ДП_2^{Г}Н$ отличается. Это еще раз свидетельствует о необходимости уточнения доз извести для автоморфных, эродированных и оглеенных почв.

При увеличении кислотности почв увеличивается содержание в почве подвижных соединений тяжелых металлов, A1, Fe, Mn. Это также сопровождается уменьшением интенсивности фотосинтеза развивающихся на этой почве растений. Так, по полученным нами данным, в черноземе в контрольном варианте при добавлении в почву $Pb(NO_3)_2$ интенсивность фотосинтеза составляла соответственно 9,16±0,04 и 7,03±0,92, а в дерново-подзолистой почве – 6,89±0,78 и 3,64±0,52, т.е. при внесении $Pb(NO_3)_2$ в суспензию почвы с большей буферной емкостью активность фотосинтеза находящихся в суспензии растений уменьшилась в меньшей степени, чем в суспензии дерново-подзолистой почвы. Подкисление почв сопровождается и

уменьшением содержания в почве водорастворимых кальция, магния, калия. Для оптимизации обстановки в ряде случаев перспективно их внесение в почву. Оптимальные дозы этих элементов также могут быть определены с использованием системы обратной связи (Гукалов В.В., Савич В.И., Тазин И.И., Бакланова А.А., 2019).

9.2 Оптимизация кислотно-основного состояния почв с использование органических удобрений

С теоретической точки зрения, взаимодействие извести с почвами разной степени гидроморфности имеет свою специфику. Особенности известкования оглеенных почв определяются 3 факторами: 1) особенностью состава поглощенных катионов; 2) изменением констант ионного обмена катионов H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, на Ca^{2+}; 3) изменением растворимости $CaCO_3$. При прочих равных условиях, с увеличением гидроморфности почв увеличивается доля в ППК Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, и может несколько снижаться доля H^+. В связи с этим в оглеенных почвах в большей степени, чем в неоглеенных ионный обмен Ca из раствора осуществляется на Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, NH_4^+ из ППК.

Направление и величина изменения зависит от преобладания следующих процессов. Повышение в ППК доли 3-валентных катионов по сравнению с Ca^{2+} вызывает, в связи с индуктивным эффектом, уменьшение плотности заряда ацидоидов ППК. В то же время, относительно повышенная доля Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} в ППК, по сравнению с H^+, в связи с индуктивным эффектом вызывает увеличение плотности заряда ацидоидов почвы. К аналогичному эффекту приводит и понижение Eh среды. Повышенное количество водорастворимого органического вещества блокирует положительно заряженные реакционные центры. Увеличение доли низкомолекулярных фракций специфического органического вещества приводит к увеличению плотности заряда ацидоидов, карбоксильные группы органического вещества чаще обладают более сильным полем ацидоида, чем

функциональные группы вторичных минералов. Если из названных изменений при оглеении преобладает усиление плотности заряда ацидоидов в ППК, то обмен H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} на Ca^{2+} осуществляется труднее. При длительном оглеении, видимо, преобладает такая зависимость, т.к. повышение плотности заряда ацидоидов сопровождается меньшей отдиссоциацией H^+, подщелачиванием среды, что характерно для оглеенных почв при непромывном режиме. Меняется и растворимость карбоната кальция. В оглеенных почвах увеличивается содержание диоксида углерода в почвенном растворе и в почвенном воздухе, увеличивается содержание водорастворимого органического вещества, более низкомолекулярных фракций органических соединений. Наличие подобных процессов приводит к большей растворимости $CaCO_3$ (Гудвин Т., 1986; Балашов В.В., 2015; Митрофанова Е.М., 2017; Евдокимова Н.В., 1988; Дубровина О.В., 2004; Новожилов И.А., 2004; Рымарь В.Т., 2014; Милащенко Н.З., 2000; Волошин С.П., 2017; Казеев К.Ш., 2004; Симакин А.И., 1969; Егоров Д.Н., 2008).

При образовании комплексных соединений Са с водорастворимым органическим веществом обмен Са из этих соединений на Fe, Al, Mn осуществляется легче, чем на Ca^{2+} в ионной форме, т.к. устойчивость органоминеральных комплексов с Fe, Al, Mn выше, чем устойчивость комплексов водорастворимых органических лигандов с Са. В таблице 87 приведены примеры особенностей взаимодействия $CaCO_3$ с почвами разной степени гидроморфности.

Таблица 87 - Изменение содержания обменного Са в дерново-подзолистых почвах разной степени гидроморфности при взаимодействии их с $Ca(NO_3)_2$ и Са-ЭДТА

Увеличение содержания в почве обменного Са, мг 100г$^{-1}$	**Величина параметра для почв**				
	Р-1			**Р – 2**	
	$A_т$	**A_2B**	**$B_г$**	**A_2**	**A_2B**
при взаимодействии с 0,01н $Ca(NO_3)_2$	26,9/32,8	18,8/30,5	9,2/24,7	26,6/14,5	25,8/20,7

при взаимодействии с 0,01н Са-ЭДТА	55,8/148,2	72,1/159,5	33,5/120,5	26,0/34,7	41,4/72,0

*) проводили оценку увеличения содержания в почве Са, растворимого в 0,1н HCl, после отмывания Са, растворимого в H_2O;

**) числитель – почвы, компостировавшиеся при оптимальной влажности, знаменатель – при избыточной влажности

Как видно из данных таблицы 87, количество поглощенного Са значительно увеличилось при взаимодействии почв с Са-ЭДТА по сравнению с взаимодействием их с $Ca(NO_3)_2$. Образцы, компостировавшиеся в «условиях избыточного увлажнения, отличаются от образцов, компостировавшихся в условиях оптимальной влажности, большим количеством обменного кальция» (Подволоцкая Г.Б., 2019; Савич В.И. и др., 2006), поглощенного из раствора 0,01н ЭДТА.

9.3 Влияние влажности на эффективность известкования почв

Эффективность известкования зависит от влажности и температуры в сфере реакции. При повышении влажности 2-валентные катионы (Ca, Mg) легче входят в ППК (почвенно-поглощающий комплекс), по сравнению с одновалентными.

Для повышения эффективности известкования оглеенных почв необходимо: а) повышение растворимости извести; б) изменение в благоприятную сторону константы обмена Са извести на H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} из ППК.

В следующем опыте оценивалось содержание водорастворимых Ca, Mg, K, Fe, Mn в почвах, компостированных в условиях оптимальной и избыточной влажности до и после известкования. Анализировалось изменение при избыточном увлажнении и известковании содержания водорастворимых катионов в дерново-подзолистой почве, в ферраллитной почве и в торфе. Почвы в течение 1 недели компостировались в условиях оптимальной и

избыточной влажности, затем в них вносили $CaCO_3$ из расчета 100 мг/100 г почв и после недельного взаимодействия в фильтрате определяли водорастворимые соединения катионов. Полученные данные приведены в таблице 88 (Гукалов В.В., Савич В.И., Поляков А.М., 2021).

Как видно из представленных данных, кратковременное избыточное увлажнение почв несколько увеличило концентрацию водорастворимых соединений кальция и магния.

Таблица 88 - Изменение содержания водорастворимых соединений Ca, Mg, Fe, Mn, K в дерново-подзолистых почвах оптимального и избыточного увлажнения до и после известкования

Почва	Увлажнение	Ca	Mg	Fe	Mn	K
		мг $л^{-1}$				
торф	1	0,2,/2,2	2,7/5,1	0,06/0,4	0,05/0,3	40,8/37,5
	2	3,0/4,9	5,2/5,5	0,14/2,7	0,3/0,2	25,9/21,8
$ДП_2$, A_1	1	1,1/4,3	3,1/4,9	1,7/5,5	0,07/0,12	37,6/25,9
	2	3,2/2,9	4,5/4,3	2,2/4,2	0,09/0,05	35,3/19,3
- « - A_2	1	1,5/4,7	3,8/5,9	0,03/0,03	0,001/0	3,5/5,8
	2	2,6/3,8	6,3/7,2	-	-	7,9/6,8
- « -B	1	2,0/28,1	3,8/6,8	0,2/0,4	0,6/0,15	12,7/5,3
	2	5,4/16,2	5,7/6,4	0,3/1,1	0,3/0,14	15,4/5,5
X	1	2,3±0,8	3,2±0,7	0,4±0,2	0,3±0,2	16,4±4,9
		9,2±3,3	6,0±0,9	1,2±0,7	0,5±0,4	13,3±4,0
	2	4,1±0,9	5,9±0,4	0,4±0,1	0,5±0,3	15,4±3,5
		10,0±4,3	7,4±1,1	1,3±0,5	0,6±0,5	12,7±3,4

1 - оптимальное увлажнение; 2 – избыточное увлажнение: в числителе - до известкования; в знаменателе – после известкования

Известкование увеличило содержание водорастворимых соединений Ca, Mg. Содержание при этом Fe, Mn, K изменилось недостоверно. При известковании при оптимальной и избыточной влажности почв отношение Ca/Mg изменилось соответственно от 0,7 до 1,5 и от 0,7 до 1,4; отношение Ca/K от 0,14 до 0,69 и от 0,27 до 0,78.

В гумусовом горизонте больше Ca, Fe, Mn, K; в горизонте A_2 – меньше; в горизонте B содержание Fe, Mn, K снова увеличивается. Для отдельных почв

и горизонтов величина изменения содержания водорастворимых соединений Ca, Mg, Fe, Mn, K при известковании отличается.

Таким образом, результаты опытов свидетельствуют о положительном влиянии комплексонов и избыточной влажности на растворимость $CaCO_3$, сорбцию почвой иона кальция и pH почв. Представляет интерес изучение поступления Ca из Ca-ДТПА в растения. По полученным нами, совместно с Карпухиным А.И., данным, в корневую систему фасоли поступило 22,6% исходного количества Ca из Ca-ДТПА, а в корневую систему подсолнечника – 28,9%. Следовательно, Ca может поступать в корневую систему растений из Ca-ДТПА и близких по свойствам комплексов.

9.4 Влияние на эффективность известкования степени гидроморфности почв, развития в них анаэробных условий

С теоретической точки зрения, взаимодействие извести с почвами разной степени гидроморфности имеет свою специфику. Особенности известкования оглеенных почв определяются 3 факторами: 1) составом поглощенных катионов, 2) изменением констант ионного обмена катионов H^+, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+} на Ca^{2+}, 3) изменением растворимости $CaCO_3$. При прочих равных условиях с увеличением гидроморфности почв возрастает и доля в ППК Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} и может несколько снижаться доля H^+. В связи с этим, в оглеенных почвах, по сравнению с неоглеенными, ионный обмен Ca из раствора на Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, NH_4^+ из ППК более значителен.

Изменяется плотность заряда ацидоидов ППК, что связано со следующими процессами. Повышение доли в ППК двух (Савич В.И., Седых В.А., Гераськин М.М., 2016) и трехвалентных катионов по сравнению с одновалентными, доли Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} по сравнению с Ca^{2+} вызывает, в связи с индуктивным эффектом, уменьшение плотности заряда ацидоидов ППК (Подволоцкая Г.Б., 2019). В то же время, относительно повышенная доля Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} в ППК по сравнению с H^+ в связи с индуктивным эффектом

обусловливает увеличение плотности заряда ацидоидов почвы. К аналогичному эффекту приводит и понижение Eh среды. Повышенное количество водорастворимого органического вещества блокирует положительно заряженные реакционные центры. Увеличение доли низкомолекулярных фракций специфического органического вещества приводит к увеличению плотности заряда ацидоидов, карбоксильные группы органического вещества чаще обладают более сильным полем ацидоида, чем функциональные группы вторичных минералов.

Если из названных изменений при оглеении преобладает усиление плотности заряда ацидоидов в ППК, то обмен H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} на Ca^{2+} осуществляется труднее. При длительном оглеении, видимо, преобладает такая зависимость, т.к. повышение плотности заряда ацидоидов сопровождается меньшей отдиссоциацией H^+, подщелачиванием среды, что характерно для оглеенных почв при непромывном режиме. Меняется и растворимость $CaCO_3$. В оглеенных почвах происходит возрастание концентрации углекислого газа в почвенном растворе, образование слабой угольной кислоты, которая при диссоциации выделяет катионы водорона, возрастает концентрация CO_2 и в почвенном воздухе, происходит увеличение содержания водорастворимого органического вещества, преимущественно более низкомолекулярных фракций органических соединений. Наличие подобных процессов приводит к большей растворимости $CaCO_3$.

При образовании комплексных соединений Ca с водорастворимым органическим веществом обмен Ca^{2+} из этих соединений на Fe^{n+}, Al^{3+}, Mn^{n+} осуществляется легче, чем на Ca^{2+} в ионной форме, т.к. устойчивость органоминеральных комплексов с Fe^{n+}, Al^{3+}, Mn^{n+} выше, чем устойчивость комплексов водорастворимых органических лигандов с Ca.

Все вышеизложенное определяет и возможность увеличения эффективности известкования почв. Для этого необходимо повысить

растворимость извести и изменить в благоприятную сторону константы обмена Са извести на H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} из ППК.

Растворимость извести можно повысить путем повышения ионной силы раствора (внесение извести совместно с другими минеральными удобрениями), увеличения кислотности в зоне взаимодействия (внесения физиологических кислых удобрений KCl, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$), увеличения количества CO_2 в почвенном растворе (внесение органических, бактериальных и минеральных удобрений и проведение всех мероприятий, направленных на повышение биологической активности почв), за счет применения комплексонов, образующих комплексные водорастворимые соединения с Ca^{2+}, увеличения влажности почв.

Изменение в благоприятную сторону константы обмена Са извести на Mn^{2+}, Fe^{2+}, H^+, Al^{3+} из ППК может быть достигнуто следующими способами: 1) при обмене H^+- ППК на Ca^{2+} при повышении температуры, обмене $2H^+$- ППК на Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}- ППК на Ca^{2+} и понижении температуры, 2) при обмене H^+- ППК на Ca^{2+} и $2H^+$-ППК на Ca^{2+} и повышении влажности, при обмене Al^{3+}- ППК на Ca^{2+} и понижении влажности, 3) при обмене H^+- ППК на Ca^{2+}, $2H^+$- ППК на Ca^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}- ППК на Ca^{2+} и повышении Eh среды, 4) при обмене H^+- ППК на Ca^{2+}, $2H^+$- ППК на Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}- ППК на Са и наличии в растворе лигандов, образующих с Mn^{2+}, Fe^{2+}, H^+, Al^{3+} более устойчивые комплексы, чем с Ca^{2+}.

Так как подкисление среды вызывает уменьшение плотности заряда ацидоида и более селективное поглощение катионов с меньшей плотностью заряда, то обмен H^+- ППК, $2H^+$- ППК, Al^{3+}- ППК на Ca^{2+} при подкислении среды (в определенных пределах) более вероятен. Для увеличения эффективности известкования наиболее целесообразно вносить $CaCO_3$ в период временного избыточного увлажнения, Ca^{2+} с поливной водой, Ca^{2+} в виде органо-минеральных комплексов, $CaCO_3$ с минеральными удобрениями, повышающими ионную силу раствора в зоне реакции (Лобков В.Г., 1994, 1999;

Михайлова Л.А., 2008; Петриченко В.Н., 2013; Шаповалова Н.Н., 2017, 2019; Смагин А.В., 2011, 2012; Чуб М.П., 2017; Серегина И.И., 1999; Dexter F.R., 2006; Dikinya O., Mufwanzala N., 2010; Havlin J.L. u.a., 2004; Kaviraj V.D., 2006; Pagel H., Horst Mutscher, 1982; Pratt P.E. u.a., 1962; Savich V.I. u.a., 2018; Veldkamp W.J. u.a., 1991; Beliuchenko I.S., 1983; Rao S.C., Thomas W., 1999, Maas,1969).

9.5 Повышение эффективности известкования почв за счет совместного внесения $CaCO_3$ и органических соединений, обладающих комплексообразующей способностью

Оценка содержания водорастворимых органических веществ, образующихся из разлагающихся органических остатков, необходима для уточнения их влияния на свойства почв и, в частности, на образование комплексных соединений, например, с кальцием, железом, марганцем, алюминием, что определяет растворимость $CaCO_3$ и эффект взаимодействия кислых почв с $CaCO_3$. В нижеследующей таблице 89 показано влияние органических лигандов на растворимость $CaCO_3$.

Таблица 89 - Использование комплексонов и органических лигандов для повышения растворимости $CaCO_3$

Раствор	**Растворимость $CaCO_3$, в % к контролю**
1,0н NaC1 + 0,1м ЭДТА	> 1000
водорастворимое органическое вещество из подзолистой почвы	267
вытяжка 0,1н H_2SO_4 при pH=7,7 из соломы пшеничной	251
то же и сена злакового	750
вытяжка 0,1н NaOH при pH=6 из сена злакового	450
водорастворимое органическое вещество из соломы, компостированной при оптимальной влажности	148
то же + $(NH_4)_2SO_4$ + KH_2PO_4	243

Из результатов таблицы 89 следует, что при добавлении в раствор органических лигандов, выполняющих роль комплексообразователей

растворимость $CaCO_3$ возрастает, что может быть использовано для повышения эффективности известкования.

Нами в полевых условиях елового леса на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах Московской области, развитых на покровных суглинках, поставлен модельный опыт по оценке влияния на кислотность почвы внесения $CaCO_3$, $CaCO_3$ + помет, $CaCO_3$ + растительные остатки трав, продолжительность опыта составила 1 год.

При этом растворимость $CaCO_3$ зависит от pH среды, содержания CO_2 в почвенных растворах. pH определяет и устойчивость комплексных соединений Ca с органическими лигандами и железом, алюминием, марганцем, переходящими в обмен на Ca из глеевых кислых почв.

Эффекты протонирования при (pH = 3,8) и гидратообразования (при pH = 7,4) существенно влияют на вытеснение Ca из почв раствором ЭДТА (органического лиганда, образующего комплексы с Ca). Однако эти зависимости неоднозначны для пахотных, подзолистых и элювиальных горизонтов и зависят от гранулометрического состава почв.

Внесение вместе с известью органических остатков в почву увеличивает растворимость $CaCO_3$, в связи с комплексообразованием и повышением концентрации CO_2 в почвах. Это подтвердили и данные проведенного нами опыта на дерново-подзолистых почвах под еловым лесом (таблица 90).

Таблица 90 - Изменение свойств подзолистых почв после их известкования с добавлением помета и разложившихся растительных остатков трав

Разрез, горизонт	До известкования, мг/л		После известкования, мг/л		pH	
Вариант 1-3	Fe	Ca	Fe	Ca	суспензия	фильтрат
1 A_1	0,13	145,4	0,15	> 50	7,2	7,4
A_2	0,10	60,8	0,05	- « -	6,3	6,7
A_2B	0,09	7,4	0,31	- « -	4,2	4,5
2 A_1	0,10	83,4	0,12	- « -	4,2	4,4
A_2	0,21	10,0	0,55	- « -	4,4	4,8
A_2B	0,12	6,2	0,58	- « -	4,0	4,3
3 A_1	0,31	52,1	0,10	- « -	5,5	6,0
A_2	0,17	33,2	1,05	- « -	-	7,4
A_2B	0,21	29,1	0,22	- « -	4,4	4,6

$\bar{O}$ A_1	0,18±0,1	93,6±23,7	0,12±0,01	> 50	5,6±0,9	5,9±0,9
A_2B, B	0,15±0,02	24,4±8,5	0,50±0,14	> 50	4,7±0,5	5,0±0,5
ΣX	0,16±0,02	47,5±15,1	0,34±0,10	> 50	4,9±0,03	5,3±0,4
$A_1 + CaCO_3$	-	-	0,12		4,2	4,4
$+ CaCO_3 +$ органические остатки	-	-	0,12		6,3±0,8	6,7±0,7

*) 1 - $CaCO_3$ + помет, 30 т га$^{-1}$; 2 – $CaCO_3$; 3) $CaCO_3$ + растительные остатки сена. 30 т га$^{-1}$

Как видно из представленных данных, внесение вместе с $CaCO_3$ помета и полуразложившихся трав привело к повышению эффективности известкования и к повышению содержания водорастворимого кальция и водорастворимого железа.

В произвесткованных почвах проявляется кислый суспензионный эффект: pH суспензии бывает более кислым, чем pH фильтрата. Как правило, величину эффекта оценивают по разнице ΔpH фильтрата и суспензии.

По полученным данным, эта величина для A_1 и A_2B+B близка или равна 0,3. Однако в A_1 активность ионов H^+ в суспензии равна $10^{-5,6}$, в фильтрате – $10^{-5,9}$. В горизонте B и A_2 активность ионов H^+ в суспензии составляет $10^{-4,7}$ и 10^{-5}. То есть в горизонтах A_2B и B различие в активности ионов водорода в суспензии и в фильтрате выше, чем в A_1.

При внесении в почву $CaCO_3$ величина pH в суспензии и в фильтрате составляла $10^{-4,2}$ и $10^{-4,4}$, а при внесении $CaCO_3$ + органические остатки – $10^{6,3}$ и $10^{-6,7}$, т.е. при внесении $CaCO_3$ разница концентрации ионов H^+ в суспензии и в фильтрате выше, чем при внесении (Седых В.А., 2013) $CaCO_3$ + органические остатки.

