

ВЛИЯНИЕ ПОЧВЫ НА АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ
СМЕШАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

А.К. Podshivalova

THE INFLUENCE OF THE SOIL ON THE ACTIVITY OF THE COMPONENTS OF MIXED MINERAL
FERTILIZERS

Подшивалова А.К. – канд. хим. наук, доц. каф. неорганической, органической и биологической химии Иркутского государственного аграрного университета им. А.А. Ежевского, Иркутская обл., Иркутский р-н, пос. Молодежный.
E-mail: chem.acad.38@yandex.ru

Podshivalova A.K. – Cand. Chem. Sci., Assoc. Prof., Chair of Inorganic, Organic and Biological Chemistry, Irkutsk State Agrarian University named after A.A. Ezhevsky, Irkutsk Region, Irkutsk District, S. Molodyozhny.
E-mail: chem .acad.38@yandex.ru

Цель исследования – изучение влияния глинистых почв на свойства азотсодержащих, фосфорсодержащих и калийсодержащих минеральных удобрений. