

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ЗМІН ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ЧОРНОЗЕМНОГО ҐРУНТУ ЗА ТРИВАЛОГО ВПЛИВУ ВНЕСЕНИХ ДОБРИВ

В.М. Світовий, кандидат сільськогосподарських наук
Уманський національний університет садівництва

Встановлено зміни вмісту хімічних елементів, мінералогічного складу і органічної компоненти орґано-мінеральних колоїдів та їх адсорбційних властивостей за тривалого внесення високих доз добрив.

Вступ. Оцінюючи зміни в ґрунтових орґано-мінеральних колоїдних системах, зазвичай користуються різноманітними методами дослідження. Перевага методу ІЧ-спектроскопії полягає в можливості досліджувати ґрунтові зразки без копінткої підготовки проб. Разом з тим важким завданням є інтерпретація ІЧ-спектрів ґрунту, оскільки отримані смуги часто складні й широкі, обумовлені накладанням коливань [1, 2].

Одним із сучасних спектроскопічних методів дослідження речовини з метою отримання даних про її елементний склад є рентґено-флуоресцентна спектрометрія [3]. Після широкомасштабних досліджень, проведених цим методом, у прибалтійських країнах побудовано локальні та регіональні карти валового вмісту елементів у ґрунтах [4].

Під час оцінки фізико-хімічних властивостей ґрунтових колоїдів визначають обмінну кислотність, суму увібраних основ, гідролітичну кислотність та загальну ємність вбирання. Ці показники

відображають адсорбційні властивості ґрунтових орґано-мінеральних колоїдів та якісний склад адсорбованих катіонів і, зазвичай, зазнають істотних змін через тривале внесення добрив [5, 6].

Орґанічна речовина ґрунту являє собою складний комплекс речовин, що по-різному зв'язані з мінеральною частиною ґрунту і значно впливають на адсорбційні процеси, структуру ґрунту, його вологоємність, повітро- і водопроникність, тепловий режим. Під час сільськогосподарського використання ґрунту характеристики його орґанічної речовини змінюються, здебільшого досить консервативно. Тому достовірно оцінити, як змінюється вміст і якість орґанічної речовини при застосуванні добрив і без них, можливо лише в тривалих стаціонарних дослідках.

Метою цієї роботи є визначення змін хімічних та фізико-хімічних властивостей ґрунтових дисперсних систем у ґрунтах, де довгий час вносили значні норми мінеральних та орґанічних добрив. Такі дослідження мають особливу цінність для

виявлення та прогнозування хімічних та фізико-хімічних змін органо-мінеральних колоїдних систем чорноземних ґрунтів за інтенсивного ведення сільськогосподарського виробництва.

Методика досліджень. Ґрунтові зразки відбирались на тих дослідних ділянках Уманського національного університету садівництва, де понад 40 років вносились мінеральні та органічні добрива в значних дозах. Схема досліду включала: варіант "А" – внесення лише мінеральних добрив у нормі по 135 кг N, P₂O₅ і K₂O на га сівозмінної площі; варіант "В" – добрива взагалі не вносились; варіант "С" – внесення мінеральних добрив та гною в нормі по 13,5 т гною + N – 67 кг, P₂O₅ – 101 кг і K₂O – 54 кг/га сівозмінної площі. З ґрунтових зразків методом відмучування відбиралась муліста фракція [7], яка досліджувалась на ІЧ-спектрометрі "ALPHA" виробництва фірми "Bruker" та рентгенофлуоресцентним методом на приладі "Expert" НВП "ІНАМ". Вуглець органічної речовини ґрунту загальний та із розподілом на C_{тк} і C_{фк}, гідролітичну кислотність і насиченість ґрунту основами визначали за класичними загальноприйнятими методами [8, 9, 10].