Таким образом, эффективность известкования зависит от растворимости $CaCO_3$ и констант обмена Ca^{2+} на H^+, Fe^{2+}, Mn^{2+}, $A1^{3+}$ из ППК (твердой фазы почв). Эти процессы зависят от комплексообразующей способности органических соединений почвенных растворов по отношению к Са и катионам ППК.

При вытеснении из почв Mn, Zn, Fe, Mg, Cu растворами 0,1н KC1; 0,1н KC1 + 0,1М ЭДТА, NTA более прочные комплексы образуются с Fe, накименее прочные – с Mg, это определяет большее влияние ЭДТА на вытеснение Fe > Cu > Zn > Mn > Mg и для NTA – Fe > Cu, Zn, Mn, Mg (Савич В.И., Наумов В.Д., Гукалов В.В., 2019).

Для образующихся комплексов проявляются эффекты протонирования при pH = 3,8 и гидратообразования при pH = 8,5, что влияет на обмен Ca на другие катионы ППК и вытеснение Ca из почв десорбентами-комплексонами.

На основании проведенных исследований можно предположить, что внесение $CaCO_3$ в кислые почвы совместно с водорастворимым органическим веществом органических удобрений и растительных остатков повысит эффективность известкования.

Полученные результаты подтверждают высказанные теоретические положения. В опытах повысилась растворимость извести при увеличении ионной силы раствора, наличии комплексонов и подкислении среды. Ион кальция более энергично входит в ППК при увеличении влажности почвы, наличии комплексонов на Ca.

Для повышения эффективности известкования рекомендуется локальное внесение Ca в виде комплексов, у которых эффективная константа устойчивости с Ca^{2+} ниже, чем с H^{+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, целесообразно также растворение $CaCO_3$ в поливной воде с добавлением указанных комплексонов.

9.6 Повышение эффективности известкования за счет повышения интенсивности развития дернового процесса почвообразования и уменьшения интенсивности развития оподзаливания почв и оглеения

В проведенных исследованиях показано, то растения потребляют элементы питания не только из пахотного слоя, но и из породы и горизонтов A_2, B. При этом из одного слоя почв они могут брать фосфор, калий, из других – кальций, из отдельных слоев воду и т.д.

При хорошем развитии растений и правильном применении удобрений усиливается развитие дернового процесса почвообразования, и элементы переносятся из нижних слоев почв в пахотный слой. Это обусловлено тем, что при развитии дернового процесса изменение массы корневой системы с глубиной описывается пирамидой с основанием вверху, а площадь корневой системы – пирамидой с основанием внизу.

По нашим данным, в исследуемых почвах при отрицательном балансе в системе почва-растение по Ca, Mg сумма поглощенных оснований за 30 лет не изменилась, стабильной осталась и величина pH. Данный эффект дополнительно обусловлен усилением в верхнем слое биохимического выветривания и переходом Ca, Mg, Fe из алюмосиликатов в более подвижные формы. Это подтверждается данными следующей таблицы 91.

Таблица 91 - Изменение суммы поглощенных оснований и pH_{KCl} за 5 ротаций полевого севооборота на дерново-подзолистых среднесуглинистых почвах (Гукалов В.В., Савич В.И., Панова П.Ю., 2019) опыта кафедры растениеводства РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (Савич В.И., Замараев А.Г., 2005)

Культуры	**Годы ротаций**	**Окультуренность почв**			
		$ОК_1$-1		**$ОК_3$-1**	
		S мг-экв/кг	**pH***	**S** мг-экв/кг	**pH***
пшеница	1	64	4,4	134	5,9
	5	100	4,4	160	5,8
картофель	1	81	4,5	129	6,0
	5	90	4,6	152	5,8
травы 2-го года	1	71	4,4	134	5,9
	5	94	4,4	146	5,8

*) pH_{KCl}

Из данных таблицы 91 следует, что при однократном известковании в 1967 г. значение pH почв практически не изменилось и до 2001 г. (а также до 2010 г.). При этом сумма поглощенных оснований в исследуемых почвах увеличилась (таблица 92).

Таблица 92 – Динамика суммы поглощенных оснований под сельскохозяйственными культурами полевого севооборота на дерново-подзолистых почвах за 5 ротаций (мг-экв/кг) (Гукалов В.В., Савич В.И., 2020)

Культура	Ротации севооборота *			
	1		V	
	$ОК_3$	$ОК_1$	$ОК_3$	$ОК_1$
вика + овес	146	65	144	96
пшеница	134	64	160	100
картофель	123	81	149	90
ячмень + травы	140	69	141	94
травы 1-го года	140	72	156	90
травы 2-го года	134	71	148	94
овес	140	63	145	96

Как видно из представленных данных, в связи с поглощением Ca, K, Mg из нижних слоев почв и переносом их в Ап, сумма поглощенных оснований за 5 ротаций севооборота увеличилась. В большей степени это проявилось на слабоокультуренной почве. При этом подкисление почв происходило в связи с выносом K, Ca, Mg из почв в грунтовые воды.

По полученным данным, определенный вклад в баланс оказывает и поступление Ca, Mg, K в почвы с корневыми остатками (таблица 93).

Таблица 93 - Поступление в почву с растительными остатками K, Ca, Mg, кг/га (Гукалов В.В., Савич В.И., 2020)

Культуры	K		Ca	
	$ОК_1$	$ОК_3$	$ОК_1$	$ОК_3$
вика + овес	15,8	22,8	8,8	9,1
озимая пшеница	15,5	32,1	6,1	10,4
картофель	26,1	68,1	21,6	36,5
ячмень	12,7	28,8	4,5	5,9
травы 1-го года	69,5	118,7	63,6	76,8
травы 2-го года	62,6	124,4	54,9	75,6
овес	23,8	60,9	9,7	12,8

Как видно из представленных данных, больше кальция и калия поступает в почву с корневыми остатками многолетних трав и меньше – остатками ячменя. Этим определяется роль выращиваемых растений в кислотно-основном равновесии почв.

Одним из перспективных способов оптимизации в почвах кислотно-основного равновесия является интенсификация дернового процесса почвообразования. При этом растения переносят Ca, Mg из нижних слоев почв в Ап, усиливают процесс биохимического выветривания и переход Ca, Mg из необменного в обменное состояние. Это приводит к стабилизации pH без внесения $CaCO_3$ и стабилизацию суммы поглощенных оснований.

Оптимизация кислотно-основного состояния почв предполагает не только оптимизацию pH, но и оптимизацию содержания в почвах кальция, магния, калия, достаточных для растений, их соотношения. Это важно и для черноземов, где количество водорастворимого Ca может быть недостаточно для получения высоких урожаев.

Важна роль кальция как в почве, так и в растении, и оценка массопереноса этого химического элемента поможет оптимизировать его концентрацию, получить информацию об оптимуме содержания и форм кальция в почвах. Поэтому расчет вносимых доз мелиорантов должен проводиться для достижения уровня, оптимизирующего параметр, в первую очередь, отвечающий за урожай и качество растениеводческой продукции.

Оптимизация окислительно-восстановительного состояния почв может быть достигнута осушением, орошением, увеличением содержания в воде кислорода и углекислого газа, регулированием плотности почв, внесением органических удобрений, комплексонов, соединений высокой степени окисления, а также применением микроэлементов, входящих в состав окислительно-восстановительных ферментов в растениях.

Кроме того, по полученным данным, Eh почв повышалось при внесении в почвы KNO_3, $Fe_2(SO_4)_3$, $NaNO_3$, $KMnO_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана система методов, дополняющих оценку кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв с учетом их физико-химических свойств, протекающих процессов и режимов трансформации, миграции и аккумуляции вещества и энергии. По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Исследована результативность оценки окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств почв при определении следующих параметров:

- фракционного состава кислотно-основных и окислительно-восстановительных систем;
- буферной емкости почв в кислотно-основном и окислительно-восстановительном интервалах;
- фактора кинетики;
- депонирующей способности;
- гистерезиса;
- фактора интенсивности;
- комплексообразующей способности, образования гидроксикомплексов;
- содержания оксидантов и антиоксидантов;
- оценки положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений катионов;
- оценки цветовой гаммы почв методом компьютерной диагностики, как критерия кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв.

2. Доказана целесообразность использования при оценке содержания подвижных ионов в твердой фазе почв определение депонирующей их способности – суммы вытесняемых фракций ионов при многократном, последовательном их вытеснении. Так, при вытеснении из чернозема и

дерново-подзолистой почвы Ca, Mg от 100 до 500 мл HCl содержание Ca в 1-й и в 5-й вытяжке составило в черноземе 275 и 14 мг/л, в дерново-подзолистой почве – 280 и 9,0; содержание Mg в черноземе – 214 и 22,5; в дерново-подзолистой почве – 207 и 19,8 мг/л.

3. Показано, что буферная емкость почв в окислительно-восстановительном интервале характеризует способность почв противостоять окислению и восстановлению при смене гидротермических условий. Так, в дерново-подзолистой почве и черноземно-луговой почве окислительно-восстановительная емкость при Eh = -0,3В составляла соответственно 6 и 12 мг-экв/кг; при Eh = 0В соответственно 3 и 8 мг-экв/кг; при Eh = +0,7В - 1 и 4 мг-экв/кг; при Eh = +1,0В – соответственно 2 и 19 мг-экв/кг.

4. Выявлено, что важное агрономическое значение имеет скорость изменения Eh в почвах при затоплении, что позволяет использовать почвы весной и выбор культур для посева, в соответствии с принципами адаптивно-ландшафтных систем земледелия. Эта величина, оцениваемая в мВ/сутки, меняется в зависимости от продолжительности затопления и температуры почв. Так, в дерново-подзолистой почве при температуре 2^0 и $18\text{-}20^0$ скорость изменения Eh в мВ/сутки составляла при 14 днях затопления 16,2 и 43,4, при 34 днях затопления – 12,5 и 32,8. В обыкновенном черноземе при 2^0 и $18\text{-}20^0$ в течение 14 дней затопления эта величина была равна 21,4 и 43,9; в течение 34 дней затопления – 12,2 и 21,6 мВ/сутки.

5. Показана информативность отличия pH и Eh в почве и в прикорневой зоне растений, а также pH и Eh и свойств почв, с ними взаимосвязанных. Развитие анаэробных условий приводит к уменьшению величин Eh почв, увеличению содержания подвижных соединений Fe, Mn, уменьшению содержания в растворе NO_3. Эти величины являются характерными для отдельных почв. Так, при продолжительности затопления 1 и 15 недель в дерново-подзолистой слабоокультуренной почве величина Eh изменилась от 233 до 166 мВ, а NO_3 – от 5,6 до 0,4 моль/л $\cdot 10^{-3}$.

6. Разработана информационная оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв с учетом взаимосвязей в почвах во времени и в пространстве, по профилю почв, в сезонной динамике, в системе почва-растение с использованием математических взаимосвязей и уравнений парной корреляции.

7. Предлагается проводить учет влияния на свойства почв одновременно и pH, и Eh среды с проявлением при взаимовлиянии процессов синергизма и антагонизма, как в разных интервалах pH и Eh, так и в разных интервалах изучаемых свойств почв. Показана зависимость pH, Eh почв, величин $\Delta Y/\Delta pH$, $\Delta Y/\Delta Eh$, $\Delta pH/(\Delta t^0 \Delta W \Delta t)$ и $\Delta Eh/(\Delta t^0 \Delta t \Delta W)$ от гумусового состояния почв, комплексообразующей способности водорастворимых органических веществ с Ca, Mg, Fe, Mn, Al.

8. Для оценки оптимальных показателей кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв для развития растений предлагается использование «систем обратной связи: внесение химических элементов в суспензию почв – анализ ответной реакции растений, развивающихся на этой почве, по параметрам фотосинтеза – поиск экстремума» (Никиточкин Д.Н., 2016);

- выращивание проростков растений в почве – анализ прикорневой зоны почв; выращивание проростков в исследуемой почве – отмывание проростков, а затем проращивание их в питательном растворе – анализ поглощения биофильных элементов из питательного раствора в расчете на 1 $м^2$ общей и рабочей поверхности корней.

9. Установлено, что внесение в почву органических остатков, обладающих комплексообразующей способностью, увеличивает растворимость $CaCO_3$ и увеличивает вытеснение из ППК Fe^{2+}, Al^{3+} за счет конкурирующего комплексообразования. Так, в полевом опыте, продолжавшемся 1 год, внесение $CaCO_3$ привело к увеличению pH в дерново-

подзолистой лесной почве в A_1 до 4,4; внесение $CaCO_3$ + помет – до 7,4; внесение $CaCO_3$ + сено- до 6,0.

10. По полученным данным, оптимизация pH почв может быть достигнута за счет усиления интенсивности дернового процесса почвообразования. Так, на дерново-подзолистых почвах при однократном внесении извести по 1,5 гидролитической кислотности в 5-польном полевом севообороте величины S и pH за 5 ротаций севооборота не изменились, составляя в 1 и 5 ротации S – 134 и 146 мг-экв/кг, pH = 5,9 и 5,8.

11. Внесение в оглеенные почвы окислителей позволяет увеличить Eh почв, содержание в них NO_3 и улучшить условия развития растений. Так, в дерново-подзолистой почве после 14 дней затопления в контрольном варианте и после внесения KNO_3 величина Eh составляла соответственно -235 мВ и 105; pNO_3 – 4,0 и 2,0; вес стеблей культуры биотеста – 1,1 и 3,1 г. В черноземе в контрольном варианте и после внесения KNO_3 величина Eh составляла соответственно -105 мВ и 170; pNO_3 – 3,0 и 2,0; вес стеблей биотеста – 0,9 и 1,4 г.

12. Установлена необходимость регулирования системы почва-растение с учетом степени проявления закона убывающей отдачи с экономической и экологической точек зрения. Показано, что закон убывающего плодородия проявляется не только по уменьшению эффективности затрат на получение высоких урожаев, необеспеченных агроклиматическими условиями и сочетанием свойств почв, но и по уменьшению прироста содержания подвижных форм биофильных элементов в почвах при увеличении доз удобрений, по изменению при этом качества продукции.

13. Разработаны приемы оптимизации кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв, повышения урожайности сельскохозяйственных культур на основе регулирования скорости и интенсивности почвообразовательных процессов. По данным длительных полевых опытов при оптимальных значениях pH и Eh на дерново-подзолистых

среднесуглинистых почвах по сравнению со слабоокультуренными почвами урожайность зерновых возросла с 16,2 до 37,8 ц/га, энергоемкость гумуса – со 815-880 до 1190-1400 млн кДж/га, энергоемкость почв – с 1470 до 1160-2360 млн кДж/га, оптимизировались взаимосвязи pH, Eh и содержания подвижных форм биофильных элементов в почвах. На обыкновенных черноземах при оптимизации их свойств урожай зерна озимой пшеницы возрос от 35 ~~ц/га~~ до 57 ц/га. Выращивание озимой пшеницы по предшественнику - эспарцету и внесение NPK совместно с навозом повысило урожай зерна пшеницы до 65 ц/га.

14. Для уменьшения проявления закона убывающей отдачи необходима оптимизация всех звеньев системы земледелия, в т.ч. ~~оптимизация и~~ питательного режима, ~~и~~ водно-физических свойств почв, воздушного режима и микробиологической активности почв.

Рекомендации производству

1. Использовать разработанные рекомендации по агротехнике выращивания сортов и гибридов зерновых культур в разных климатических зонах Российской Федерации на дерново-подзолистых почвах и черноземах обыкновенных для получения высоких урожаев и высококачественной продукции с учетом оптимальных характеристик кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния почв.

2. Рекомендуется использовать предложенные нами рекомендации по оптимизации кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния в системе почва – растение на примере дерново-подзолистых почв и обыкновенных черноземов.

3. Рекомендуется применять для ускоренной оценки кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния в системе почва – растение, а также качества продукции разработанные методики по анализу биологических объектов методом инфракрасной спектрометрии и методом термического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдонин Н.С. Действие и последействие различных доз извести на изменение свойств почв, урожай сельскохозяйственных культур / Н.С. Авдонин // Почвоведение – 1963. - №9. – С.1-7.

2. Авдонин Н.С. Известкование кислых почв / Н.С. Авдонина // Вопросы рационального использования почв Нечерноземной зоны РСФСР. - М. 1978. – С. 129-135.

3. Авдонин Н.С., Гаврилов К.А., Голубева А.П. и др. Известкование кислых почв / Н.С. Авдонин, К.А. Гаврилов, А.П. Голубева. – М.: Колос, 1976. – 304 с.

4. Авдонин Н.С., Лебедева Л.А. Влияние длительного применения удобрений и известкования на свойства кислых почв / Н.С. Авдонин, Л.А. Лебедава // М. – Агрохимия. – 1970. - №7.

5. Агроклиматический справочник по Московской области, под ред. Сапожникова С.А. / Сапожникова. - Москва. - Гидрометеоиздат, 1954. – 194 с.

6. Агрометеорологический обзор по Краснодарскому краю. Краснодарский краевой центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1997-2005, 2007-2012 г.г. – Краснодар. – 2012.

7. Айдаров И.П. Перспективы развития комплексных мелиораций в России / И.П. Айдаров. – М.: МГУ, Природообустройство, 2004. – 137 с.

8. Аканова Н.И. Агроэкологическая и энергетическая эффективность известкования с минеральными удобрениями: Агрореф. дис. Доктора биол. наук: 06.01.04 / Н.И. Аканова. – М. ВНИИА, 2001. – 36 с.

9. Аканова Н.И. Изменение агрохимических свойств дерново-подзолистых почв при интенсивном применении минеральных удобрений в сочетании с известкованием / Н.И. Аканова // Вопросы известкования почв – М.: ВНИИА, 2002. – С. 11-17.

10. Александрова Л.Н., Пуков А.И. Процесс трансформации органических удобрений в дерново-подзолистых почвах // Почвоведение – 1980. – №16. – С. 44-51.

11. Алексахин Р.М., Нарышкин М.А. Миграция радионуклидов в лесных биогеоценозах / М.Р. Алексахин, М.А. Нарышкин. – М.: Наука, 1977. – 142 с.

12. Алексеев В.В. Динамика уплотненного состояния почв при минимальной обработке / В.В. Алексеев // Вестник Российского университета кооперации. – 2013. – №1(11). – С. 118-122.

13. Алешин Е.П. Минеральное питание риса / Е.П. Алешин, А.П. Сметанин. – Краснодар, 1965 – 208 с.

14. Алешин Е.П. Удобрение риса / Е.П. Алешин, А.П. Сметанин, Н.С. Тур. – Краснодарский край, 1979. – 112 с.

15. Алиев Ш.А. Проблемы известкования кислых почв в республике Татарстан / Ш.А. Алиев, С.Ш. Нуриев, В.З. Шакиров // Вопросы известкования почв. – М.: ВНИИА, 2002. – С. 21-22.

16. Алиев А.М. Урожайность озимой пшеницы и окупаемость удобрений при длительном применении средств химизации в полевом севообороте / А.М. Алиев, Н.И. Цимбалист // Плодородие – 2019. – №1. – С. 17-19.

17. Алирио де Хесус Ангел Монтойа. Природа почвенной кислотности влажных субтропических и тропических почв, Дисс. канд. сельскохозяйственных наук / Алирио де Хесус Ангел Монтойа. – Л., Пушкин, 1982. – 146 с.

18. Алямовский Н.И. Ориентировочное определение доз извести по величине pH вытяжки / Н.И. Алямовский //Трудны Московского ВИУА – 1949. - № 29. – С. 207-215.

19. Амельянчик О.А. Соединения алюминия в вытяжках из подзолистых почв и формирование почвенной кислотности: Автореф. дис. канд.биолог. наук: 03.00.27/ О.А. Амельянчик. – М., 1997. – 20 с.

20. яАмельянчик О.А. Кислотные компоненты водных и солевых вытяжек из подзолистых почв / О.А. Амельянчик, Л.А. Воробьёва // Почвоведение. – 2003. – №3. – С. 389-400.

21. Амергужин Х.А. Агроэкологическая оценка почв Костанайской области Казахстана / Х.А. Амергужин. – Астана, 2004. – 438 с.

22. Андреев А.Г. Карбонатно-кальциевое равновесие в почвах полей затопляемого риса, Автореф. дис. канд. биолог. наук: 06.01.03 / А.Г. Андреев. – М., 1963 – 24 с.

23. Антропогенная эволюция черноземов. – Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2000. – 412 с.

24. Аристархов А.И. Оптимизация питания растений и применение удобрений в агроэкосистемах / А.И. Аристархов. – М.: ЦИНАО, 2000. – 518 с.

25. Аристархов А.И. Оптимизация питания растений кальцием и пути повышения продуктивности севооборотов с кальциефобными культурами / А.И. Аристархов // Вопросы известкования почв – М.: ВНИИА, Агроконсалт – 2002. – С. 25-29.

26. Аристовская Т.В. Микробиология процессов почвообразования / Т.В. Аристовская. – М.: Наука, 1980. – 187 с.

27. Аскинази Д.Л. К учету кислотности почв / Д.Л. Аскинази, С.С. Ярцев // Труды Московского ВИУА. – 1927. – № 48. – С. 33-36.

28. Аскинази Д.Л. в сб. «Памяти Д.Н. Прянишникова» / АН СССР М. – 1950.

29. Атлас Краснодарского края и республики Адыгея / под ред. Чистякова. – Минкс: Белгеодезия, 1996. – 48 с.

30. Бабенко М.В. Влияние отдельных фракций свиного навоза на продуктивность зернотравного звена севооборота и плодородие дерново-подзолистой супесчаной почвы, Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.04 / М.В. Бабенко. – М., РГАУ-МСХА, 2016 – 21 с.

31. Байбеков Р.Ф. Методы исследования городских почв / Р.Ф. Байбеков, В.И. Савич, М.М. Овчаренко. – М.: РГАУ-МСХА, 2007. – 202 с.

32. Байбеков Р.Ф. Изучение удобрений на основе осадка сточных вод / Р.Ф. Байбеков, Г.Е. Мерзлая, О.А. Власова, А.Н. Налиухин //Агрохимический вестник. – 2013. – №6. – С. 28-30.

33. Байбеков Р.Ф. Микробиологическая оценка загрязнения почв парков тяжелыми металлами / Р.Ф. Байбеков, В.И. Савич, Л.В. Мосина // Плодородие. – 2017. – №2. – С. 51-53.

34. Байбеков Р.Ф. Плотность почвы на фоне длительного применения различных доз и систем удобрений / Р.Ф. Байбеков // Управление плодородием почвы в условиях интенсивного использования / М., МСХА. – 1992. – С. 83-89.

35. Бабинская Е.Б. Эффективность магния сталеплавильных шлаков при известковании дерново-подзолистых почв: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук / Е.Б. Бабинская. – М., ТСХА, 1985. – 20 с.

36. Балашов В.В. Урожайность твердой озимой пшеницы в зависимости от удобрений и сроков посева на светло-каштановых почвах Волгоградской области / В.В. Балашов, В.Н. Левкин, А.В. Балашов, К. В. Левкина // Плодородие. – 2015. – №1. – С . 2-4.

37. Барановский И.Н. Влияние фракций свиного навоза на питательный режим дерново-подзолистой почвы и продуктивность зернотравяного звена севооборота / И. Н. Барановский, М.В. Бабенко // Вестник ТГУ / Серия «Химия». – Томск., 2014. – №2. – С. 40-48.

38. Баринов В.Н. Эффективность применения фосфоритной муки в сочетании с известкованием в земледелии Владимирской области / В.Н. Баринов // Вопросы известкования почв. – М., ВНИИА, 2002. – С. 36-41.

39. Баринова К.Е. Эффективность известкования низкоплодородных кислых почв при комплексном агрохимическом окультуривании / К.Е. Баринова // Вопросы известкования почв. – М., ВНИИА, 2002. – С. 29-36.

40. Безуглова О.С. Влияние высоких концентраций тяжелых металлов на гумусовое состояние и биологическую активность чернозема обыкновенного карбонатного / О.С. Безуглова // Известия ВУЗов Северо-Кавказский регион / Естественные науки. – 1999. – №2. – С. 66-71.

41. Безуглова О.С. Гумусовое состояние почв юга России / О.С. Безуглова. – Ростов-на-Дону. Изд-во СКНЦ ВШ, 2001 – 228 с.

42. Белопухов С.Л., Савич В.И., Гукалов В.В. Оценка метеочувствительной системы почва-растение для корректировки моделей плодородия почв / С.Л. Белопухов, В.И Савич., В.В. Гукалов // ьБутлеровские сообщения.- 2017.- т. 51, №8.- с. 39-44.

43. Белопухов С.Л. Агроэкологические аспекты при выделении гуматов из биомассы растений и органических удобрений. Влияние органо-минеральных компостов на свойства, процессы и режимы системы почва-растение / С.Л.

Белопухов, В.И. Савич, В.В. Гукалов // Вестник Казанского технолог. ун-та. – 2016. – Т. 19. – №1. – С. 178-181.

44. Белопухов С.Л. Агроэкологическая оценка структуры почв / С.Л. Белопухов, В.И. Савич, В.В. Гукалов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 52. – №12. – С. 39-45.

45. Белопухов С.Л. Влияние органо-минеральных компостов на свойства, процессы и режимы системы почва-растение / С. Л. Белопухов, В.И. Савич, В.В. Гукалов, В.А. Седых //Вестник Казанского технолог. ун-та. – 2016. - Т. 19. – №11. – С. 176-179.

46. Белюченко И.С. Влияние фосфогипса на развитие и продуктивность растений кукурузы в севообороте / И.С. Белюченко, В.В. Гукалов, В.Н. Гукалов, О.А. Мельнику, Е.И. Муравьев, Ю. Ю. Петух, Д.А. Славгородская //Экологический вестник Северного Кавказа. – 2008. – Т.4. – №4. – С. 109-112.

47. Белюченко И.С. Использование фосфогипса для рекультивации чернозема обыкновенного в степной зоне Кубани / И.С. Белюченко // Всеросс. конф. «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства». – Краснодар. – 2009. – С. 54-59.

48. Белюченко И.С. Влияние отходов промышленного и сельскохозяйственного производства на физико-химические свойства почв / И.С. Белюченко, Е.И. Муравьев // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2009. – Т. 5. - № 1. – С.84-86.

49. Белюченко И.С. Влияние фосфогипса на физические характеристики чернозема обыкновенного (на примере ОАО «Заветы Ильича» Ленинградского района Краснодарского края) / И.С, Белюченко, О.А. Мельник, Д.А. Славгородская // Материалы конф. «Инновации в теории и практике обращения с отходами». – Пермь: ПГТУ, 2009. – С. 32-37.

50. Белюченко И.С. Экологические аспекты совершенствования агроландшафтных систем Краснодарского края / И.С. Белюченко, А.В. Смагин, В.Н. Гукалов, О.А. Мельник, Д.А. Славгородская, О.В. Калинина // Тр. Кубанского ГАУ. – 2010. – №5(26). – С. 33-38.

51. Белюченко И.С. Экологические особенности фосфогипса и целесообразность его использования в сельском хозяйстве / И.С. Белюченко, Е.И. Муравьев // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства. – Краснодар, 2010. – С. 13-22.

52. Белюченко И.С. Физико-географическая характеристика Ленинградского района / И.С. Белюченко // Экологические проблемы Кубани. – 2002. – С. 7-35.

53. Белюченко И.С., Гукалов В.Н. Проблемы развития агроландшафтных систем в богарной зоне Краснодарского края / И.С. Белюченко, В.Н. Гукалов // Экологические проблемы Кубани. – 2003. – №21. – С. 7-272.

54. Белюченко И.С. Экология Кубани, ч. 1 / И.С. Белюченко. – Краснодар: КубГАУ, 2005. – 617 с.

55. Белюченко И.С. К вопросу о формировании и свойствах органо-минеральных компостов и реакции растений кукурузы на их внесение / И.С. Белюченко // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2011. – Т. 7. – №4, - С. 66-74.

56. Белюченко И.С., Славгородская Д.А. Влияние внесения органо-минерального компоста на плотность сложения и порозность чернозема обыкновенного / И.С.Белюченко // Тр. КубГАУ. 2011. – №5(32). – С. 69-71.

57. Белюченко И.С. К вопросу о механизмах управления развитием сложных компостов / И.С. Белючено // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2012. – Т. 87. – №3. – С. 88-111.

58. Белюченко И.С. Применение органических и минеральных отходов при подготовке сложных компостов для повышения плодородия почв / И.С. Белюченко // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства. – Краснодар, 2013. – С. 26-30.

59. Белюченко И.С., Славгородская Д.А., Гукалов В.В. Влияние органо-минерального компоста на плотность сложения и порозность чернозема обыкновенного / И.С. Белюченко, Д.А. Славгородская, В.В. Гукалов // Тр. КубГАУ, 2012. – №34. – С. 88-90.

60. Белюченко И.С. Отходы быта и производства. Как сырье для подготовки сложных компостов / И.С. Белюченко. – Краснодар: КубГАУ, 2015 – 419 с.

61. Биологические основы плодородия почв / под ред. Берестецкого О.А. – М.: Колос, 1981. – 288 с.

62. Битюцкий Н.П. Роль комплексонов в регулярном питании растений микроэлементами: Автореф. дис.докт. биол. наук / Н.П. Битюцкий. – М.: ТСХА, 1999 – 32 с.

63. Блохин Ю.Н. Фосфогипс и его физико-механические свойства. Использование фосфогипса в народном хозяйстве / Ю.Н. Блохин, М.В. Бондаренко, А.Б. Катунина // Тр. НИУИФ. – 1983, вып. 234. – С. 32-38.

64. Бобков В.П. Определение недоокисленных веществ в почве методом окисления перманганата калия и йодом / В.П. Бобков // Почвоведение. – 1975. – №7. – С. 134-140.

65. Болдырев А.И. Рисовым полям – высокое плодородие / А.И. Болдырев. – Крым, Симферополь. – 1969. – 204 с.

66. Борисов Б.А., Ганжара Н.Ф. Органическое вещество почв (генетическая и агрономическая оценка) / Б.А. Борисов, Н.Ф. Ганжара. – М.: РГАУ-МСХА, 2015. – 211 с.

67. Вадюнина А.Ф. Методы исследования физических свойств почв / А.Ф. Вадюнина, З.А. Корчагина. – М.: Агропромиздат, 1986. – 416 с.

68. Вальков В.Ф. Генезис почв Северного Кавказа / В.Ф. Вальков. – Ростов-на-Дону: Ростовский ун-т, 1977. – 160 с.

69. Вальков В.Д. Почвы Краснодарского края, их использование и охрана / В.Д. Вальков, Ю.А. Штомпель, И.Т. Трубилин, Н.С. Котляров, Г.М. Соляник. – Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 1995. – 192 с.

70. Вальков В.Ф. Почвоведение (Почвы Северного Кавказа) / В.Ф. Вальков, Ю.А. Штомпель, В.И, Тюльпанов. – Краснодар: Советская Кубань, 2002. – 728 с.

71. Вальков В.Ф. Почвы юга России: классификация и диагностика / В.Ф. Вальков, С.И. Колесник, К.Ш. Казеев. – Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2002. – 168 с.

72. Вальков В.Ф. Почвоведение (учебник для ВУЗов) / В.Ф. Вальков, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Март», 2004. – 496 с.

73. Вальков В.Ф. Справочник по оценке почв / В.Ф. Вальков, Н.В. Елисеева, И.И. Имгрунт, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников. – Майкоп: ГУПРИПП «Адыгеей», 2014. – 236 с.

74. Ванюшина С.П. Влияние систем удобрений и известкования на структурное состояние чернозема выщелоченного / С.П. Ванюшина // сборник статей «Вопросы известкования почв». – М.: Агроконсалт, 2002. – С. 43-45.

75. Варламова Л.Д. Приемы улучшения качества органосодержащих отходов, используемых для удобрения / Л.Д. Варламова, В.Г. Бусоргин, И.Д. Короленко, Н.М. Сонина // Агрохимический вестник. – 2011. – №2. – С.16-19.

76. Вахмистров Д.Б. Физиология растений: современное состояние и перспективы развития / Д.Б. Вахмистров // Изв. АН СССР. Сер. Биол.науки. – .1976. – №6. – С. 1561-1575.

77. Взаимодействие почвенного и атмосферного воздуха / Учебное пособие // под ред. Розанова Б.Г. – М.: МГУ. – 1985. – 107 с.

78. Вильямс В.Р. Почвоведение. Общее земледелие с основами почвоведения / В.Р. Вильямс. – М.: Сельхозгиз, 1936. – 647 с.

79. Вильямс В.Р. Основы земледелия. Культурные почвы (собрание сочинений) / В.Р. Вильямс. – М. – 1951. – С. 306-318.

80. Вислобокова Л.Н. Эффективность различных известковых материалов в сочетании с удобрениями на черноземах Тамбовской области / Л.Н. Вислобокова // Сборник статей «Вопросы известкования почв». – М.: Агроконсалт, 2002. – С.46-51.

81. Водяницкий Ю.Н. Изучение некоторых почвенных процессов по цвету почв / Ю.Н. Водяницкий, Л.Л. Шишов. – М.: Почвенный ин-т им. В.В.Докучаева, 2004. – 84 с.

82. Войтович Н.В. Ландшафтная система удобрений. Почвы Московской области и их использование / Н.В. Войтович. – Т. 2. – М., 2002. – 187 с.

83. Володин В.М. Экологические основы оценки и использования плодородия почв / В.М. Володин В.М. – М.: ЦИНАО, 2000. – 334 с.

84. Волошин С.П. Агроэкологическая эффективность различных доз и сочетаний органических и минеральных удобрений при возделывании яровой

пшеницы в севообороте на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве: Автореф. дис. канд. биол. наук: 06.01.04; 03.02.08 / С.П. Волошин. – М.: ВНИИА, 2017. – 22 с.

85. Волошина Г.В. Влияние фосфогипса на микробоценоз под посевами кукурузы / Г.В. Волошина // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2011. – Т. 7, №4. – С. 59-64.

86. Волошина Г.В. Влияние фосфогипса на развитие актиномицетного комплекса чернозема обыкновенного / Г.В. Волошина. – Краснодар: Экологический вестник Северного Кавказа. – 2010. – Т. 6, №2. – С. 83-87.

87. Волошина Г.В. Микробные сообщества чернозема обыкновенного на примере агроландшафта ОАО «Заветы Ильича» Ленинградского района / Г.В. Волошина, В.Н. Гукалов. – Краснодар: Экологический вестник Северного Кавказа. – 2009. – Т. 5, №2. – С. 21-26.

88. Вопросы известкования почв / под ред. Шильникова И.А., Акановой Н.И. // М.: Агроконсалт, 2002. – 292 с.

89. Воробьев Л.Н. Роль H^+- насосов растений в минеральном питании / Л.Н. Воробьев, Н.Н. Егорова. – М.: Изв. ТСХА. – 1989. – №6. – С. 56-64.

90. Воробьева Л.А. О возможности прогноза некоторых химических элементов в природных водных растворах и диаграммам растворимости / Л.А. Воробьева, Т.А. Рудакова // Почвоведение. – М.: Вестник МГУ, 1981. - № 4. – С. 3-12.

91. Воробьева Л.А. Теория и методы химического анализа почв / Л.А. Воробьева. – М.: МГУ, 1985. – 121 с.

92. Воронин А.Д. Основы физики почв / А.Д. Воронин. – М.: МГУ, 1986. – 244 с.

93. Востров И.С. Влияние внесения рисовой соломы в затопляемую почву на напряженность окислительно-восстановительных условий / И.С. Востров, Е.П. Алешин, Ю.Р. Долгих // Изв. АН СССР, Сер. «Биология». – 1969. – №4. – С. 590-596.

94. Востров И.С. Методика определения интенсивности восстановительных процессов в затопляемых почвах / И.С. Востров // В сборнике «Микроорганизмы в сельском хозяйстве». – М.:Наука, 1970. – С. 33-39.

95. Габбасова И.М. Информационно-энергетическая оценка развития эрозии во времени и в пространстве / И.М. Габбасова, В.И. Савич, В.В. Гукалов // Вестник Башкирского ГАУ. – Уфа. – 2016. – №3(35). – С. 13-19.

96. Габбасова И.М. Интегральная оценка газового режима в системе почва – растение / И.М. Габбасова, И.И. Васенев, В.И. Савич // Вестник Башкирского государственного аграрного университета 2017.- № 3 (43).- С.7-11. DOI: 10.31563/1684-7628-2017-43-3-7-11

97. Габбасова И.М. Изменение окислительно-восстановительного состояния почв при резкой смене гидрологического режима / И.М. Габбасова, В.В. Гукалов, В.И. Савич, Т.Т. Гарипов. – Экобиотех. – 2019. – Т.2, №3. – С. 208-213.

98. Гаврилюк Ф.Я. Зависимость урожайности растений от бонитета черноземов и каштановых почв при разных погодных условиях / Ф.Я. Гаврилюк // Биологические науки. – 1977. – №3. – С.133-134.

99. Гайдамакина Л.Ф. Динамика общей численности и месячная продукция почвенных микроорганизмов на территории Нижнедонского стационара / Л.Ф. Гайдамакина // Изв. СКНЦ ВШ. Сер. Естественные науки. – 1975. – №3. – С. 30-33.

100. Гайсин И.А. Проблемы известкования почв республики Татарстан / И.А. Гайсин, М.А. Алиев. – М.: Плодородие. – 2002. – №5(8). – С. 17-21.

101. Ганжара Н.Ф., Борисов Б.А. Гумусообразование и агрономическая оценка органического вещества почв / Н. Ф. Ганжара, Б.А. Борисов. – М., 1997.

102. Гвоздецкий Н.А. Физическая география Кавказа (курс лекций) / Н.А. Гвоздецкий. – вып. 2. – М.: МГУ, 1958. – 264 с.

103. Гедройц К.К. Известкование почвы и отношение между количествами обменного кальция и обменного магния в почве / К.К. Гедройц // Избранные сочинения. – М. – 1955. – Т. 3. – С. 455-466.

104. Гедройц К.К. Подвижность почвенных соединений и влияние на нее кальция / К.К. Гедройц // Труды Носовкой опытной станции. – Киев, 1926. – вып. 48. – 18 с.

105. Гиляров М.С., Криволуцкий Л.А. Жизнь в почве / М.С. Гиляров, Л.А. Криволуцкий. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1995. – 240 с.

106. Гиляров М.С. Экологический метод диагностики почв / М.С. Гиляров. – М.: Наука, 1965. – 228 с.

107. Гиляров М.С. Роль беспозвоночных в лесных почвах и пути повышения их полезной деятельности / М.С. Гиляров, Б.Р. Стриганов // Тезисы с-да почвоведов. – 1971. – Т. 1. – С. 188-190.

108. Гиляров М.С. Тезизы 10-го Международ. конгресса почвоведов / М.С. Гиляров, Т.С. Перель, Б.Р. Стриганова, Н.М. Чернова // М.: Наука. – 1974. – Т. 1. – С. 35-42.

109. Гиляров М.С. Роль почвенных беспозвоночных в разложении растительных остатков и круговороте веществ / М.С. Гиляров, Б.Р. Стриганова // Зоология беспозвоночных. – М.. – 1978. – Т. 5. – С. 8-69.

110. Глобальные изменения климата и прогноз рисков в сельском хозяйстве России / под ред. А.Л. Иванова, В.И. Кирюшина. – М.: Россельхозакадемия, 2009. – 518 с.

111. Голубев Б.А. Кислые почвы и их улучшение / Б.А. Голубев. – М.: Сельхозгиз, 1954. – 166 с.

112. Гончар-Зайкин П.П. К методике определения кислотности почв при ее влажности, наблюдаемой в полевых условиях / П.П. Гонча-Зайкин // Агрофизический ин-т ВАСХНИЛ. – 1974. – №19,. – С. 26-31.

113. Горбунов Н.И. Почвенные коллоиды / Н.И. Горбунов. – М.: АН СССР, 1967. – 147 с.

114. Гордеев А.М. Оптимизация минерального питания растений при неблагоприятных факторах среды / А.М. Гордеев. – М.: Агропромиздат, 1991. – 144 с.

115. Гречин И.П. Свободный кислород и его роль в почвенных процессах лесолуговой зоны Европейской части СССР: Автореф. дисс.докт. сельскохозяйственных наук / И.П. Гречин. – М., ТСХА, 1965. – 37 с.

116. Гречин И.П. Некоторые итоги и дальнейшие задачи изучения кислородного режима почв / И.П. Гречин. – М.: Изв. ТСХА. – 1970. – вып. 1. – С. 103-110.

117. Гречин И.П. Динамика кислорода и углекислого газа почвенного воздуха в тяжелосуглинистых дерново-подзолистых почвах / И.П. Гречин, М.В. Стратанович. – М.: Изв. ТСХА. – 1968. – №3. – С. 15-30.

118. Гринева Г.М. Регуляция метаболизма у растений при недостатке кислорода / Г.М. Гринев. – М.: Наука, 1975. – 279 с.

119. Гринченко Т.А. Изменение активности ионов кальция, калия и водорода при окультуривании почв Колхидской низменности / Т.А. Гринченко, П.Ц. Зильберман, О.П. Кирия, В.Д. Муха // Почвоведение. – 1979. – №12. – С. 131-137.

120. Гришин Е.Г. Влияние известкования и систем удобрения на агрохимические свойства чернозема выщелоченного и продуктивность звена севооборота / Е.Г. Гришин // Сборник статей «Вопросы известкования почв» / под ред. Шильникова И.А., Акановой Н.И.. – М.: Агроконсалт. – 2002. – С. 66-71.

121. Гришин П.Н. Методология системного анализа взаимосвязи почвенного плодородия: Автореф. дисс. докт. сельскохозяйственных наук: 06.01.04 / П.Н. Гришин. – Саратов, 1998 – 47 с.

122. Гукалов В.В. Интегральная оценка кислотно-основного и окислительно-восстановительного состояния системы почва-растение / В.В. Гукалов, В.И. Савич, А.М. Поляков // В кн. Почвы – стратегический ресурс России. Доклады VIII съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева и Школы молодых ученых по морфологии и классификации почв, Сыктывкар, 22 апреля – 08 июня 2021. Москва – Сыктывкар, ИЮБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН: 78–87.