Результати та їх обговорення. Отриманий ІЧ-спектр досліджуваних зразків (рис. 1) за загальним виглядом близький до отриманих іншими дослідниками на ґрунтах, що містять глинисті мінерали, зокрема монтморилонітової групи [11]. При цьому зазначають, що у ґрунті переважають спектри неорганічних компонентів. Оскільки органічної речовини в ґрунті лише 3–5%, вона мало впливає на загальну спектральну криву. Широка інтенсивна смуга на відрізку 3300–3600 см⁻¹ здебільшого зумовлена валентними коливаннями груп ОН, пов'язаних переважно міжмолекулярними водневими зв'язками. Під час ідентифікації мінерального складу ґрунту подібна широка смуга 2800–3700 см⁻¹ з максимумом при 3400 см⁻¹ спостерігається для монтморилонітових мінералів, при цьому присутній максимум при 1630–1635 см⁻¹. При вивченні бензоїдно-монтморилонітових комплексів зазвичай органічний компонент спричиняє коливання 2400–2700 см⁻¹. Коливання в межах 3300–3200 см⁻¹ викликають групи NH, а 2920 і 2850 см⁻¹ – симетричні та асиметричні групи метилену; 875, 1425 см⁻¹ – карбонати; 1720–1740 см⁻¹ – С=О-групи

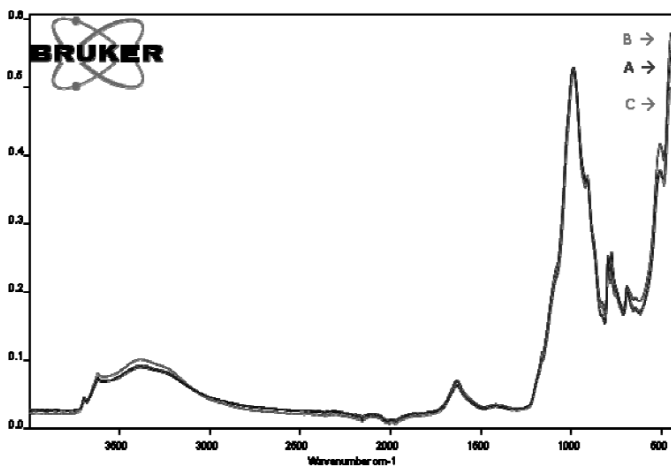


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків ґрунту (А – вплив мінеральних добрив, В – без впливу добрив, С – вплив гною та мінеральних добрив)



альдегідів, кетонів, карбонових кислот, ефірів; 1640 см^{-1} – C=O-групи амідів, карбоксилатів, ароматичних кілець алкенів; 1384 см^{-1} – N-O-групи нітратів; $1515\text{--}1505\text{ см}^{-1}$ ароматичний скелет лігніну; $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ – полісахариди [1, 2, 11–13]. $1080\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ – широка смуга мінеральної компоненти силікатів та неорганічних фосфатів, яку слід інтерпретувати як суперпозицію смуг поглинання аніонів. При цьому кварц зумовлює максимуми при 1080 та 510 см^{-1} . Деякі дослідники відносять дуплет з максимумами 775 і 795 см^{-1} та максимум 455 см^{-1} до кварцу, а 435 та 405 см^{-1} – до альбіту [12]; 449 см^{-1} – до фіннеманіту та лейгіту; 428 та 526 см^{-1} – до диксеніту [14, 15].

Шляхом порівняння отриманих спектрів з літературними даними в досліджуваних зразках ґрунтів можна ідентифікувати наявність у ґрунті глинистих мінералів. Зокрема, монтморилонітів – широка смуга $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ з максимумом на 3400 см^{-1} та максимум 1635 см^{-1} (пов'язаних з OH-групами молекул води, присутніми в міжпластових областях монтморилоніту) [12, 16, 17]. Ідентифіковано каолініт за максимумами 3695 , 3620 та 908 см^{-1} [19]. Присутні карбонати – 1425 см^{-1} . Кварц визначено за триплетом 795 , 775 (Si–O симетричних валентних коливань) і 695 см^{-1} [12, 18]. До кварцу ще відносять частоту 455 см^{-1} (Si–O асиметричні коливання) [19].

Однозначно ідентифікувати максимуми при $505\text{--}514$, $445\text{--}455$ і $405\text{--}415\text{ см}^{-1}$ складно, хоча близькі за частотами коливання мають польові шпати – 410 і 646 см^{-1} та альбіт – 410 і 990 см^{-1} [18], а на спектрах чистого каолініту та гіпсіту містяться максимуми частот близьких до $445\text{--}455$ і $405\text{--}415\text{ см}^{-1}$ [20].