123. Гукалов В.В. Влияние дернового процесса на кислотно-основное состояние почв / В.В. Гукалов, М.Д. Конах // В сб. «Экология России на пути к инновациям», Астрахань, 2018, с. 7-11.

124. Гукалов В.Н. Фоновая оценка экологической ситуации и предложения по ее улучшению в хуторе Коржи Ленинградского района, / В.Н. Гукалов, И.С. Белюченко, Е.А. Перебора, Е.К. Косенко, В.В. Корунчиков. – Краснодар: Экологические проблемы Кубани. – 2000. – №8. – С. 137-176.

125. Гукалов В.Н. Паразитологический анализ отходов животноводства / В.Н. Гукалов, Л.Н. Ткаченко, И.С. Белюченко. – Краснодар: Экологические проблемы Кубани,. – 2006. – №32. – С. 185-188.

126. Гукалов В.Н. К вопросу об изучении влияния фосфогипса на развитие кукурузы и ее урожайность / В.Н. Гукалов. – Краснодар: Экологический вестник Северного Кавказа. – 2011. – Т.7, №4. – С. 3-7.

127. Гукалов В.Н. Информационно-энергетическая оценка состояния тяжелых металлов в компонентах агроландшафта / В.Н. Гукалов, В.И. Савич, И.С. Белюченко. – М.: РГАУ-МСХА, ВНИИА, 2015. – 400 с.

128. Гукалов В.В. Влияние органоминерального компоста на развитие и продуктивность кукурузы / В.В. Гукалов. – Краснодар: Экологический вестник Северного Кавказа. – 2012. – Т. 8, №2. – С. 32-35.

129. Гукалов В.В. Влияние сложного компоста на экологическое состояние чернозема обыкновенного, развитие и продуктивность кукурузы / В.В. Гукалов, Д.А. Славгородская // Труды КубГАУ. – 2013. – №5(44). – С.53-59.

130. Гукалов В.В. Оценка оптимального кислотно-основного состояния в системе почва-растение по параметрам фотосинтеза растений / В.В. Гукалов, В.И. Савич, И.И. Тазин, А.А. Бакланова // Плодородие. – 2019. – №1. – С. 35-39.

131. Гукалов В.В. Интегральная оценка кислотно-основного состояния почв таежно-лесной и лесостепной зон / В.В. Гукалов, В.И. Савич. – М.: РГАУ-МСХА, Северо-Кубанская сельскохозяйственная опытная станция, ООО «Плодородие». - 2019. – 408 с.

132. Гукалов В.В. Почвоутомление под пшеницей на черноземах и каштановых почвах / В.В. Гукалов, В.И. Савич, П.Н. Балабко, М. Шима // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2019. – №6. – С. 20-23.

133. Гукалов В.В. Изменение эффективности применения минеральных удобрений на черноземах и дерново-подзолистых почвах при неоправданном увеличении их доз / В.В. Гукалов, С.И. Баршадская, А.Е. Сорокин, В.И. Савич, Л. Суккар. – М.: Международный сельскохозяйственный журнал. – 2020. – №1. – С. 83-86.

134. Гукалов В.В. Влияние сложных органо-минеральных компостов на свойства и процессы в системе почва-растение на обыкновенном черноземе, на развитие и продуктивность посевов кукурузы: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.04 / В.В. Гукалов. – М., ВНИИА, 2015. – 19 с.

135. Гукалов В.В. Интегральная оценка кислотно-основного состояния поч / В.В. Гукалов, В.И. Савич, П.Ю. Панова // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2019, №31(369). – С. 64-68.

136. Гусейнов А.М. Влияние минеральных и органо-минеральных систем удобрений на фотосинтез, радиационный режим и транспирацию хлопчатника / А.М. Гусейнов, А.Т. Газиев, Н.В. Гусейнов, Х.Г. Халидов, О.З. Омаров. – М.: Плодородие. – 2017. - №3. – С.10-13.

137. Двинская Л.М. Использование антиоксидантов в животноводстве / Л.М. Двинская, А.А. Шубин. – Л., 1986. – 180 с.

138. Державин Л.М. Содержание подвижного фосфора, обменного калия и кислотность в почвах сельскохозяйственных угодий СССР / Л.М. Державин, И.М. Леонова, М.А. Флоринский, В.Г. Эльдарова – М.: Почвоведение. – 1976. – №2. – С. 39-48.

139. Добровольская Т.Г. Гетагеогебрис. Влияние дождевых червей на формирование бактериального комплекса почвы в лабораторном эксперименте / Т.Г. Добровольская, Е.Б. Третьякова // Серия 17, Почвоведение / Вестник МГУ. – 1996. - №3. – С. 68,69,70-77.

140. Добровольский Г.В. Функции почв в биосфере и экосистемах / Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин. – М.: Наука, 1990. – 260 с.

141. Добровольский Г.В. Микроморфологическая диагностика процессов оглеения и иллюирования / Г.В. Добровольский, К.Н. Федоров, П.Н. Балабко, Н.В. Стасюк, С.А. Шоба // Сборник «Проблемы почвоведения». – М. – 1978. – С. 252-258.

142. Добровольский Г.В. Информационные функции почв в биосфере / Г.В, Добровольский, Н.О. Ковалева // В книге «Роль почв в биосфере». – М.: МАКС пресс. – 2010. – вып. 10. – С.7-24.

143. Докучаев В.В. Русский чернозем / В.В. Докучаев // Избранные сочинения. – 1946. – Т.1. – С. 21-476.

144. Долгих Ю.Р. Микрофлора ризосферы риса и ее связь с корневыми выделениями / Ю.Р. Долгих, Н.П. Грачева / В книге «Повышение плодородия почв рисовых полей». – М.: Наука. – 1977. – С. 144-150.

145. Драгунова О.Г. агроэкологические аспекты применения карбоната кальция конверсированного при известковании дерново-подзолистых почв: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.04 / О.Г. Драгунова. – М., РГАУ-МСХА, 2010. – 20 с.

146. Дричко В.Ф. Экспоненциальная модель накопления химических элементов в почве при внесении удобрений / В.Ф. Дричко. – М.: Почвоведение. – 1999. – №3. – С. 354-358.

147. Дроздова В.В. Агрохимическая оценка применения макро- и микроудобрений при возделывании сахарной свеклы в Западном Предкавказье / В.В. Дроздова, И.А. Булдыкова, А.Х. Шеуджен // Плодородие. – 2019. – №1. – С. 8-11.

148. Дубенок Н.Н. Сезонные изменения водно-физических свойств почв / Н.Н. Дубенок, А.С. Шуляк // В сборнике «Актуальные проблемы почвоведения, агрохимии и экологии». – М.: МСХА. – 2004. – С. 334-342.

149. Дубовик Е.В. Взаимосвязь гумусового и структурного состояния в эродированных черноземах и склоновых ландшафтах, ЦЧР: Автореф. дис. докт. био. наук: 03.02.13 / Е.В. Дубовик. – М.: РГАУ-МСХА. – 2017. – 48 с.

150. Дубровина О.В. Влияние удобрений и фосфогипса на урожайность, качество зерна кукурузы и плодородие чернозема обыкновенного в условиях юго-востока ЦУЗ: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук / О.В. Дубровина. – Каменная степь, 2004. – 15 с.

151. Дуда В.И. Почвенные анаэробные бактерии рода Clostridium: Автореф. дис. докт. био. наук / В.И. Дуда. – М, 1981. – 50 с.

152. Духанин Ю.А. Информационная оценка плодородия почв / Ю.А. Духанин, В.И. Савич, К.В. Савич. – М.:ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 476 с.

153. Евсеева Р.П. Водорастворимые соединения алюминия в подзолистых и дерново-подзолистых почвах / Р.П. Евсеева. – М.: ТСХА, 1968. – 17 с.

154. Егоров, Д.Н. Оценка степени оглеения почв по их цветовой гамме и совокупности физико-химических свойств: диссертация ... кандидата биологических наук: 03.00.27 / Егоров Дмитрий Николаевич; [Место защиты: Моск. с.-х. акад. им. К.А. Тимирязева]. - Москва, 2008. - 283 с.

155. Ельников И.И. Комплексные методы диагностики эффективного плодородия почв: Автореф. дис.докт. наук / И.И. Ельников. – М.: Почвенный институт им. В.В.Докучаева, 1993. – 48 с.

156. Емцев В.Т. Анаэробная азотфиксация в почвах рисовых полей при внесении соломы и азотных удобрений / В.Т. Емцев, А.Г. Лазатко. – М.: Изв. ТСХА. – 1984. – №3. – С. 107-112.

157. Енкина О.В. Микробиологические аспекты сохранения плодородия черноземов Кубани / О.В. Енкина, Н.Ф. Коробской. – Краснодар, 1999. – 150 с.

158. Ермолаев О.Г. Взаимодействие кальция мелиорантов с почвенным поглощающим комплексом / О.Г. Ермолаев, В.М. Красницкий. // Агрохимический вестник. – 2012. – №4. – С. 29-30.

159. Жирмунская Н.М. Хорошие и плохие соседи на огородной грядке / Н.М. Жирмунская. – М.: Маркетинг, 1986. – 56 с.

160. Заварзин Г.А. / Г.А. Заварзин, Д.Г. Звягинцев, Л.О. Карпаческий, Б.Г. Розанов // В книге «Взаимодействие почв и атмосферного воздуха». – М.: МГУ. – 1985. – С. 35-47.

161. Заварзин Г.А. Микробная биолография / Г.А. Заварзин // Журнал общей биологии. – 1994. – Т. 55, №1. – С. 5-12.

162. Зайдельман Ф.Р.Мелиорация заболоченных почв Нечерноземной зоны РСФСР / Ф.Р. Зайдельман. – М.: Колос, 1981 – 168 с.

163. Зайдельман Ф.Р. Влияние оглеения, дренажа и глубокого рыхления на структурное состояние почв на ленточных глинах / Ф.Р. Зайдельман, С.И. Кулешова / Вестник МГУ. Серия «Почвоведение». – 1989. – №1. – С. 45-50.

164. Зайдельман Ф.Р. Процесс глееобразования и его роль в формировании почв / Ф.Р. Зайдельман. – М.: МГУ, 1998 – 236 с.

165. Зайдельман Ф.Р. Причины образования светлых кислых элювиальных горизонтов в профиле почв / Ф.Р. Зайдельман // Почвоведение. – 2007. – №10. – С. 1155-1167.

166. Замараев А.Г. Энергомассообмен в звене полевого севооборота, ч.2 / А.Г. Замараев, В.И. Савич, В.Г. Сычев. – М.: ЦИНАО, 2005. – 336 с.

167. Зборищук Н.Г. Состав и свойства почвенного воздуха / Н.Г. Зборищук // В книге «Взаимодействие почв и атмосферного воздуха». – М.:МГУ. – 1985. – С. 20-35.

168. Звягинцев Д.Г. Почва и микроорганизмы / Д.Г. Звягинцев. – М.: МГУ, 1987. – 255 с.

169. Зенова Г.М. Почвенные актиномицеты / Г.М. Зенова. – М.: МГУ, 1992. – 78 с.

170. Зенова Г.М. Разнообразие актиномицетов в наземных экосистемах / Г.М. Зенова, Д.Г. Звягинцев. – М.: МГУ, 2002. – 130 с.

171. Зинченко С.И. Формирование плужной подошвы при различных приемах основной обработки серой лесной почвы / С.И. Зинченко, В.С. Зинченко // Владимирский земледелец. – 2015. – №1 (71). – С. 2-5.

172. Зонн С.В. Алюминий: роль в почвообразовании и влияние на растения / С.В. Зонн, А.П. Травлеев. – Днепропетровск.: ДГУ, 1992. – 224 с.

173. Зубкова Т.А. Физико-механические свойства агрегатов в разновозрастных залежах, как показатель восстановления структуры почвы / Т.А. Зубкова, Н.И. Суханова, Ю.П. Бондарев // 7-й съезд почвоведов России. – Белгород. – 2016. – Ч.1. – С. 250-251.

174. Зырин Н.Г. Сезонная динамика ОВП и кислоторастворимого железа в дерново-подзолистых почвах / Н.Г. Зырин, Н.М. Гриндель. // Докл. Высшей школы. Биол. науки, 1963. – №2.

175. Зырин Н.Г. Физико-химические методы исследования почв / Н.Г. Зырин, Д.С. Орлов. – М.: МГУ, 1984. – 338 с.

176. Иванова С.Е. Оценка кислотно-основной буферности нативных и измененных модельными кислыми осадками лесных подзолистых почв по данным непрерывного потенциометрического титрования: Автореф. дис. канд. био. наук: 03.00.27 / С.Е. Иванова. – М.: МГУ, 1998. – 20 с.

177. Ивойлов А.В. Основные результаты исследований и проблемы известкования выщелоченных черноземов республики Мордовия / А.В. Ивойлов // В сборнике «Вопросы известкования почв» / под ред. И.А. Шильникова, Н.И. Акановой // Агрохимия. – 2002. – С. 74-78.

178. Игамбердиев В.М. Экологическое нормирование применения химических мелиорантов из отходов промышленности / В.М. Игамбердиев, Ю.В. Алексеев // Химия в сельском хозяйстве. – 1993. – №8-9. – С. 30-32.

179. Игнатьев Н.Н. Поглощение кислорода системой почва-растение и разработка способов получения урожая: Автореф. дисс. докт. био. наук / Н.Н. Игнатьев. – М.: ТСХА, 1989. – 31 с.

180. Игнатьев Н.Н. Оценка степени обеспеченности кислородом дерново-подзолистой почвы при разных условиях аэрации в условиях модельного опыта / Н.Н. Игнатьев, В.Т. Емцев, Л.И. Передкова // В сборнике «Почвенные режимы и их агроэкологическая оценка». – М.: МСХА. – 2003. – С. 154-164.

181. Игнатьев Н.Н. Поглощение кислорода почвой и системой почва-растение / Н.Н. Игнатьев // В сборнике «Актуальные проблемы почвоведения, агрохимии и экологии». – М.: МСХА. – 2004. – С.183-187.

182. Известкование кислых почв / под ред. Н.С. Авдонина, А.В. Петербургского, С.Г. Шедерова. – М.: Колос, 1976. – 304 с.

183. Интегрированное применение удобрений в адаптивно-ландшафтном земледелии в Нечерноземной зоне Европейской части Россиим/ под ред. Л.М. Державина. – ЦИНАО, 2005. – 166 с.

184. Использование известковых удобрений в сельскохозяйственном производстве Московской области (методические указания). – М.: МСХ РСФСР, 1990. – 65 с.

185. Кабанова Н.М. CO_2 почвенного воздуха типичных черноземов / Н.М. Кабанова, Т.П. Коковина // Тез. докл. 8 с-да почвоведов. – Новосибирск, 1989. – Кн. 1. – 35 с.

186. Казеев К.Ш. Биология почв юга России / К.Ш. Казеев, С.И. Колесников, В.Ф. Вальков. – Ростов-на-Дону: ЦВВР, 2004. – 350 с.

187. Каличкин В.К. Влияние известкования на агрохимические свойства дерново-подзолистой почвы и продуктивность севооборотов / В.К. Каличкин, И.Н. Минина // Вовросы известкования почв / под ред. И.А. Шильникова, Н.И. Акановой. – М.:Агроконсалт, 2002. – 85 с.

188. Караванова Е.И. Состав почвенных растворов основных типов почв Центрального лесного государственного природного биосферного заповедника /Е.И. Караванова, Л.А. Белянина // Вестник МГУ, сер. 17 – Почвоведение. – 2007. – №2. – С. 23-24.

189. Караванова Е.И. Химический состав растворов в макро и микропорах верхних горизонтов некоторых почв Центрального лесного государственного природного биосферного заповедника / Е.И. Караванова, Е.А. Тимофеева. – Почвоведение. – 2007. – №12. – С. 1456-1463.

190. Карпинский Н.Л. Кислотность подзолистых почв: Автореф. дис. докт. наук / Н.Л. Карпинин. – М., 1951. – 59 с.

191. Карпухин А.И. Координационные соединения органических веществ почв с ионами металлов и влияние комплексонов на их доступность / А.И. Карпухин, А. Ильхун, С.П. Торшин. – М.: ВНИИА, 2010. – 272 с.

192. Карпухин А.И. Комплексные соединения органических веществ почв с ионами металлов / А.И. Карпухин, В.Г. Сычёв. – М.: ВНИИА, 2005. – 188 с.

193. Касатиков В.А. Последействие осадка городских сточных вод и действия торфо-гумидного удобрения на урожайность и макроэлементный состав яровой пшеницы / В.А. Касатиков, Н.П. Шабардина, В.А. Раскатов. – М.: Плодородие. – 2019. - №1. – С. 44-46.

194. Кауричев И.С. О содержании и формах водорастворимых соединений алюминия в почвенных растворах / И.С. Кауричев, Е.М. Ноздрунова, Р.П. Евсеева // Почвоведение. – 1969. – № 9. – С. 68-79.

195. Кауричев И.С. Окислительно-восстановительная буферность почв / И.С. Кауричев, В.И. Савич, Г.Г. Латфуллина. – М.:Изв. ТСХА. – 1974. – №2. – С. 75-85.

196. Кауричев И.С. Типы окислительно-восстановительного режима почв / И.С. Кауричев // Почвоведение. – 1979. – №3. – С. 40-47.

197. Кауричев И.С. Изменение состава и устойчивости водорастворимых железо-органических комплексов / И.С. Кауричев, А.И. Карпухин, Л.П. Степанова // Почвоведение. – 1979. – №2. – С. 39-46.

198. Кауричев И.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв / И.С. Кауричев, Д.С. Орлов. – М.: Колос, 1982. – 248 с.

199. Кауричев И.С. Миграция и трансформация фосфора жидкого навоза в дерново-подзолистой почве / И.С. Кауричев, А.И. Карпухин, В.Г. Гринюк. – М.:Агрохимия. – 1983. – №16. – С. 111-118.

200. Качинский Н.А. Почва, ее свойства и жизнь / Н.А. Качинский. – М.: АН СССР, 1956. – 309 с.

201. Качинский Н.А. Физика почв, ч. 1 / Н.А. Качинский. – М.: Высшая школа, 1965. – 231 с.

202. Кащенко В.С. Влияние органических остатков растений на растворимость некоторых соединений / В.С. Кащенко, Б.В. Заболотнов, Е.В. Трубицина // В сборнике «Физико-химические свойства и плодородие почв». – М.: ТСХА. – 1983. – С. 63-74.

203. Кедров-Зихман О.К. Известкование почв и применение микроэлементов / О.К. Кедров-Зихман. – М.: ВИУА, Сельхозгиз, 1957. – 431 с.

204. Кидин В.В. Газообразные потери азота и динамика почвенного дыхания из разных слоев дерново-подзолистой почвы / В.В. Кидин, А.А. Прасолова // Агрохимический вестник. – 2014. – №5. – С. 29-31.

205. Кириенко Т.Н. Рисовые поля Украины и пути оптимизации почвообразовательных процессов / Т.Н. Кириенко. – Львов: Высшая школа, 1985. – 182 с.

206. Кириленко Т.С. Атлас родов почвенных грибов / Т.С. Кириленко. – Киев: Наукова думка, 1977. – 128 с.

207. Кирпичников Н.А. Влияние извести при различных уровнях фосфатов в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве на урожайность клевера и размеры азотфиксации / Н.А. Кирпичников, С.А. Ермолаев, М.С. Ягодина // В сборнике «Вопросы известкования почв» / под ред. И.А. Шильникова, Н.И. Акановой. – М.: Агроконсалт. – 2002. – С. 100-106.

208. Кирпичников Н.А. Влияние агрохимических свойств дерново-подзолистой почвы на окупаемость фосфорных удобрений прибавкой урожая зерновых культур / Н.А. Кирпичников, С.П. Бижан, И.В. Товончев. – М.: Плодородие. – 2019. – №1. – С. 19-21.

209. Кирпичников Н.А. Фосфатный режим дерново-подзолистой почвы в зависимости от применения известковых и фосфорных удобрений / Н.А. Кирпичников, И.А. Шильников, Н.И. Аканова, Л.Б. Чернышкова. – М.: Плодородие. – 2014. – №4. – С. 21-23.

210. Кирюшин В.И. Теория адаптивно-ландшафтного земледелия и проектирование агроландшафтов / В.И. Кирюшин. – М.: Колос, 2011. – 443 с.

211. Кирюшин В.И. Классификация почв и агроэкологическая типология земель / В.И. Кирюшин. – С-Пб. – Москва – Краснодар: Лань. – 288 с.

212. Кирюшин В.И. Использование дистанционных методов исследования при проектировании адаптивно-ландшафтных систем земледелия / В.И. Кирюшин, И.Ю. Савин, В.И. Савич. – М.: РГАУ-МСХА, 2014. – 181 с.

213. Кирюшин В.И. Агрономическое почвоведение / В.И. Кирюшин. – Квадро, 2013. – 680 с.

214. Кловская Ю.М. Корневое поступление ^{137}Cs в растения из агрегированных почв на начальных этапах загрязнения радионуклидами и с течением времени: Автореф. дис. канд. био. наук: 06.01.04 / Ю.М. Кловская. – М.: РГАУ-МСХА, 2015. – 24 с.

215. Кобзаренко В.И. Ресурсы фосфора и калия темно-серых лесных и дерново-подзолистых почв и возможности их оптимизации: Автореф. дис. докт. био. наук: 06.01.04 / В.И. Кобзаренко. – М.: МСХА, 1998. – 47 с.

216. Ковалева Г.В. Гумус как показатель продуктивности и качественной оценки почв / Г.В. Ковалева // Почвенные исследования и применение удобрений. – Минск. – 1977. – вып.8. – С. 82-89.

217. Колосов И.И. Поглотительная деятельность корневых систем растений / И.И. Колосов. – М.:АН СССР. – 1962. – С. 22-136.

218. Колотовский В.В. Улучшение кислородного режима переувлажненных дерново-подзолистых почв / В.В. Колотовский. – М.: Почвоведение. – 1984. – №9. – С. 53-60.

219. Комисарова А.Ф. Выделение CO_2 из почв и его связь с некоторыми компонентами лесных биогеоценозов: Автореф. дис. канд. био. наук: 06.01.03 / А.Ф. Комисарова. – М.: МГУ, 1987. – 24 с.

220. Кононова М.М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения / М.М. Кононова. – М.: АН СССР, 1951. – 391 с.

221. Кореньков Д.А. Справочник агрохимика / Д.А. Кореньков. – М.: Россельхозиздат, 1980. – 286 с.

222. Корнилов М.Ф. Известкование почв Северо-Западной зоны Нечерноземной полосы СССР / М.Ф. Корнилов, Н.Л. Благовидов. – М-Л, 1965. – 219 с.

223. Коробова Н.Л. Характеристика кислотно-основного состояния подзолистых почв Центрального лесного государственного природного биосферного заповедник: Автореф. дисс. канд. биол. наук: 03.00.27 / Н.Л. Коробова. – М.: МГУ. – 33 с.

224. Коробской Н.Ф. Агрохимические проблемы повышения плодородия черноземов Западного Предкавказья / Н.Ф. Коробской. – Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1995. – 211 с.

225. Коробской Н.Ф. Изменение органического вещества почв Западного Предкавказья при землепользовании / Н.Ф. Коробской, И.Б. Морозова. – Докл. РАСХН. – 1995. – №6 – С. 20-22.

226. Костенков Н.М. Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического переувлажнения / Н.М. Костенков. – М.: Наука, 1987. – 192 с.

227. Костенков Н.М. Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического переувлажнения: Автореф. дис. докт. биол. наук: 03.00.27/ Н.М. Костенков. – Новосибирск, 1990 – 42 с.

228. Котенко М.Е. Функциональное биоразнообразие микробных сообществ засоленных почв полупустынной зоны / М.Е. Котенко, Т.А. Зубкова, М.А. Горленко // Вестник МГУ, сер. 17 – Почвоведение. – 2009. – №2. – С. 37- 40.

229. Котык А. Мембранный транспорт / А. Котык, К. Яначек. – М.: Мир. – 1980. – С. 240-251.

230. Кошкин Е.И. Физиология устойчивости сельскохозяйственных культур / Е.И. Кошкин. – М.: Дрофа, 2010. – 638 с.

231. Крупский Н.К. К вопросу об определении реакции pH почв / Н.К. Крупский, А.М. Александрова, Д.Н. Губарева. – М.:Почвоведение. – 1969. – №4. – С.142-149.

232. Крыщенко В.С. Взаимосвязь между гумусностью почв и их гранулометрическим составом / В.С. Крыщенко, Р.В. Кузнецов, А.А. Самохин // Изв. ВУЗов, Северо-Кавказский регион, Естественные науки. – 1999. – №2. – С. 54-60.

233. Кудеяров В.Н. Оценка дыхания почв в России / В.Н. Кудеяров, Ф.И. Хакимов, Н.Ф. Десеева, Л.А. Ильина. – М.: Почвоведение. – 1995. – №1. – С. 33-42.

234. Кузин Е.Н. Известкование и структура почвы / Е.Н, Кузин // В сборнике «Вопросы известкования почв». – М.: Агроконсалт. – 2002. – С. 106-109.

235. Кузнецов В.В. Защитное действие селена при адаптации растений пшеницы в условиях засухи: Автореф. дис. канд. биол. наук: 06.01.04 / В.В. Кузнецов. – М., 2004. – 18 с.

236. Кузнецов А.В. Роль ионов водорода в процессах превращения первичных минералов почв: Автореф. дис. канд. хим. наук / А.В. Кузнецов. – М.: ТСХА, 1966. – 17 с.

237. Кузьмич М.А. Влияние удобрений и реакции почвенной среды на урожай и качество зерна ярового ячменя селекции Московского НИИСХ «Немчиновка» / М.А. Кузьмич, В.Н. Капралов, Л.С. Кузьмич, Т.Г. Орлова. – М.:Плодородие. – 2017. – №3. – С. 1-3.

238. Кулаковская Т.Н. Почвенно-агрохимические основы получения высоких урожаев / Т.Н. Кулаковская. – Минск, 1978. – 272 с.

239. Кулаковская Т.Н. Агрохимические свойства почв и их значение в использовании удобрений / Т.Н. Клаковская. – Минск, 1965. – 207 с.

240. Курганский В.П. Применение серосодержащих удобрений под сахарную свеклу / В.П. Курганский, Е.Н. Скребец, И.Н. Семашко, О.В. Хомко // Состояние и пути развития производства сахарной свеклы в республике Беларусь. – Минск – 2003. – С. 110-115.

241. Курганский В.П. Применение фосфогипса под сахарную свеклу / В.П. Курганский, И.Н. Семашко, Н.Н. Врублевская, Е.Н. Скребец, В.Г. Пилюк, О.В.

Хомко // Состояние и пути развития производства сахарной свеклы в республике Беларусь. – Минск. – 2003. – С. 116-125.

242. Курганский В.П. Стартовое удобрение для сахарной свеклы в республике Беларусь / В.П. Курганский, Е.Н. Скребец, В.Г. Пилюк, О.В. Хомко. – Минск. – 2003. – С. 92-97.

243. Ладонин В.Ф. Конкурентные взаимоотношения в агрофитоценозах зерно-льно-пропашного севооборота в сфере потребления питательных веществ при различных уровнях применения удобрений и защиты растений / В.Ф. Ладонин, Ф.П. Козлов, Л.М. Конова // Вопросы известкования почв». – М.: ВНИИА, Агроконсалт. – 2002. – С. 232-238.

244. Ладонин В.Ф. О факторах формирования урожая в Нечерноземной зоне / В.Ф. Ладонин, С.Н. Юркин, Т.Ю. Анисимов. – М.: Плодородие. – 2002. – №51(8). – С. 5-6.

245. Ларешин В.Г. ОВ режим почв рисовых полей Кубани / В.Г. Ларешин, В.Т. Римарь, С.М. Папангале // Почва и человек. – Астрахань. – 1995. – С. 85-91.

246. Ларешин В.Г., Шуравилин А.В. Современные методы диагностики и оптимизации физических, физикохимических и химических свойств почв в различных системах земледелия разных климатических зон: Учеб. пособие. – М.: РУДН, 2008. – 281 с.

247. Латфулина Г.Г. Окислительно-восстановительная буферность почв: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.03 / Г.Г. Латфулина. – М.: ТСХА, 1975. – 17 с.

248. Лебедева Л.А. Влияние минеральных удобрений при длительном применении и известковании на свойства дерново-подзолистых почв, стойкость растений, их урожай и качество: Автореф. дис. докт. биол. наук / Л.А. Лебедева. – М., 1976. – 53 с.

249. Ле Ван Тхиен. Влияние агротехнических приемов на кислотность и состав обменных оснований дерново-подзолистых суглинистых почв: Автореф. дис. канд. биол. наук: 03.00.27 / Ле Ван Тхиен. – М., ТСХА, 2003. – 19 с.

250. Липецкий И.П. Влияние ходовых систем тракторов на агрофизические свойства дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы и урожай

сельскохозяйственных культур: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.01 / И.П. Липецкий. – М.: ТСХА, 1982. – 16 с.

251. Литвинов М.А. Определитель микроскопических почвенных грибов / М.А. Литвинов. – Л.: Наука, 1967. – 304 с.

252. Лобков В.Г. Почвоутомление при выращивании полевых культур / В.Г. Лобков. – М.: Колос, 1994. – 112 с.

253. Лобков В.Г. Биоразнообразие в агроэкосистемах, как фактор оптимизации биологической активности почв / В.Г. Лобков. – М.: Почвоведение. – 1999. – №6. – С. 732-737.

254. Лошаков В.Г. Плодородие почвы, урожайность сельскохозяйственных культур и продуктивность полевых севооборотов при длительном возделывании зеленого удобрения / В.Г. Лошаков, Ф. Эллмер, Ю.Д. Иванов, Ю.Н. Синих. – М.: Изв. ТСХА. – 1998. – вып. 2. – С. 27-37.

255. Лыков А.М. Гумус и плодородие почвы/ А.М. Лыков. – М., 1985. – 192 с.

256. Лыткин И.М., Брехов К.Т. Одновременное определение активности различных ионов и окислительно-восстановительного потенциала в почвах и водах / И.М. Лыткин, К.Т. Брехов // «Научные доклады высшей школы», Биологические науки. – М. – 1982. – вып. 3. – С. 184-186.

257. Любимова И.Н., Борисочкина Т.И. Влияние потенциально опасных химических элементов, содержащихся в фосфогипсе, на окружающую среду / И.Н. Любимов, Т.И. Борисочкина. – М.: РАСХН, 2007. – 45 с.

258. Маданов П.В. Соотношение азота и серы в гумусе почв степного типа / П.В. Маданов. – М.: Почвоведение. – 1946. – №9 – С. 517-528.

259. Макаров Б.Н. Газовый режим почв / Б.Н. Макаров. – М.: Агропромиздат, 1988 – 103 с.

260. Макаров В.И. Изменение свойств дерново-подзолистых суглинистых почв под воздействием диоксида углерода: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.03 / В.И. Макаров. – М.: ТСХА, 1998. – 19 с.

261. Макарова М.П., Виноградов Д.В. Использование органоминеральных удобрений на основе ОСВ и цеолита на выработанном торфянике / М.П. Макаров, Д.В. Виноградов. – М.: Агрохимический вестник – 2014 – №5 – С. 29-30.

262. Максимова Ю.Г. Роль несиликатных соединений Fe и Al и глинистых минералов в формировании кислотно-основной буферности подзолистых, болотно-подзолистых и перегнойно-глеевых почв: Автореф. дис. канд. биол. наук: 03.02.13 / Ю.Г. Максимова - М.: МГУ, 2013 – 26 с.

263. Мельник О.А. Содержание органического вещества и некоторые аспекты его трансформации в почвах агроландшафтов: Автореф. дис. канд. биол. наук: 03.00.16 / О.А. Мельник. – Краснодар, 2007 – 26 с.

264. Мельник О.А. Использование отходов промышленного и сельскохозяйственного производства для улучшения свойств почвы / О.А. Мельник. – Экологический вестник Северного Кавказа. – 2009. – Т. 5, №3. – С. 30-36.

265. Мельник О.А. Влияние внесения отходов сельскохозяйственных и промышленных производств на содержание в почве органического вещества / О.А. Мельник. – Экологический вестник Северного Кавказа. – 2010. – Т. 6, №1. – С. 40-44.

266. Мельник О.А. Основные принципы альтернативной системы земледелия при выращивании кукурузы / О.А. Мельник. – Экологический вестник Северного Кавказа. – 2011. – Т. 7, №4. – С. 29-33.

267. Мельник О.А. Использование отходов промышленности и сельского хозяйства в качестве комплексных мелиорантов чернозема обыкновенного / О.А. Мельник, Ю.Ю. Петух, Д.А. Славгородская. – Экологический вестник Северного Кавказа. – 2011. – Т. 7, №3. – С. 41-46.

268. Мельник О.А. Влияние органо-минерального компоста на развитие и урожайность сельскохозяйственных культур / О.А. Мельник. – Экологический вестник Северного Кавказа. – 2012. – Т. 8, №2. – С. 12-20.

269. Мельникова Э.К. Оптимизация минерального питания озимой пшеницы на черноземе обыкновенном юго-востока ЦЧЗ: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.04 / Э.К. Мельникова. – Каменная степь, 2000. – 17 с.

270. Мамаев Б.М. Определитель насекомых Европейской части СССР / Б.М. Мамаев, Л.Н. Медведев, Ф.Н. Правдин. – М.: Просвещение, 1976. – 304 с.

271. Марфенина О.Е. Антропогенная экология почвенных грибов / О.Е. Марфиенина. – М.: Медицина, 2005. – 135 с.

272. Марченко В.А. Динамика органического вещества в агрогенных почвах Предкавказья и его воспроизводство: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.03 / В.А. Марченко. – Краснодар: КубГАУ, 1992. – 25 с.

273. Марченко В.А. Динамика количественных и качественных характеристик основных почв сельскохозяйственных угодий степной и предгорной зон Краснодарского края / В.А. Марченко // В сборнике «Почвенно-экологическая оценка земельного фонда Краснодарского края и пути оптимизации плодородия почв». – Краснодар: КубГАУ. – 1997. – С. 4-17.

274. Маслова М.Д. Влияние ионного состава почвенного раствора на изменение коллоидно-химических свойств почв / М.Д. Маслова. – М.: РГАУ-МСХА, 2015. – 20 с.

275. Мерзлая Г.Е. Агроэкологическая оценка нетрадиционных органических удобрений / Г.Е. Мерзлая. – Экологический вестник России. – 1996. – №4. – С. 163-165.

276. Мерзлая Г.Е. Нетрадиционные органические удобрения / Г.Е. Мерзлая. – М.: Плодородие. – 2005. – №2. – С. 23-26.

277. Мерзлая Г.Е. Руководство по эффективному использованию органических и минеральных удобрений на дерново-подзолистых почвах Смоленской области / Г.Е. Мерзлая, Т.П. Фомкина, Г.А. Зябкина. – Смоленск: НИИСХ, 2014. – 52 с.

278. Мерзлая Г.Е. Эффективность длительного применения органических и минеральных удобрений на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве / Г.Е. Мерзлая, Г.А. Зябкина, Т.П. Фомкина. – М.: Агрохимия. – 2012. – №2. – С. 37-46.

279. Мерзлая Г.Е. Влияние известкования и разных систем удобрения на физико-химические свойства чернозема выщелоченного / Г.Е. Мерзлая, С.М. Надежкин, Е.В. Никулин // В сборнике «Вопросы известкования почв» / под ред. И. А. Шильникова, Н.И. Акановой. – М.: Агроконсалт. – 2002. – С. 115-119.

280. Мерзлая Г.Е. Эффекты последействия минеральных и органических удобрений на дерново-подзолистой почве / Г.Е. Мерзлая, Р.А. Афанасьев. – М.: Плодородие. – 2019. – №1. – С. 15-17.

281. Методика разработки рекомендаций по применению удобрений с помощью ЭВМ. – М.: ВИУА, 1990. – 125 с.

282. Методические материалы по составлению проектов известкования почв в колхозах и осуществление контроля за качеством известкования. – М.: Колос, 1972. – 37 с.

283. Методическое руководство по проектированию применения удобрений в технологиях адаптивно-ландшафтного земледелия /под ред. А. Д. Иванова, Л.М. Державина. – М.: РАСХН, 2008. – 392 с.

284. Милановский Е.Ю. Органические вещества почв, роль и значение в формировании агрегатной почвенной структуры / Е.Ю. Милановский, Е.В. Шеин // «Экологическое почвоведение: этапы развития, вызовы современности». – М.: ГЕОС. – 2015. – С. 162-173.

285. Милащенко Н.З. Методология применения удобрений в период выхода земледелия России из кризиса / Н.З. Милащенко. – М.: Агрохимический вестник. – 2000. – №3. – С. 29-32.

286. Минеев В.Г. Химизация земледелия и плодородия почв / В.Г. Минеев. – М.: Агропромиздат, 1990. – 287 с.

287. Минеев В.Г. Экологические аспекты агрохимии / В.Г. Минеев. – М.: МГУ. – 298 с.

288. Митрофанова Е.М. Влияние длительного применения минеральных и органических удобрений на подвижные формы фосфора дерново-подзолистой почвы / Е.М .Митрофанова. – М.: Плодородие. – 2017. – №3. – 3-5.

289. Михайлова Л.А. Урожайность ячменя в зависимости от содержания подвижного фосфора в почве и доз удобрений / Л.А. Михайлова, Ю.А. Акманаева. – М.: Плодородие. – 2008. – №4(43). – С. 5-7.

290. Михаэлис Л. Окислительно-восстановительные потенциалы и их функциональное значение / Л. Михаэлис. – М.: ОНТИ, 1936.

291. Мицуи С. Минеральное питание риса / С. Мицуи // Удобрение и мелиорация орошаемых рисовых полей. – М., 1969. – 130 с.

292. Мишина И.Ю. Влияние растительных остатков и гумусовых веществ на эффективное плодородие дерново-подзолистых почв / И.Ю. Мишина, А.Д. Фокин. – М.: Изв. ТСХА. – 1984. – вып. 3. – С. 85-92.

293. Морозов А.И. О почве и почвоведении (взгляд со стороны) / А.И. Морозов. – М.: ГЕОС, 2007. – 285 с.

294. Мосина Л.В. Последействие компостов на основе осадков сточных вод на микрофлору дерново-подзолистой почвы / Мосина Л.В., Г.Е. Мерзлая // Докл. 4 с-да почвоведов. – Петрозаводск. – 2012. – Кн. 2. – С. 386-387.

295. Мосина Л.В. Антропогенное изменение лесных экосистем в условиях мегаполиса г. Москвы: Автореф. дис. докт. биол. наук: 03.00.16 / Л.В. Мосина. – М.: МСХА, 2002. – 48 с.

296. Мосина Л.В. Лесная опытная дача РГАУ-МСХА, как объект экологического мониторинга лесных насаждений, ландшафтов мегаполиса г. Москвы / Л.В. Мосина, Э.А Довлетярова, Т.Н. Андриенко. – М.: РУДН, 2014. – 218 с.

297. Муравин Э.А. Ингибиторы нитрификации / Э.А. Муравин. – М.: Агропромиздат, 1989. – 247 с.

298. Муравьев Е.И. Влияние отходов химического производства на загрязнение окружающих ландшафтов / Е.И. Муравьев, И.С. Белюченко // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2007. – Т.3, №4. – С. 77-86.

299. Муравьев Е.И. Влияние отходов производства фосфорных удобрений на окружающие ландшафты / Е.И. Муравьев. – Краснодар: КубГАУ, 2008. – 358 с.

300. Муравьев Е.И. Коллоидный состав и коагуляционные свойства дисперсных систем почвы и некоторых отходов промышленности и животноводства / Е.И. Муравьев, И.С. Белюченко // Труды КубГАУ. – 2008. – № 32(11). – С. 87-92.

301. Муравьев Е.И. Свойства фосфогипса и возможность его использования в сельском хозяйстве / Е.И. Муравьев, И.С. Белюченко // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2008. – Т. 4, №2. – С. 5-17.

302. Муравьев Е.И. Перспективы использования фосфогипса в сельском хозяйстве / Е.И. Муравьев, Е.П. Добрынев, И.С. Белюченко// Экологический вестник Северного Кавказа. – 2008. – Т. 4, №1. – С. 31-39.

303. Мухина С.В. Формирование урожая и качества зерна кукурузы в различных условиях минерального питания на черноземе обыкновенном юго-востока ЦЧЗ: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.04 / С.В. Мухина. – Каменная степь, 1999. – 20 с.

304. Надежкина Е.В. Азотминерализующая способность чернозема выщелоченного в зависимости от кислотности почвы / Е.В. Надежкина, С. М. Надежкин // В сборнике «Вопросу известкования почв». – М.: Агроконсалт. – 2002. – С. 126-133.

305. Назырова Ф.И. Кислотно-основная буферность почв республики Башкортостан: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.03 / Ф.И. Назырова. – Уфа, 2003. – 24 с.

306. Назарько М.Д. Микробиоценозы почв различных ландшафтов края / М.Д. Назарько, И.С. Белюченко // Экологические проблемы Кубани. – Краснодар. – 2000. – №6 . – С. 39-73.

307. Нгуен Тхи Тунг Химико-минералогическая характеристика основных типов почв Вьетнама, широко используемых в земледелии: Дисс. канд. биол. наук: 06.01.03 / Нгуен Тхи Тунг. – М.: МГУ, 1988. – 146 с.

308. Небольсин А.Н. Теоретическое обоснование известкования почв северо-запада Нечерноземной зоны РСФСР: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.04 / А.Н. Небольсин. – Л., 1983. – 42 с.

309. Небольсин А.Н. Научная концепция известкования почв при современном уровне знаний / А.Н. Небольсин, З.П. Небольсина // В сборнике «Вопросы известкования почв». – М.: Агроконсалт. – 2000. – С. 133-134.

310. Небольсин А.Н. Роль органического вещества в формировании кислотности и изменение гумусового состояния дерново-подзолистых почв при известковании / А.Н. Небольсин, З.П. Небольсина. – М.: Агрохимия. – 1998. – №8. – С. 14-20.

311. Небольсин А.Н. Теоретические основы известкования почв / А.Н. Небольсин, З.П. Небольсина. – С-Пб, 2005. – 252 с.