Органічний вуглець зазвичай ідентифікують за смугами поглинання $2850\text{--}2855$ та $2925\text{--}2930\text{ см}^{-1}$ [18, 21], однак у нашому випадку нема різко виражених

максимумів у цих межах. Очевидно вміст органічного вуглецю досить незначний і не зчинить істотного впливу на абсорбцію ґрунтом ІЧ-променів.

Під час порівняння спектрів різних зразків відзначено загальну подібність графіків, за винятком деяких відмінностей за максимумами $445\text{--}455$ і $405\text{--}417\text{ см}^{-1}$. Можливо це свідчить про трансформацію глинистих мінералів за тривалої дії хімічних елементів. Однак не варто виключати і впливу спрощеної підготовки проб для даного приладу. Остаточ-но визначитись з ідентифікацією виявлених відмінностей можливо лише під час проведення подальших досліджень.

Рентгенофлуорисцентним методом було проаналізовано валовий вміст хімічних елементів у досліджуваних зразках. Встановлено наявність змін у валовому вмісті елементів, однак в основному ці відмінності неістотно перевищували інтервали достовірності (табл. 1). Різниця спостерігалась за вмістом Al, Si, Ca, Fe. Ці елементи не вносяться з добривами, за винятком кальцію, тому ймовірною причиною таких змін є процеси вилуговування, пов'язані з підвищенням кислотності ґрунту за тривалого внесення добрив. Факт впливу внесення добрив на валовий вміст хімічних елементів у ґрунті відзначають також інші науковці [22, 23]. Разом з тим, зміни вмісту Zn, Rb, Y у досліджуваних зразках важко пояснити, тому потрібні подальші дослідження в цьому напрямку.

Встановлено, що тривалий вплив мінеральних добрив сприяє зменшенню ємності вбирання ґрунтових колоїдів, при цьому зростає обмінна та гідролітична кислотність і зменшується кількість увібраних основ (табл.2). При застосуванні гною разом з мінеральними добривами зміни менш виявлені, однак такі тенденції зберігаються. Отримані нами дані збігаються з літературними [5, 6].

Таблиця 1. Результати визначення валового вмісту хімічних елементів у ґрунті рентгенофлуоресцентним методом, % до маси ґрунту

Елемент		А	В	Інтервал достовірності, +/-
порядковий номер	символ			
13	Al	9,641	11,865	0,619
14	Si	31,374	28,014	1,362
16	S	0,048	0,057	0,008
19	K	3,010	3,142	0,152
20	Ca	0,924	1,235	0,060
22	Ti	0,552	0,568	0,031
23	V	0,026	0,018	0,007
24	Cr	0,013	0,014	0,003
25	Mn	0,064	0,073	0,073
26	Fe	5,908	7,539	0,366
28	Ni	0,005	0,007	0,001
29	Cu	0,004	0,006	0,001
30	Zn	0,014	0,021	0,001
31	Ga	0,003	0,003	0,001
37	Rb	0,019	0,024	0,001
38	Sr	0,011	0,012	0,001
39	Y	0,005	0,007	0,001
40	Zr	0,018	0,017	0,001
41	Nb	0,003	0,002	0,001

Також було екстраговано органічну речовину гумусових кислот та досліджено її властивості. Перед закладанням досліду валовий вміст вуглецю органічної речовини в шарі 0–20 см становив 1,90–1,92% від маси ґрунту. Тривале вирощування культур польової сівозміни без застосування добрив зумовило зниження вмісту вуглецю органічної речовини в ґрунті до 1,86% (табл. 3) і ця різниця не є достовірною. Застосування добрив збільшує вказаний показник – більшим нормам як органічних, так і мінеральних добрив відповідає вищий вміст вуглецю. Органічна речовина, що екстрагується 0,1н NaOH без де-