312. Небольсин А.Н. Оптимальные интервалы реакции почв для сельскохозяйственных культур по данным длительных опытов с известкованием / А.Н. Небольсин, З.П. Небольсина. – М.:Плодородие. – 2008. – №4. – С. 2-4.

313. Некольченко Л.Н. Содержание экологически опасных элементов в почве и сельскохозяйственных культурах при использовании производственныз отходов / Л.Н. Некольченко, С.Г. Горохова, Н.В. Кривошеев // В сборнике «Интегрированная защита сельхозкультур и фитосанитарный мониторинг в современном земледелии». – Ставрополь. – 2004. – С.194-199.

314. Некольченко Л.Н. Агроэкологическая оценка продукции растениеводства при использовании промышленных и сельскохозяйственных отходов / Л.Н. Некольченко, С.Г. Горохова, Н.В. Кривошеев //Материалы конф. «Повестка дня на 21 век. Программа действий – экологическая безопасность и устойчивое развитие». – Ставрополь. – 2002. – С. 210-213.

315. Нелидов С.Н. Окислительно-восстановительный режим затопляемых такыровидных почв и возможности его регулирования / С.Н. Нелидов, Л.О. Пивоваров, Ж.У. Мамутов, М.К. Чистякова //. – Изв. АК КазССР, сер. «Биология». – 1982. – №5. – С. 52-57.

316. Немерюк Г.Е. Вынос ионов растениями с транспирационными парами из почвы в атмосферу при выращивании овощных и кормовых культур // Г.Е. Немерюк, Т.Я. Гехаев, Н.В. Остриков // Труды Кубанского СХИ. – 1976. – вып. 132. – С. 55-57.

317. Немыкин А.А. Влияние уплотнения тракторами при различных способах основной обработки почвы на урожайность ячменя / А.А. Немыкин, Е.Б. Захарова / Аграрный вестник Урала. – 2008. – №10(52). – С. 58-60.

318. Никиточкин, Д.Н. Модели плодородия почв под яблоневые сады с учетом развития почвообразовательных процессов в таежно-лесной и лесостепной зонах: диссертация ... доктора сельскохозяйственных наук: 03.02.13 / Никиточкин Дмитрий Николаевич; [Место защиты: Рос. гос. аграр. ун-т]. - Москва, 2016. - 314 с.

319. Никиточкин Д.Н. Модели плодородия почв под яблоню во времени и в пространстве / Д.Н. Никиточкин, В.И. Савич, В.Д. Наумов, Р.Ф. Байбеков. – М.: РГАУ-МСХА, ВИУА, 2015. – 268 с.

320. Николаева Е.И. Количественная оценка водоустойчивости почвенных агрегатов / Е.И. Николаева // 7-й с-д почвоведов России. – Белгород. – 2016. – ч. 1. – С. 368-369.

321. Новикова А.А. Фосфогипс и его использование / А.А. Новикова // под ред. С.Д. Эвенчика. – М.: Химия, 1990. – 222 с.

322. Новожилов И.А. Влияние больших норм куриного помета на свойства и состав дерново-подзолистых грунтово-оглеенных почв: Автореф. дис. канд. док. сельскохозяйственных наук: 06.01.03 / И.А. Новожилов. – М.: МСХА, 2004. – 19 с.

323. Новых Л.Л. Взаимосвязь гумусированности почв и структурно-агрегатного состава: сложности интерпретации результатов / Л.Л. Новых, Е.А. Пелехоце // 7-й с-д почвоведов России, Белгород. – 2016. – ч. 1. – С. 370-371.

324. Норовсурэн Ж. Закономерности географического распределения актиномицетов в почвах Монголии / Ж. Норовсурэн. – М.: МСХА, 2009. – 168 с.

325. Окорков В.В. Поглощающий комплекс и механизм известкования кислых почв / В.В. Окорков. – Владимир, 2004. – 181 с.

326. Окорков В.В. Об использовании местных органических удобрений на серых лесных почвах Верхневолжья / В.В. Окорков, И.В. Семин, Л.В. Окоркова // Аграрный вестник Верхневолжья. – 2015. – №4. – С. 22-33.

327. Орлов Д.С. Окислительно-восстановительный режим некоторых почв дерново-подзолистой зоны / Д.С. Орлов, А.Р. Джиндин // Агрохимия. – 1974. – №3. – С. 63-72.

328. Орлов Д.С. Система показателей химического состояния почв / Д.С. Орлов, Л.А. Воробьева // Почвоведение. – 1982. – №4. – С. 5-22.

329. Орлов Д.С. Опыт составления картограмм кислотности окислительно-восстановительных условий по данным полевых изменений / Д.С. Орлов, Е.И. Горшкова, В.Г. Саакян // В сборнике «Современные физические и химические методы исследования». – М.: МГУ. – 1987. – С.83-94.

330. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – М.: МГУ, 1992. – 259 с.

331. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.

332. Палавеев Т. Кислотность почв и методы ее устранения / Т. Палавеев, Т. Тотев. – М.: Колос, 1983. – 165 с.

333. Паламарчук И.А. Изучение растительной клетки / И.А. Паламарчук, Т.Д. Веселова. – М.: Просвещение, 1969. – 142 с.

334. Паничкин Л.М. Электрогенная разность потенциалов как показатель генотической специфичности растений / Л.М. Паничкин, М.Ю. Черницкий, О.А. Буко. – М.:Изв. ТСХА. – 1991. – вып. 6. – С. 81-86.

335. Панов Н.П. Экологически и экономически обоснованные модели плодородия почв / Н.П. Панов, В.И.Савич. – М.: РГАУ-МСХА, ВНИИА, 2014. – 380 с.

336. Панов Н.П. Генетическая интерпретация гистерезиса окислительно-восстановительного состояния почв / Н.П. Панов, В.И. Савич, И.М. Габбасова. – М.:Изв. ТСХА. – 1979. – №6. – С.40-47.

337. Панов Н.П. Влияние аэрации дерново-подзолистых почв на урожайность картофеля / Н.П. Панов, М.В. Стратанович, Г.Л. Хрипунова, А.Г. Замараев // Докл. ВАСХНИЛ. – 1982. – №5. – С. 6-8.

338. Панов Н.П. Теоретические основы известкования и гипсования почв / Н.П. Панов, В.И.Савич. – Вестник сельскохозяйственной науки. – 1981. – №7. – С. 19-26.

339. Панов Н.П. Экологически и экономически обоснованные модели плодородия почв / Н.П. Панов, В.И. Савич, Е.И. Шестаков. – М.: РГАУ-МСХА, ВНИИА, 2014. – 380 с.

340. Панов Н.П. Почвенные процессы в орошаемых черноземных и каштановых почвах и пути предотвращения их деградации / Н.П. Панов, В.Г. Мамонтов. – М.: РГАУ-МСХА, 2001. – 253 с.

341. Парамонова Т.А. Влияние кислотных атмосферных осадков на почвы лесных экосистем Восточной Литвы: Автореф. дис. канд. биол. наук: 03.00.27 / Т.А. Парамонова. – М.: МГУ, 1994. – 24 с.

342. Перетурин О.Г. Залегание узла кущения у злаков / О.Г. Перетурин. – Изв. Моск.сельскохозяйственного ин-та. – 1912. – кн 2. – С.199-211.

343. Петриченко В.Н. Изучение регуляторов роста растений и микроудобрений при выращивании столовых корнеплодов / В.Н. Петриченко, О.С. Туркина. – М.: Агрохимический вестник. – 2013. – №3. – С. 28-30.

344. Петух Ю.Ю. Влияние отходов промышленности и сельского хозяйства на состав почвенной мезофауны в посевах кукурузы / Ю. Ю. Петух // Экологический вестник Северного Кавказа. – Краснодар. – 2011,. – Т.7, №4. – С. 34-37.

345. Петух Ю.Ю. Влияние фосфогипса на состав почвенной мезофауны в посевах озимой пшеницы / Ю.Ю. Петух, В.В. Гукалов // Экологический вестник Северного Кавказа. – Краснодар. – 2009. – Т.5, №2. – С. 66-69.

346. Пивоваров Л.П. Биоэлектрическая активность и потенциал затопляемых рисовых полей / Л.П. Пивоваров, В.А. Корниенко, Ж.У. Мамутов. – М.: Бюллетень. Почв. ин-та им. В.В.Докучаева вып. 14. – 1976. – С. 37-42.

347. Пивоваров Л.П. Редокс процессы в почвах рисовых полей / Л.П. Пивоваров // Наука. – Алма-Ата, 1984. – 163 с.

348. Пивоварова Т.Н. Газовая фаза затопляемых щелочных почв и окислительно-восстановительные процессы под культурой риса / Т.Н. Пивоварова, С.Н. Нелидов, Л.П. Пивоваров // Тез. докл.. 8 с-да почвоведов России. – Новосибирск, 1989. – кн. 2. – 137с.

349. Писарева А.В. Миграция тяжелых металлов от очага загрязнения в зависимости от взаимосвязей в ландшафте / А.В. Писарева, С.Л. Белопухов, В.И. Савич, В.В. Гукалова //Вестник Казанского технолог. ун-та. – 2017. – Т. 20, №6. – С. 160-163.

350. Платонов И.Г. Влияние периодического известкования и удобрений на кислотность и обменные основания дерново-подзолистой почвы при длительном выращивании культур в севообороте и бессменно / И.Г. Платонов, А.Ф. Сафонов, В.Д. Полин, Ле Ван Тхен. – М.: Изв. ТСХА. – 2000. – вып. 20. – С. 6-15.

351. Погодин Н.Н. Уплотнение почв сельскохозяйственной техникой / Н.Н, Погодин, В.В. Кучко, Ф.А. Барсукевич, С.В. Шатило // Мелиорация. – 2008. – №1(59). – С. 70-74.

352. Подволоцкая Г.Б. Агроэкологическая оценка состава почвенных растворов и поверхностных вод / Г.Б. Подволоцкая, В.И. Савич, И.И. Тазин // Природообустройство. – 2019. – №2. – С. 40-47.

353. Подволоцкая, Г.Б. Свойства, процессы, режимы почвенных растворов зоны дерново-подзолистых почв южной тайги : диссертация ... кандидата биологических наук : 03.02.13 / Подволоцкая Гурият Багомедовна; [Место защиты: Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева]. - Москва, 2019. - 192 с.

354. Поздняков А.И. Стационарные электрические поля в почвах / А.И. Поздняков, Л.А. Позднакова, А.Д. Позднякова. – М.: КМС, 1996. – 357 с.

355. Полякова Н.В. Изменение некоторых микробиологических параметров почв лесостепи при сельскохозяйственном использовании / Н.В. Полякова, Н.В. Редькина // Агрохимия. – 2007. – №8. – С. 71-75.

356. Полякова Н.В. О влиянии высоких доз органических удобрений (птичьего помета) на факторы экологической безопасности пахотных почв / Н.В. Полякова, И.А. Новожилов, Е.В. Пугачев // В сборнике «Агротехнические приемы повышения продуктивности сельскохозяйственных растений в современных условиях». – Н.Новгород.: НГСХА. – 2003. – С.104-108.

357. Понизовский А.А. Об интерпретации результатов потенциометрического титрования / А.А. Понизовский, Г.Г. Киселев // Почвоведение. – 1989. – №6. – С. 25-38.

358. Понизовский А.А. Применение метода потенциометрического титрования для характеристики буферной способности почв / А.А, Понизовский, Т.В. Пампура // Почвоведение. – 1993. – №3. – С. 106-115.

359. Понизовский А.А. Химические процессы и равновесия в почвах / А.А. Понизовский, Д.Л. Пинский, Л.А. Воробьева. – М.: МГУ, 1986. – 102 с.

360. Поннамперума Ф. Динамика физико-химических свойств затопляемых почв в связи с питанием риса / Ф.Поннамперума // Сельскохозяйство за рубежом – 1967. – №7. – С. 10-15.

361. Пономарева В.В. Теория подзолообразовательного процесса (биохимические аспекты) / В.В, Пономарева. – Л.: АН СССР, 1964. – 38 с.

362. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов. – С-Пб.: СПГУ, 2004. – 248 с.

363. Постников П.А. Миграция минерального азота в дерново-подзолистой почве (лизиметрический опыт) / П.А. Постников, В.В. Попова // Плодородие. – 2019. – №1. – С. 26-28.

364. Почвы Ленинградского района Краснодарского края и рекомендации по их использованию / Ин-т Кубаньгипрозем. – Краснодар, 1983.

365. Почвы в биосфере и жизни человека / под ред. Добровольского Г.В., Куста Г.С., Санаева В.Т. – М.: МГУ, 2012. – 584 с.

366. Практикум по агрохимии / под ред. Минеева В.Г. – М.: МГУ, 2001.

367. Прудников А.Д. Динамика кислотности почв при внесении различных известковых мелиорантов / А.Д. Прудников, Л.А. Яненков // Агрохимический вестник. – 2013. – №3. – С. 6-7.

368. Прудников В.А. Эффективность повторного известкования дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы в полевом севообороте / В.А. Прудников // Агрохимия. – 1991. – №2. – С. 78-83.

369. Прусакова Л.Д. Регуляторы роста растений с антистрессовыми и имунопротекторными свойствами / Л.Д. Прусакова, Н.Н, Малеванная, С.Ю. Белопухов, В.В. Вакуленко // Агрохимия. – 2005. – №11. – С. 76-86.

370. Пухальская Н.В. Проблемные вопросы алюминиевой токсичности / Н.В. Пухальская // Агрохимия. – 2005. – №8. – С. 70-80.

371. Пуховский А.В. Многоэлементные экстрагенты и методы в агрохимическом обследовании: концепции, принципы и перспективы / А.В. Пуховский. – М.: ЦИНАО, 2003. – 104 с.

372. Рахматуллина А.Р. Состав и свойства глинистого материала дерново-подзолистых почв разной степени окультуренности и их роль в формировании структурных отдельностей: Автореф. дис. канд. докт. сельскохозяйственных наук: 03.00.27 / А.Р. Расматуллина. – С-Пб., 1992. – 21 с.

373. Редькина Н.В. Состояние органического вещества в серых лесных почвах и черноземах оподзоленных под различными видами угодий, Автореф. дис. канд.

докт. сельскохозяйственных наук: 06.01.03 / Н.В. Редькина. – М.: РГАУ-МСХА, 2007. – 20 с.

374. Реймерс Н.Ф. Экология / Н.Ф. Реймерс. – М.: Молодая гвардия, 1994. – 365 с.

375. Ремезов Н.П. Теория и практика известкования почвы / Н.П. Ремезов, С.В. Щерба. – М.: Сельхозгиз, 1938. – 346 с.

376. Ровинский Ф.Я. Кислотные дожди / Ф.Я. Ровинский, Ю.А. Израэль, И.М. Назаров, А.Я. Прессман. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 270 с.

377. Роде А.А. Почвоведение / А.А. Роде, В.Н. Смирнов // Учебник для сельскохозяйственных вузов. – М.: Высшая школа, 1972.

378. Роде А.А. Почвообразовательный процесс. Генезис почв и современные процессы почвообразования / А.А. Роде. – М.: Наука. – 1984. – С. 56-135.

379. Розанов Б.Г. Морфология почв / Б.Г. Розанов. – М.: МГУ, 1983. – 320 с.

380. Розов С.Ю. Оценка почвенно-экологических рисков в связи с проблемой деградации сельскохозяйственных земель / С.Ю. Розов // В сборнике «Почвы в биосфере и в жизни человека». – М.: МГУ, 2012.

381. Роль организмов в газообмене почв / Учебное пособие // под ред. Розанова Б.Г.. – М.: МГУ, 1966. – 68 с.

382. Русакова Е.С. Факторы устойчивости аллювиальных дерново-глеевых почв пойм ручьев в подзоне южной тайги к воздействию кислот и оснований (на примере почв ЦЛГПБЗ): Автореф. дис. канд. биол. наук: 03.02.13. – М.: МГУ, 2013. – 26 с.

383. Рыжова Л.В. Адсорбция щелочных и щелочноземельных катионов глинистыми минералами и почвами: Автореф. дис. канн. биол. наук / Л.В, Рыжова. – М., 1971. – 26 с.

384. Рымарь В.Т. Как сохранить и повысить плодородие черноземов / В.Т. Рымарь, С.В. Мухина // Земледелие. – 2014. – №2. – С. 15-16.

385. Рымарь В.Т. Влияние средств химизации на урожайность культур зернопропашного севооборота / В.Т. Рымарь, Г.П. Погудин, С.В. Мухин, А.М. Новичихин, Н.С. Беспалова // Вестник РАСХН. – 2005. – №1. – С. 25-28.

386. Рытова Н.Г. Морфогенетические факторы, ограничивающие кущение злаков в вегетативной фазе (к вопросу о листовом доминировании) / Н.Г. Рытова // Ботанический ж-л. – 1976. – Т. 61, №12. – С. 1670-1679.

387. Савич В.И., Баланс биофильных элементов в системе почва-растение / В.И. Савич, В.Г. Сычев, В.В. Гукалов // Вестник Башкирского ГАУ. - 2016.- №1.- С. 14-20.

388. Савич В.И. Оценка оптимальных свойств почв и недостатка элементов питания для растений с использованием методов на основе принципов обратной связи / В.И. Савич, М.А. Мазиров, В.В. Гукалов // Международный сельскохозяйственный ж-л. – 2017. – №4. – С. 48-50.

389. Савич В.И. Уточнение обеспеченности почв биофильными элементами с учетом плотности заряда сорбционных мест ППК / В.И. Савич, Н.Л. Чижикова, В.В. Гукалов // Плодородие. – 2017. – №3(96). – С. 32-34.

390. Савич В.И. Процессы, протекающие в почве при внесении органо-минеральных удобрений / В.И. Савич, Г.Е. Мерзлая, В.А. Седых, В.В. Гукалов // Плодородие. – 2017. – №4. – С. 28-32.

391. Савич В.И. Комплексообразующая способность продуктов разложения растительного опада и ее влияние на подвижность поливалентных катионов / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, В.В. Гукалов // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2015. – №12. – Т.8. – С. 185-189.

392. Савич В.И. Агроэкологические аспекты при выделении гуматов из биомассы растений и органических удобрений. Суспензионный эффект в почвах / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, В.В. Гукалов // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2015. – №24. – Т.19. – С. 135-138.

393. Савич В.И. Энергетическая оценка систем земледелия / В.И. Савич, В.Г. Сычев, В.В. Гукалов // Международ. сельскохозяйственный журнал. – 2015. – №5. – С.12-14.

394. Савич В.И. Агроэкологическая оценка минералогического состава почв / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, В.В. Гукалов // Вестник РУДН, сер. «Агрономия и животноводство». – 2016. – №3. – С. 30-39.

395. Савич В.И. Агроэкологические аспекты выделения гуматов из биомассы растений и органических удобрений. Агрономическая оценка продуктов испарения из почв и транспирации из растений / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, В.В. Гукалов // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2015. – Т.18, №23. – С. 139-142.

396. Савич В.И. Агроэкологические аспекты при выделении гуматов из биомассы растений и органических удобрений. Агроэкологическая оценка почвообразовательных процессов / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, Д.Н. Никиточкин, В.В. Гукалов // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2015. – Т.18, №24. – С. 121-127.

397. Савич В.И. Агроэкологические аспекты при выделении гуматов из биомассы растений и органических удобрений. Оценка состояния системы почва-растение по их морфологическим признакам / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, В.В. Гукалов // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2016. – Т.19 , №13. – С. 170-173.

398. Савич В.И. Окислительно-восстановительное состояние почв, как критерий их плодородия / В.И. Савич, В.В. Гукалов, А.М. Поляков // Плодородие. – 2017. – №6 (99). – С. 22-25.

399. Савич В.И. Локальное протекание почвообразовательных процессов, как фактор корректировки моделей плодородия почв / В.И. Савич, В.Д. Наумов, В.В, Гукалов // Международный сельскохозяйственный ж-л. – 2017. – №1. – С. 49-53.

400. Савич В.И. Оценка состояния системы почва-растение по содержанию и соотношению положительно и отрицательно заряженных соединений / В.И. Савич, Е.В. Трубицина, В.С. Докучаев // Почвоведение. – 1990. – №9. – С. 61-73.

401. Савич В.И. Почвоутомление, как фактор деградации почв / В.И. Савич, Х.А. Амергужин, А.В. Соловьева, О.Д. Сидоренко, У.А. Ибрахис // Агрохимия. – 1999. – №1. – С. 5-11.

402. Савич В.И. ОВ процессы в почвах, агрономическая оценка и регулирование / В.И. Савич, И.С. Кауричев, Л.Л. Шишов. – Кустанай, 1999. – 464 с.

403. Савич В.И. Химическая автография системы почва-растение / В.И. Савич, В.Г. Сычев, Е.В. Трубицина. – М.: ЦИНАО, 2001. – 274 с.

404. Савич В.И. К вопросу о суспензионном эффекте / В.И. Савич, Е.В. Трубицина // Докл. ТСХА. – 1981. – вып. 6. – С. 76-85.

405. Савич В.И. Взаимодействие подзолистых почв разной степени гидроморфности с известью / В.И. Савич, Е.В. Трубицина, Н.П. Демина, Е.Г. Кузовлева //Изв. ТСХА. – 1981. – вып. 6. – С. 76-85.

406. Савич В.И. Агрономическая оценка гумусового состояния почв / В.И. Савич, Н.В. Парахин, Л.П. Степанова, Л.Л. Шишов, М. Кершенс. – Орел.:ОГАУ. – 2001. – Т.2. – 204 с.

407. Савич В.И. Оценка способности почв к поддержанию концентрации ионов в почвенном растворе при их отчуждении с урожаем / В.И, Савич, П. Санчес, В.Н. Банников, Х.А. Амергужин, Р.Ф. Байбеков // Агрохимия. – 2002. – №10. – С. 5-10.

408. Савич В.И. Оценка почв / В.И. Савич, Х.А. Амергужин, И.И. Карманов, Д.С. Булгаков. – Астана, 2003. – 527 с.

409. Савич В.И. Использование компьютерной диагностики для объективной характеристики цвета почв / В.И. Савич, В.С. Крутилин, Д.Н. Егоров, А.Д. Кашанский // Изв. ТСХА. – 2004. – вып. 4. – С. 38-53.

410. Савич В.И. Экспрессные методы оценки обеспеченности почв элементами питания и уровня загрязнения токсикантами / В.И. Савич, В.Г. Сычев, Л.Л. Шишов. – М.: ЦИНАО, 2004. – 153 с.

411. Савич В.И. Почвы мегаполисов, их экологическая оценка, использование и создание (на примере г. Москвы) / В.И. Савич, Ю.В. Федорин, Е.Г. Химина. – М., Агробизнесцентр, 2007. – 660 с.

412. Савич В.И. Энергетическая оценка плодородия почв / В.И, Савич, В.Г. Сычев, А.Г. Замараев. – М.: ЦИНАО, 2007. – 498 с.

413. Савич В.И. Оценка земель / В.И. Савич, А.М. Гатаулин, В.Г. Сычев. – М.: ВНИИА, 2010. – 452 с.

414. Савич В.И. Экологические факторы стоимостной оценки земель / В.И. Савич, В.А. Седых, В.А. Раскатов. – М.: РГАУ-МСХА, 2011. – 280 с.

415. Савич В.И. Инструментальные методы исследования почв, как компонентов агроландшафтов и экологической системы / В.И. Савич, В.А. Раскатов. – 2011. М.: РГАУ-МСХА – 229 с.

416. Савич В.И. Оптимизация свойств почв в период интенсивного ведения сельскохозяйственного производства / В.И. Савич, Д.Н. Никиточкин, В.А. Седых. – М.: ВНИИА, 2014. – 472 с.

417. Савич В.И. Агроэкологическая оценка геофизических полей / В.И. Савич, М.А. Мазиров, В.А. Седых. – М.: РГАУ-МСХА, ВНИИА, 2016. – 492 с.

418. Савич В.И. Локальное протекание почвообразовательных процессов, как фактор корректировки моделей плодородия почв / В.И. Савич, В.Д. Наумов, В.В. Гукалов, М.Е. Котенко // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2017. – №1. – С. 40-53.

419. Савич В.И. Бонитировка почв / В.И. Савич, Д.С. Булгаков, К.В. Савич, Т.В. Доронкина. – М.: РГАУ-МСХА, ВНИИА, 2017. – 212 с.

420. Савич В.И. Охрана почв / В.И. Савич, В.А, Седых, М.М. Гераськин. – М.: Проспект, 2016. – 352 с.

421. Савич В.И. Агроэкологическая оценка органо-минеральных и комплексных соединений почв / В.И. Савич, С.П. Торшин, С.Л. Белопухов, В.В. Гукалов, В.А. Седых. – Иркутск, 2017. – 298 с.

422. Савич В.И. Агроэкологическая оценка гуматов с заданными свойствами / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, Е.А. Гришина, И.И. Серегина. – Иркутск: Мегапринт, 2017. – 220 с.

423. Савич В.И. Генетическая и агроэкологическая оценка структуры почв / В.И. Савич, Б.А. Борисов, В.В. Гукалов // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2018. – №3(363). – С. 24-27.

424. Савич В.И. Цветовая гамма почв, оцениваемая методами компьютерной диагностики, как индикатор их генезиса, плодородия и степени деградации / В.И. Савич, П.Н. Балабко, А.Е. Сорокин, А.В. Чинилин // Агроэкоинфо. – 2018. – №4. – С. 34.

425. Савич В.И. Взаимовлияние в системе почва-растение / В.И. Савич, И.И. Тазин, Л.П. Родионова, М.М. Топчий // Астраханский ГУ. – 2019. – С. 48-53.

426. Савич В.И. Интегральная оценка окислительно-восстановительного состояния в системе почва-растение / В.И. Савич, С.Н. Смарыгин, В.В. Гукалов // Изв. ТСХА. – 2019. – №4. – С.19-25.

427. Савич В.И. Оптимизация обстановки при загрязнении почв и свалок токсикантами / В.И. Савич, В.А. Раскатов, И.И. Тазин, В.В. Гукалов // Плодородие. – 2019. – №4 (102). – С. 52-56.

428. Савич В.И. Состав почвенных растворов, как критерий состояния почв / В.И. Савич, Н.Н. Дубенок, Г.Б. Подволоцкая, А.Н. Колесник // Природообустройство. – 2019. – №5. – С. 32-39.

429. Савич В.И. Локальное изменение миграции веществ в почвенном профиле во времени и в пространстве / В.И. Савич, А.Д. Кашанский, И.И. Тазин, Г.Б. Подволоцкая // Известия ТСХА. – 2019. – №2. – С.142-149.

430. Савич В.И. Микробиологическая активность почв, как фактор почвообразования / В.И. Савич, Л.В. Мосина, Ж. Норовсурэн, О.Д. Сидоренко, Д.С. Аникина // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2019. – №1(267). – С. 38-42.

431. Савич В.И. Генетическая и агроэкологическая оценка структуры почв / В.И. Савич, Б.А. Борисов, Л.П. Родионова, В.В. Гукалов, Н.М. Садуакасов // Междунар. сельскохозяйственный журнал. – 2018. – №3. – С. 24-27.

432. Савич В.И. Влияние эффектов протонирования и гидратообразования на вытеснение Mn за счет комплексообразования на дерново-подзолистых почвах / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, В.В. Гукалов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т.52, №12. – С. 46-51.

433. Савич В.И. К вопросу о взаимосвязи почв и поверхностных вод, как компонентов ландшафта / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, В.В. Гукалов // Природообустройство. – 2018. – №1. – С. 76-83.

434. Савич В.И. Гистерезис физико-химических свойств почв / В.И. Савич, В.В. Котелева, Н.М. Калина, Т.Ф. Ларазева, Р. Охеда // Известия ТСХА. – 1977. – вып.1. – С. 87-98.

435. Савич В.И. Определение окислительно-восстановительной емкости почв методом потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты / В.И. Савич, Н.Г. Улько, Н.Н Яковлева, К. Драман // Почвоведение. – 1979. – №14. – С. 157-170.

436. Савич В.И. Агрономическая оценка окислительно-восстановительного состояния почв / В.И. Савич, И.С. Кауричев, Л.Л. Шилов, Е.А. Романчик, Ю.Н. Никольский // Почвоведение. – 2004. – №6. – С. 702-712.

437. Савич В.И. Экспрессные методы оценки обеспеченности почв элементами питания и уровня загрязнения токсикантами / В.И. Савич, В.Г. Сычев, Л.Л. Шишов, А.Г. Замараев, П. Санчес, А.В. Аларкон. – М.: РГАУ-МСХА, ВНИИА, 2004. – 152 с.

438. Савич В.И. Агрономическая оценка отражательной способности системы почва-растение методом компьютерной диагностики / В.И. Савич, Р.Ф. Байбеков, Д.Н. Егоров, Хесам Моуса. – М.: МСХА, 2006. – 216 с.

439. Савич В.И. Мелиоративная и агрономическая оценка ОВ состояния почв / В.И. Савич, В.Г. Ларешин, Н.Н. Дубенок, И. М. Габбасова, Хесам Моуса. – М.: РУДН, 2006. – 482 с.

440. Савич В.И. Агрономическая оценка окислительно-восстановительного состояния и оглеения почв / В.И. Савич, Н.К. Сюняев, Б.Н. Батанов, Д.Н. Егоров. – М.: РГАУ-МСХА, 2008. – 270 с.

441. Савич В.И. Энергетическая оценка плодородия почв / В.И. Савич, В.Г. Сычев. – М.: ВНИИА, 2007. – 478 с.

442. Савич В.И. Интегральная оценка плодородия почв / В.И. Савич, Д.С. Булгаков, В.А. Раскатов. – М.: РГАУ-МСХА, 2010. – 347 с.

443. Савич В.И. Методы исследования почвенного раствора и газового режима почв / В.И. Савич. – М.: РГАУ-МСХА, 2010. – 200 с.

444. Савич В.И. Информационно-энергетическая оценка взаимодействия органических удобрений с почвой / В.И. Савич, В.А. Черников, В.А. Седых // Изв. ТСХА. – 2012. – №6. – С. 131-141.

445. Савич В.И. Агроэкологическая оценка состояния свинца в системе почва-растение / В.И. Савич, В.А. Седых, Д.Н. Никиточкин. – М.: ВНИИА, 2012. – 360 с.

446. Савич В.И., Физико-химическая оценка плодородия и эволюции почв / В.И. Савич. – М.: РГАУ-МСХА, ВНИИА, 2012. – 76 с.

447. Савич В.И. Физико-химические основы плодородия почв / В.И. Савич. – М.: РГАУ-МСХА, 2013. – 431 с.

448. Савич В.И. Развитие подзолообразования в почвах под влиянием растительных ассоциаций экологические проблемы природных и урбанизированных территорий / В.И. Савич, В.Д. Наумов, В.В. Гукалов, К.Е. Лось, А.А. Даниленко // Материалы IX Междунар. науч.-практич. конф. Составитель Т.В. Дымова. 2018. Издательство: ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный университет".- Астрахань.- 2018. - С. 92-98

449. Савич В.И. Влияние водных вытяжек и гуматов из сорных растений на развитие проростков / В.И. Савич, С.Л. Белопухов // В сборнике «Системы, методы, технологии». – 2013. – №2. – С. 162-167.

450. Савич В.И. Свойства, процессы, режимы мерзлотно-таежных почв / В.И, Савич, О.И. Худяков, В.А. Черников, В.В. Гукалов, Д.С. Скрябина. – М.: ВНИИА, РГАУ-МСХА, 2016. – 312 с.

451. Савич В.И. Баланс биофильных элементов в системе почва-растение / В.И. Савич, В.Г, Сычев, П.Н, Балабко, В.В. Гукалов // Вестник Башкирского ГАУ. – 2016. – №1(37). – С. 14-20.

452. Савич В.И. Уточнение обеспеченности почв биофильными элементами с учетом плотности заряда сорбционных мест ППК / В.И. Савич, Н.П. Чижикова, В.В. Гукалов // Плодородие. - 2017. - №3(96). - С. 32-34.

453. Савич В.И. Интегральная оценка окислительно-восстановительного состояния почв в структуре почвенного покрова / В.И. Савич, А.М. Поляков, А.В. Ермошина, В.В. Гукалов // В сборнике «Экология России на пути к инновациям» // АГУ. – Астрахань. – 2019. – С. 91-94.

454. Савич В.И. Свойства, процессы, режимы вещества, энергии, информации в почве / В.И. Савич, В.В. Гукалов, И.И. Тазин, Д.С. Аникина // Докл. ТСХА. – 2019. – С. 583-585.

455. Сарычев А. Н., Михальков Д. Е., Вдовенко А. В., Воробьева О. В. Агроэкологические условия возделывания озимой пшеницы под защитой лесных полос // Аграрный вестник Урала. 2021. № 01 (204). С. 11–20. DOI: 10.32417/1997-4868-2021-204-01-11-20.

456. Седых В.А. Почвенно-экологический мониторинг / В.А. Седых, В.И. Савич, П.Н. Балабко. – М.: ВНИИА, 2013. – 584 с.

457. Седых В.А. Агроэкологическая оценка почвообразовательных процессов / В.А, Седых, В.И. Савич. – М.: ВНИИА, 2014. – 400 с.

458. Седых В.А. Интегральная оценка бонитета почв сельскохозяйственных угодий / В.А. Седых, Р.Ф. Байбеков, К.В. Савич, Т.В. Доронина // Земледелие. – 2018. – №6.

459. Седых В.А. Экологическая оценка использования куриного помета на почвах таежно-лесной зоны : диссертация ... доктора биологических наук: 03.02.13, 03.02.08 / Седых Владимир Александрович; [Место защиты: Рос. гос. аграр. ун-т]. — Москва, 2013. — 386 с.

460. Седых В.А. Особенности использования птичьего помета при применении в агроценозах / В.А. Седых, Ж. Норовсурэн, А.В. Филиппова // Изв. Оренбургского ГАУ. – 2011. – №4(32). – С. 283-285.

461. Сергеева А.С. Анатомическое строение стебля кукурузы, выращенной с применением органоминерального комплекса / А.С. Сергеева // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2011. – Т.7, №4. – С. 56-58.

462. Сердобольский И.П. Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия глееобразования / И.П. Сердобольский // Труды Почв. ин-та им. В.В.Докучаева. – 1950. – Т. 31. – С. 157-182.

463. Сердобольский И.П. Методы определения pH и ОВП. Агрохимические методы исследования почв / И.П. Сердобольский. – М.:Наука, 1965.

464. Серегина И.И. Действие микроэлементов (селена, цинка и молибдена) на рост, развитие, продуктивность яровой пшеницы в разных условиях азотного питания и водообеспечения: Автореф. дис. канд. биол. наук: 06.01.04 / И.И. Серегина. – М.: ВНИИА, 2000. – 20 с.

465. Сидоренко О.Д. Проблемы эффективного использования отходов сельского хозяйства / О.Д. Сидоренко // Агрохимия – 2009. – №2. – С. 87-92.

466. Симачинский В.Н. Исследование миграции кальция и магния в дерново-подзолистой почве в зависимости от известкования и удобрения: Автореф. дисс. канд. сельскохозяйственных наук. – Киев, 1976. – 26 с.

467. Симакин А.И. Агрохимическая характеристика кубанских черноземов удобрения А.И. Симакин. – Краснодар, 1969. – 278 с.

468. Скрынникова И.Н. Почвенные растворы южной части лесной зоны и их роль в современных процессах почвообразования / И.Н. Скрынникова // В сборнике «Современные почвенные процессы в лесной зоне Европейской части СССР». – М.:АН СССР. – 1959. – С. 50-169.

469. Скрынникова И.Н. Почвенные ресурсы в окультуренных торфяных почвах / И.Н. Скрынникова. – Л.: 1961. – 231 с.

470. Скрипка Л.Ф. Изменение анатомической структуры растений при их выращивании с применением отходов быта и производства / Л.Ф. Скрипка // Экологический Вестник Сев. Кавказа. – 2012. – Т.8, № 2. – С. 50-54.

471. Скулачев В.П. Гипотеза о биологической функции N^+/K^+ градиента, как резервной форме энергии / В.П. Скулачев // Успехи современной биологии. – 1978. – Т. 86, вып. 3(6). – С. 358-379.

472. Славгородская Д.А. Влияние сложного органоминерального компоста на свойства чернозема обыкновенного и урожайность озимой пшеницы в Западном Предкавказье // Диссертация по ВАК РФ 03.02.13 почвоведение, кандидат сельскохозяйственных наук. – 2014. - 109 с.

473. Славгородская М.А. Влияние фосфогипса на развитие и продуктивность кукурузы / М.А. Славгородская // Экол. вестник Сев. Кавказа. - 2011. – Т.7, №3. – С. 79-80.

474. Славгородская Д.А. Влияние фосфогипса на агрофизические свойства почвы / Д.А. Славгородская // II Всеросс. науч. конф. «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства – Краснодар. – 2010. – С. 168-172.

475. Славгородская Д.А. Влияние органоминерального компоста на агрофизические свойства чернозема обыкновенного в посевах кукурузы / Д.А. Славгородкая // Экологический вестник Сев. Кавказа. – 2011. – Т.7, № 4. – С. 42–48.

476. Славгородская Д.А. Влияние органо-минерального компоста на физические и агрохимические свойства чернозема обыкновенного / Д.А. Славгородкая //Экол. вестник Сев. Кавказа. – 2012. – Т. 8, № 2. – С. 5-11.

477. Смагин А.В. Влияние органического веществ анна водоудерживающую способность почв / А.В. Смагин, Н.Б. Садовников, Т.В. Назарова, А.Б. Кирюшова, А.В. Машика, А.М. Еремина // Почвоведение. – 2004. – №3. – С. 1-10.

478. Смагин А.В. Современные проблемы черноземной зоны и возможные пути их решения / А.В. Смагин // Экол. вестник Сев. Кавказа. – 2011. –Т.7, №4. – С. 8-24.

479. Смагин А.В. Теория и практика конструирования почв / А.В. Смагин. – М.: МГУ, 2012. – 544 с.

480. Смелов С.П. Теоретические основы луговодства / С.П. Смелов. – М.: Колос, 1966. – 366 с.

481. Смирнов П.М. Вопросы агрохимии азота в исследованиях с ^{15}N / П.М. Смирнов. – М., 1977.

482. Смирнов А.П. О динамике углекислого газа в почвенном воздухе осушенного верхового болота / А.П. Смирнов // Рациональное использование лесных ресурсов Европейско-Уральской зоны. – Л.. – 1983. – С. 131-136.

483. Соколова Т.А. Химические основы мелиорации кислых почв / Т.А, Соколова. – М.: МГУ, 1993. – 178 с.

484. Соколова Т.А. Взаимодействие лесных суглинистых почв с модельными кислыми осадками и кислотно-основная буферность подзолистых почв / Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта, С.Е. Иванова. – М., МГУ, 2001. – 208 с.

485. Сорокина О.А. Оценка акваринов и традиционных комплексных удобрений при внутрипочвенном внесении под горох / О.А. Сорокина, А.А, Труфанова // Агрохимический вестник. – 2013. – №3. – С. 34-37.

486. Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов / Г. Спозито. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – 239 с.

487. Стапулис Ю.С. Влияние извести на агрохимические свойства и оптимальную реакцию (pH) почв западной зоны Литвы при возделывании ячменя, клевера красного и яровой пшеницы: Автореф. дис. канд. наук / Ю.С. Стапулис. – Каунас, 1975. – 69 с.

488. Стебут И.А.Известкование почвы / И.А. Стебут. – М. – Т. 2. – 1951. – С. 7-118.

489. Степанова Л.П. Агроэкологическая оценка применения цеолитовых туфов и органических отходов в системе почва-растение : Автореф. дис. докт. сельскохозяйственных наук: 06.01.03 / Л.П. Степанова. – МСХА, 2001. – 34 с.

490. Стратанович М.В. Воздушный режим дерново-подзолистых почв в зависимости от гидротермических условий / М.В. Стратанович, Н.Н, Игнатьев / «Современные почвенные процессы». – М.: ТСХА. – 1974. – С. 15-23.

491. Стуканов М.Ю. Влияние регуляторов роста растений и микроудобрений на содержание биологически активных веществ в семенах подсолнечника / М.Ю. Стуканова, В.Н. Петриченко // Агрохимический вестник. – 2013. – №3. – С. 31-33.

492. Сыкало Н.Г. Кукуруза: урожай и качество / Н.Г. Сыкало. – Краснодар: Кн. изд-во, 1976. – 126 с.

493. Сычев В.Г. Биологическая активность почвы и урожайность яровой пшеницы при использовании органических и минеральных удобрений / В.Г. Сычев, Г.Е. Мерзлая, С.П. Волошин // Плодородие. – 2016. – №6. – С. 2-4.

494. Сычев В.Г. Динамика баланса питательных веществ / В.Г. Сычев // Агрохимический вестник. – 2000. – №3. – С. 33-36.

495. Сычев В.Г. Почвенно-агрохимические ресурсы повышения продуктивности земледелия в Приволжском регионе / В.Г. Сычев, Р.А. Афанасьев // Плодородие. – 2017. – №4. – С. 2-6.

496. Сычев В.Г. Современные проблемы и перспективы химической мелиорации кислых почв / В.Г. Сычев // Плодородие. – 2019. – №1. – С. 3-7.

497. Тамбиев А.Х. Реакционная способность экзаметаболитов растений / А.Х. Тамбиев. – М.: МГУ, 1984. – 72 с.

498. Таразанова Т.В. Действие биостимуляторов на формирование урожая и качество картофеля / Т.В. Таразанова, Н.Н. Игнатьев //Агрохимический вестник. – 2013. – №3. – С. 24-27.

499. Тарарина А.Ф., Органическое вещество почвы и развитие окислительно-восстановительных процессов: Автореф. дис. канд. наук / А.Ф. Тарарина. – М.: МГУ, 1986. – 34 с.

500. Таргульян В.О. Почва, как биокосная природная система «реактор», «память» и регулятор биосферных взаимодействий / В.О. Таргульян, Т.А. Соколова // Почвоведение. – 1996. – №1. – С. 34-47.

501. Таргульян В.О. Память почв: формирование, носители, пространственно-временное разнообразие / В.О. Таргульян // В книге «Память почв». – М.: ЛКИ. – 2008. – С. 24-54.