кальцинації, за твердженням [9], ймовірно зв'язана з рухомими півтора-оксидами. В дослідженнях [24] показано, що на кількісні показники зазначеної фракції органічної речовини значно впливає кислотність ґрунту і це підтверджується результатами наших досліджень – застосування добрив сприяє збільшенню вмісту в ґрунті даної фракції органічної речовини, причому за внесення мінеральних добрив, де кислотність найбільша, формується найбільший її вміст. Подібні тенденції зберігаються і для органічної речовини, що екстрагується пірофосфатною витяжкою. При цьому кількість органічної речовини,

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості ґрунтових колоїдів за тривалого внесення добрив

Показник	В	А	С	НІР ₀₅
Насиченість на основи, %	90,5	81,0	88,5	
Ємність вбирання, смоль/кг	34,7	30,0	32,2	
Насиченість основами, смоль/кг	31,4	24,3	28,5	5,0
Гідролітична кислотність, смоль/кг	3,32	5,68	3,75	1,44
Обмінна кислотність, рН	5,3	4,5	5,3	0,3



Таблиця 3. Властивості гумусових речовин за тривалого хімічного впливу добрив

Вміст органічного вуглецю, С % до маси ґрунту		В	А	С	НІР ₀₅
загальний		1,865	2,066	2,086	0,072
що екстрагується 0,1n NaOH без декальцинації		0,234	0,353	0,290	0,054
що екстрагується пірофосфатним розчином:	$C_{\text{заг}}$	0,844	1,044	0,905	0,075
	$C_{\text{гк}}$	0,473	0,581	0,544	0,107
	$C_{\text{фк}}$	0,371	0,463	0,361	
	$C_{\text{гк}}/C_{\text{фк}}$	1,27	1,25	1,51	
залишку, що не екстрагується пірофосфатним розчином		0,968	0,948	1,107	

що коагулює в кислому середовищі (гумінові кислоти), залишається практично однаковою, незалежно від хімічного навантаження на ґрунт, але збільшуються фракції органічних речовин, розчинних як в лужному, так і в кислому середовищі (фульвокислоти), у зразках ґрунту з ділянок, де застосовувалися лише мінеральні добрива. Кількість органічної речовини, що не екстрагується пірофосфатною витяжкою, за внесення лише мінеральних добрив дещо зменшується в порівнянні з контролем, а разом органічних і мінеральних — збільшується. Таким чином, у зразках ґрунту, відібраних з ділянок, де вносились добрива, наявними є зміни вмісту органічних речовин

як загального, так і фракцій, що екстрагуються різними розчинниками. На нашу думку, основним чинником такого впливу є зміна кислотності ґрунту через тривале застосування добрив.

Висновок

Під впливом тривалого внесення високих доз мінеральних та органічних добрив відбуваються зміни загального валового вмісту хімічних елементів, мінералогічного складу та органічної компоненти органо-мінеральних колоїдів і їх адсорбційних властивостей. Одним з основних чинників таких змін є, очевидно, підвищення кислотності ґрунту внаслідок тривалого внесення високих норм добрив.

Література

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. — М.: Изд-во МГУ, 1990. — 325 с.
2. Katharina B—hm. Compost quality determination using infrared spectroscopy and multivariate data analysis: dissertation Dipl.-ing. — Wien, 2009. — 104 p.
3. Черноуков Н.Г., Рипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. — Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. — 57 с.
4. Baltic soils survey: total concentrations of major and selected trace elements in arable soils from 10 countries around the Baltic Sea / Reimann C. [and other] // Sci. Tot. Envir. — 2000. — № 257. — P. 155—170.
5. Хабирова А.И., Благовешенская Э.К. Создание бездефицитного гумусового баланса в почве // Сельское хозяйство за рубежом. — 1981. — №11. — С. 2—7.
6. Влияние удобрений на урожайность культур, баланс элементов питания и плодородия почв в Лесостепи Украины / Л.А. Бранштейн и др. // Агрохимия. — 1997. — №7. — С. 12—19.
7. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие / Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толлешта. — Тула: Гриф и К, 2005. — С. 107—112.
8. Никитин Б.А. Метод определения гумуса почвы // Агрохимия. — 1999. — №5. — С. 91—93.
9. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса: Учебное пособие. — М.: Изд-во