502. Телевка М.С. Продуктивность и содержание разных форм азота в зерне яровой пшеницы в зависимости от условий водообеспечения при применении селена / М.С. Телевка, И.И. Серегина // Агрохимический вестник. – 2013. – №3. – С. 41-44.

503. Телевка М.С. Роль селена в формировании продуктивности яровой пшеницы в стрессовых условиях: Автореф. дис. канд. биол. наук: 06.01.04 / М.С. Телевка. – М.: РГАУ-МСХА, 2013. – 22 с.

504. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Воробьевой Л.А.. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.

505. Тильба А.П. Растительность Краснодарского края / А.П. Тильба. – Краснодар: КубГУ, 1981. – 84 с.

506. Титова В.И. Обоснование использования отходов в качестве вторичного минерального ресурса сельскохозяйственного производства / В.И. Титова, М.В. Дабахов, Е.В. Дабахова. – Н.Новгород: ВВАГС, 2009. – 175 с.

507. Товančев И.В. Окупаемость фосфорных удобрений при выращивании ярового ячменя на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве с различной окультуренностью / И.В, Товančев // Плодородие. – 2017. – №2. – С. 18-19.

508. Толпешта И.И. Пространственное варьирование и оценка аддитивности показателей кислотно-основного состояния палево-подзолистых почв Центрально-лесного заповедника / И.И. Толпешта, М. Леман // Вестник МГУ, сер. «Почвоведение». – 2000. – №3. – С. 12-19.

509. Толпешта И.И. Подвижные соединения алюминия в почвах ненарушенных экосистем южной тайги: Автореф. дис. докт. биол. наук: 03.02.13/ И.И. Толпешина. – М.: МГУ, 2010. – 50 с.

510. Толстоконева Е.Н. Кислотно-основные регулирующие свойства почв юга Дальнего Востока: Автореф. дис. канд. наук/ Е.Н, Толстоконева. – Владивосток, 1995. – 18 с.

511. Тотев Т. Метод за определяне буферността на почви против вредно вкисляване / Т. Тотев, К. Трендафилов // Почвознание и агрохимия. – София. – 1989. – Т. XXIV, №6. – С. 16-22.

512. Трунов Ю.В. Концепция научных исследований – садоводство будущего / Ю.В. Трунов, А.А. Завражнов, И.М. Куликов, А.И. Завражнов // Плодородие. – 2019. – №1. – С. 51-55.

513. Туев Н.А. Микробиологические процессы гумусообразования / Н.А. Туев. – М.: Агропромиздат, 1989. – 239 с.

514. Тюменцев Н.Ф. О корреляции между бонитетом почв и урожаем Н.Ф. Тюменцев // Проблемы экологии. – 1971. – Т. 2. – С. 92-94.

515. Тюрин И.В. Органическое вещество и его роль в почвообразовании и плодородии / И.В. Тюрин. – М.-Л., 1937. – 287 с.

516. Фам Вьет Хоа Кислые сульфатные почвы рисовых полей Вьетнама и способы их мелиорации: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук: 06.01.03 / Вьет Хоа Фам. – М.: ТСХА, 1994. – 15 с.

517. Федотов Г.Н. Гумус, как основа коллоидной составляющей почв / Г.Н. Федотов, Г.В. Добровольский // Докл. РАН. – 2007. – Т. 415. – С. 1-5.

518. Фиалков Ю.А. Необычные свойства обычных растворов / Ю.А. Фиалков. – М.: Педагогика, 1978. – С. 19-22.

519. Филеп Д. Формы кислотности и кислотно-основная буферность почв / Д.Филеп, М. Редли // Почвоведение. – 1989. – №12. – С. 48-59.

520. Фокин А.Д. О возможности применения уравнений внутренней диффузии для описания кинетики сорбционных процессов в почвах / А.Д. Фокин, Е.Д. Чистова // Почвоведение. – 1967. – №6. – С. 78-82.

521. Фокин А.Д. Главные составляющие гумусового баланса почв и их количественная оценка / А.Д. Фокин // В сборнике «Органическое вещество и плодородие почв». – М.:ТСХА. – 1983. – С. 3-15.

522. Фокин А.Д. Поступление в растения ^{137}Cs, ^{90}Sr с поверхности почвенных агрегатов и из внутрипедного пространства /А.Д. Фокин, С.П. Торшин, Ю.М. Бебнева // Почвоведение. – 2014. – №12. – С. 416-425.

523. Хабиров И.К. Устойчивость почвенных процессов / И.К. Хабиров, И.М. Габбасова, Ф.Х. Хазиев. – Уфа: АН Башкортостана, 2001. – 327 с.

524. Хан Д.В. Органо-минеральные соединения и структура почв / Д.В. Хан. – М.: Наука, 1969. – 142 с.

525. Хасанова Р.Ф. Агроэкологический анализ структурного состояния и оптимизация свойств черноземов Зауралья при фитомелиорации: Автореф. дис. док. биол.наук: 03.02.13 / Р.Ф. Хасанова. – Уфа, 2016. – 42 с.

526. Хегай Т.А. Кинетика необратимой сорбции меченой ^{14}C двуокиси углерода дерново-подзолистой почвой / Т.А. Хегай, В.В. Рачинский, А.С. Пельцер // Агрохимия. – 1979. – № 12. – С. 112-117.

527. Хоулт Дж. Определитель бактерий / Дж. Хоулт, Н. Кинг, П. Снит. – Берджи. – Т. 1, Т.2. – Мир, 1997. – 800 с.

528. Христева Л.А. К природе действия физиологически активных гумусовых веществ на растения в экстремальных условиях / Л.А. Христела / В сборнике «Гуминовые удобрения: теория и практика применения». – Киев. – 1986. – 15-30.

529. Хрюкин Н.Н. Динамика разложения растительных остатков в черноземе типичном / Н.Н, Хрюкин, А.В. Дедов, М.А. Несмеянова // Агрохимический вестник. – 2018. – №1. – С. 2-4.

530. Хуцишвили К.А. Влияние фосфогипса на содержание фтора в почвах / К.А. Хуцишвили, Т.В. Головкова // Химия в сельском хозяйстве. – 1987. – №2. – С. 47.

531. Цыганок С.И. Действие минеральных удобрений, извести и цеолитов на продуктивность и питательную ценность зеленой массы кукурузы и их энергетическая и экономическая эффективность на выщелоченном черноземе Среднего Поволжья / С.И. Цыганок // В сборнике «Вопросы известкования почв» // под ред. Шильникова И.А., Акановой Н.И.. – М.: Агроконсалт. – 2002. – С. 218-220.

532. Черепанова М.И. Состав и свойства карбонатных новообразований почв различных природных регионов СССР: Автореф. дис. канд. наук / М.И. Черепанова. – М.: ТСХА, 1959. – 17 с.

533. Черников В.А. Комплексная оценка гумусового состояния почв / В.А. Чернико // Изв. ТСХА. – 1987. – вып. 6. – С. 83-94.

534. Черноземы СССР (Украина). – М.: Колос, 1981. – 256 с.

535. Черноземы СССР. – Т. 1. – М.: Колос, 1974. – 560 с.

536. Чернов В.А. О природе почвенной кислотности / В.А. Чернов. – М.-Л., 1947.

537. Чиркова Т.В. Пути адаптации растений к гипоксии и аноксии / Т.В. Чиркова. – Л.: ЛГУ, 1988. – 244 с.

538. Чистова Е.Д. Исследование кинетики сорбции и прочности закрепления Ca и Sr почвы с применением радиоактивных индикаторов / Е.Д. Чистова // Докл. ТСХА. – 1967. – вып. 124. – С .351-356.

539. Чуб М.П. Оптимизация доз азотных и фосфорных удобрений на черноземных почвах Поволжья с различным содержанием фосфора / М.П. Чуб, В.В. Пронько, Т.М. Ярошенко, Д. Ю. Журавлев // Плодородие. – 2017. – №2. – С. 8-11.

540. Чуков С.Н. Особенности современных процессов трансформаций органического вещества и его экологический потенциал в антропогенно преобразованных почвах / С.Н. Чуков // В сборнике «Проблемы антропогенного почвообразования». – М. – 1997. – Т. 3. – С. 119-123.

541. Шамрикова Е.В. Кислотно-основная буферность подзолистых почв северо-востока Европейской части России : Автореф. дис. канд. биол. наук: 03.00.27 / Е.В. Шамрикова. – М.: МГУ, 2001. – 19 с.

542. Шамрикова Е.В. Идентификация буферных реакций при титровании водных суспензий целинных и пахотных подзолистых почв кислотой и основанием / Е.В. Шамрикова, Т.А. Соколова, И.В. Забоева // Почвоведение. – 2002. – №4. – С. 412-423.

543. Шаповалова Н.Н. Последствие 30-летнего применения минеральных удобрений на продуктивность чернозема обыкновенного Центрального

Предкавказья / Н.Н. Шаповалова, Е.И. Годунова // Плодородие. – 2019. – №1. – С. 11-14.

544. Шаповалова Н.Н. Питательный режим обыкновенного чернозема в последействии длительного применения фосфорных удобрений / Н.Н, Шаповалова, Е.П. Шустинова // Плодородие. – 2017. – №2. – С. 34-37.

545. Шатилов И.С. Продуктивность полевых культур и показатели плодородия почв при внесении разных норм органических удобрений / И.С. Шатилов, А.Ф. Шаров // Известия ТСХА. – 1992. – вып. 1. – С. 3-11.

546. Шатилов И.С. Энергомассобмен в звене полевого севооборота / И.С. Шатилов, А.Г. Замараев, В.И. Савич. – М.: Агроконсалт, 2004. – 368 с.

547. Шевченко А.А. Коллоидно-химические свойства основных типов почв России и факторы, их определяющие: Автореф. дис. канд. биол. наук: 03.02.13 / А.А. Шевченко. – М.: ТСХА, 2011. – 20 с.

~~548. Шеин Е.В. Курс физики почв / Е.В. Шеин. М.: МГУ, 2005. 432 с.~~

549. Шеин Е.В. Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов / Е.В. Шеин, Е.Ю. Милановский // Почвоведение. – 2003. – №1. – С. 53-61.

550. Шеуджен А.Х. Влияние минеральных удобрений на урожайность и качество зерна озимой пшеницы, возделываемой после подсолнечника / А.Х. Шеуджен, Л.И. Громова, Я.Е. Пастарнак // Плодородие. – 2015. – №1. – С. 4-7.

551. Шилова Е.И. О кислотно-щелочном равновесии подзолистых почв, его причинах и следствиях / Е.И. Шилова // Почвоведение. – 1976. - №2. – С. 28-37.

552. Шильников Н.А. Известкование почв / Н.А. Шильников, Л.А. Лебедева. – М.: Агропромиздат, 1987. – 171 с.

553. Шильников В.И. Прогноз изменения кислотности почв и содержания кальция и магния в земледелии Нечерноземья / В.И. Шильников, Н.И. Аканова, В.Н. Баринов // В сборнике «Вопросы известкования почв». – М.: Агроконсалт. – 2002. – С. 221-231.

554. Шильников В.И. Значение известкования и потребность в известковых удобрениях / В.И. Шильников, Н.И. Аканова, В.Н. Темников // Агрохимический вестник. – 2008. – №6. – С. 28-31.

555. Шильников И.А. Известкование как фактор урожайности и почвенного плодородия / И.А. Шильников, В.Г. Сычёв, Н.И. Аканова, Л.С. Федотова. – М.: ВНИИА, 2008. – 340 с.

556. Шильников И.А. Периодическое известкование - фактор стабилизации урожая в условиях засухи \ И.А. Шильников, Н.И. Аканова, Н.А. Зеленов, М.Г. Маренкова, Д.А. Швырков // Плодородие. – 2012. – №2. – С. 34-36.

557. Шильников И.А. Потери элементов питания растений в агробиогеохимическом круговороте веществ и способы их минимизации / И.А. Шильников, В.Г. Сычев, А.Х. Шеуджен. – М.: ВНИИА., 2012. – 351 с.

558. Шитикова Т.Е. Состав лизиметрических вод дерново-подзолистых почв / Т.Е. Шитикова // Почвоведение. – 1986. – №4. – С. 27-38.

559. Шифферс Е.В. Растительность Северо-Западного Кавказа и ее природные кормовые угодья / Е.В. Шифферс. – М.: АН СССР, 1953. – 400 с.

560. Шишов Л.Л. Теоретические основы и пути регулирования плодородия почв / Л.Л. Шишов, Д.Н. Дурманов, И.И. Карманов. – М.: Агропромиздат, 1991. – 304 с.

561. Шмырева Н.Я. Потоки и баланс азота удобрений и азота почвы в условиях севооборотов на эродированной дерново-подзолистой почве (исследование с ^{15}N) / Н.Я. Шмырева, А.А. Завалин, О.А. Соколов // Плодородие. – 2019. – №1. – С. 47-50.

562. Шпаар Д. Кукуруза / Д. Шпар, В. Шлапунов, В. Щербаков, К. Ястер // под ред. Щербакова В.А.. – Минск. – Белорусская наука, 1998. – 200 с.

563. Штомпель Ю.Р. Почвенно-экологический мониторинг в земледелии Краснодарского края / Ю.Р. Штомпель, Н.С. Котляров, З.С. Марченко, Н.Г. Малюга, М. Ю. Ежов // Сб. научных трудов. – Краснодар: КубГАУ. – 1999. – С. 11-23.

564. Югов А.В. Влияние агроприемов возделывания полевых культур на агрофизические свойства черноземов Кубани / А.В. Югов, А.В. Сисо // Труды КубГАУ. – 2008. – №3(12).

565. Ягодин Б.А., Агрохимия / Б.А. Ягодин. – М., Колос, 1989. – 655 с.

566. Яковлева И.Е. Смесь фосфогипса с пылевидной известковой мукой – мелиорант для кислых и солонцеватых почв // И.Е. Яковлева, В.И. Дегальцева // Химизация сельского хозяйства. – 1983. – Т.21. – №5. – С. 27-32.

567. Яковлева Н.Н. Окислительно-восстановительная емкость дерново-подзолистых, черноземных и торфяных почв разной степени увлажнения: Автореф. дис. канд. сельскохозяйственных наук / Н.Н. Яковлева. – М.: ТСХА, 1982. – 16 с.

568. Яшин И.М. Водорастворимые органические вещества почв таежной зоны и их экологические функции: Автореф. дис. докт. биол. наук: 03.00.27 / И.М. Яшин. – М.: ТСХА, 1993. – 29 с.

569. Яшин И.М., Шишов Л.Л., Раскатов В.А.Водная миграция химических элементов в почвенном покрове, Изв. ТСХА, 2014, вып. 4, с. 19-37.

570. Adams F. Soil Acidity and Liming Agronomy Monographs / F. Adams # 12. – 2nd. Ed Madison: ASA Inc. Publishers, 1984. – 211 p.

571. Beliuchenko I.S. Tillers and yield formation of some perennial pani-coiries and eragrostoides / I.S. Beliuchenko // Beitrage trop. Landwirtsch. Veterinarmed. – 1983. – v. 21, № 3. – P. 311–320.

572. Beliuchenko I.S. The tillering process and its evolution in Graminaceae Family, Summ. Papers Intern. / Beliuchenko I.S. // Conf. «Intensive pasture management-economic animal production», Debrecen. – 1983. – P. 16–17.

573. Bergelin A. The acud-base properties of high and low molecucar weight organic acids in soil solutions of podzolic soils / Bergelin A. van Hees P.A.W., Wahlberg O., Lundstrom U.S. // Geoderma. – 2000. – v. 94. – P. 223-235.

574. Boyd S.A. Fared spectra of sewage sludge fractions: evidence for an amide metal binding site / Boyd S.A., Sommers L.E., Nelson D.W. l. // Soil Sci. Am. Soc. J.. – 1979. - № 5 – P. 23-28.

575. Bridges E.M. Soil gaseous emissions and global climate change / Bridges E.M., Batjes N.H. // Geography. – 1996. – v. 81(2). – P.155-169.

576. Dexter A.R. Soil physical quality: Part I. Theory, effects of soil texture, density, and organic matter, and effects on root growth / Dexter A.R. // Geoderma. – 2004. – v. 120. –P. 201-214.

577. Dikinya O. Chicken manure-enhanced soil fertility and productivity: Effects of application rates / Dikinya O., Mufwanzala N. // Journal of Soil Science and Enviroment Management. – 2010. – v. 1(3). – P.46-54.

578. Dorea C.C. Effect of aluminum on microbial respiration water / Dorea C.C., Clarka B.A. // Air Soil Pollution. – 2008. – v.89. – P.353-358.

579. Fakour H. Experimental determination and modeling of arsenic complexation with humic and fulvic acids / Fakour H. // J. of Hazardous Materials. – 2014. – v.27. – P. 569-578.

580. Follett R.F. Soil fertility and organic matter as critical components of production systems / Follett R.F., Stewart J.W. – Madison, 1987. – 166 p.

581. Garcia A.C. Vermicompost humus acids as an ecological pathway to protect rice plant against oxidative stress / Garcia A.C., Santos L.A., Izquierdo F.G., Sperandioa M.V.L., Castro R.N., Berbara R.L.L. // Ecol. Eng. – 2012. – v.47. – P. 203-208.

582. Havlin J. L. Soil fertility and fertilizers: an introduction of nutrient management (7th edition). / Havlin J. L., Tisdale S., Nelson W., Beaton J. D. – Prentice Hall, 2004. – 528 p.

583. Kaviraj V.D. Homoeopathy for farm and garden / Kaviraj V.D. // Mark Moodie Publication. – UK, 2006. – 408 p.

584. Korschens M. Soil organic matter and sustainable land use / Korschens M. // Adv. In Geoecology. – 1998. - № 31. – P. 423-430.

585. Laegreid M. Agriculture, fertilizers and the environment / Laegreid M., Bockman O.C., Karstand O. – New York: CABI publishing, 1999. – 244 p.

586. Li Y.X. The maturity indexes and standards of organic solid waste composting / Li Y.X., Wang M.J. // Environmental science. – 1999. - №2 – P. 98-102.

587. Li C.Q. The character changes and maturity of sewage sludge aerobic composting with various bulking agents / Li C.Q., Wei Y.S. // Environmental science. – 2001. – № 3. – P. 60-65.

588. Maas E.V. Calcium uptake by excised naire roots and in teractions with alkali cations / Maas E.V. // Plant Physiol. – 1969 – № 44. – P. 985-989.

589. Pagel H. Horst Mutscher Pflanzennahrstoffe in tropical Boden ihre Bestimmung und Bewertung / Pagel H. – Berlin, 1982. – 275 p.

590. Pratt P.E. Effect pH on sodium-calcium exchange equilibria in soils / Pratt P.E., Whitink W.D., Grover B.I. // Soil Sci. Soc. Am. Proc.. – 1962. – v. 26. – P. 227-230.

591. Qi B.C. Effect of ultrasonication on the humic acids extracted from lignocellulose substrate decomposed by anaerobic digestion / Qi B.C., Aldrich C., Lorenzen L. // Chemical Engineering Journal. – 2004. – v. 98. – P. 153-163.

592. Rao S.C. Urea Placement and Nitrification Inhibitors by No-Till Winter Wheat, Popham / Rao S.C., Thomas W.Urea // Crop Soil. – 1999. - № 39 – P. 1115-1119.

593. Savich V.I. Assessment of optimum soil features and plant food compounds deficiency using the methods based in feedback principles / Savich V.I., Borisov D.A., Gukalov V.V. // International Agricultural J.. – 2018. - № 2 – P. 30-42.

594. Schnitzer M. Organo-metallic interactions in soil / Schnitzer M., Skinner S.J.M. // Soil Sci., 1967. – v. 103, №4 – P. 247-251.

595. Sims J.T. The influence of organic wastes and inorganic nitrogen sources on soil nitrogen, yield, and elemental composition of com / Sims J.T,, Boswell F.C.. – J. Environ. Qual., 1980. – v. 9. – P. 512-518.

596. Veldkamp W.J. Fertilite des sols du Mali-Sod office de Niger interpretation des donnees analitiques des sols et plantes / Veldkamp W.J // Inst. Royal des Tropiques Amsterdam, Paus, Bas, 1991. – 149 p.

597. Wesseling J.G. Soil physical data and modeling moisture flow / Wesseling J.G. Alterra: Wageningen UR, 2009. – 178 p.

598. Wu Y. Cation exchange capacity and proton binding properties of pea roots / Wu Y., Hendershot W.H. // Water, Air, Soil Pollution. – 2009. - № 200. – P. 353-369.

599. Yagasaki Y. The role of soil organic matter and short range ordered aluminosilicates in controlling the activity of aluminum in soil solutions of volcanic ash soils / Yagasaki Y., Mulder J., Okazaki M. – Geoderma. – 2006. - № 137. – P. 40-57.

600. Yang L. Использование осадков сточных вод и их влияние на тяжелые металлы / C.L. Henry, D.S. Xue, L. Yang. – Agro-environmental protection (China). – 1997. – № 16(5). – P. 227-231.

601. Zhang Z.Q. Влияние компостирования осадков сточных вод на поведение тяжелых металлов / X.B. Tang, Z.Q. Zhang // Agro-environmental protection (China). – 1996. – №14(4). – P.188-190.