- Моск. ун-та, 1981. — 272 с.
- Александрова Л.Н., Найденова О.А. Лабораторно-практические занятия по почвоведению: 4-е изд. перераб. и доп. — Л.: Агропромиздат, 1986. — 195 с.
 - The forensic analysis of soil organic by FTIR/R.J. Cox PhD [and other] // *Forensic Science International*. — 2000. — № 108. — P. 107–116.
 - Estimation of the firing temperature of archaeological pottery excavated from Thiruverkadu, Tamilnadu, India by FT-IR spectroscopy / R. Ravisankar [and other] // *Scholars Research Library Archives of Physics Research*. — 2011. — № 2 (4). — P. 108–114.
 - Near infrared spectroscopy of benzoic acid adsorbed on montmorillonite / Frost, Ray L. [and other] // *Spectroscopy Letters*. — 2010. — № 43(4). — P. 266–274.
 - Raman spectroscopic study of the mineral finnanite $Pb_5(As_3+O_3)_3Cl$ / Frost, Ray L. [and other] // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2010. — № 41(3). — P. 329–333.
 - Raman spectroscopic study of the arsenite minerals leiteite $ZnAs_2O_4$, reinerite $Zn_3(AsO_3)_2$ and caversite $Ca_5(Ti, Fe, Mn)_7(AsO_3)_{12} \cdot 4H_2O$ / Frost, Ray L. [and other] // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2010. — № 41(3). — P. 325–328.
 - Clarence Karr. *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*. — New York: Academic Press, 1975. — 375 p.
 - Attenuated total reflection as an in situ infrared spectroscopic method for mineral identification / T. D. Glotch [and other] // 38th Lunar and Planetary Science Conference, (Lunar and Planetary Science XXXVIII), held March 12–16, 2007 in Texas. — League City: LPI Contribution, 2007. — № 1338. — P. 1731
 - FTIR Spectroscopic Studies on Coastal Sediment Samples from Cuddalore District, Tamilnadu, India / S. Sivakumar [and other] // *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. — 2012. — № 1. — P. 40–46.
 - Determination of firing temperature of some ancient potteries of Tamil Nadu, India by FT-IR Spectroscopic technique / R. Ravisankar [and other] // *Indian Journal of Science and Technology*. — 2010. — № 9 (3). — P. 1016–1019.
 - Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments / Jacques Bertaux [and other] // *Journal of Sedimentary Research*. — 1998. — № 3 (68). — P. 440–447.
 - Characterization and biodegradation of soil humic acids and preliminary identification of decolorizing actinomycetes at Mitidjaplain soils (Algeria) / A. Badis I [and other] // *African Journal of Microbiology Research*. — 2009. — № 3(13). — P. 997–1007.
 - Айсужева Т.С. Недеструктивный рентгенофлуоресцентный анализ почв: Автореф. дис... канд. хим. наук. — Иркутск, 2002. — 19 с.
 - Изучение поведения тяжелых металлов в почвах и взаимодействия с гумусовыми кислотами / У.В. Ондар и др. // Матер. междунар. научн. конф. "Современные проблемы почвоведения в Сибири". — Томск, 2000. — С. 384–387.
 - Зміна показників родючості чорнозему опідзоленого під впливом сівозміни та добрив / І.С. Шкаредний та ін. // *Вісник аграрної науки*. — 1998. — № 12.

АННОТАЦІЯ

Світовий В.М. *Исследование химических и физико-химических изменений органо-минеральных дисперсных систем черноземных почв при длительном воздействии вносимых удобрений // Биоресурсы и природопользование. — 2013. — 5, № 3–4. — С. 69–74.*

Показаны изменения в содержании химических элементов, минералогическом составе и органической компоненте органо-минеральных коллоидов и их адсорбционных свойствах при длительном внесении высоких доз удобрений.

SUMMARY

V. Svitovyi. *Research of chemical and physicochemical changes of dispersible systems of black soil at long influence of applying fertilizers // Biological Resources and Nature Management. — 2013. — 5, № 3–4. — P. 69–74.*

Application of infrared spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy as well as of chemical methods allowed the study of changes total concentrations of major selected elements, mineral composition and organic components organic-mineral colloids are shown.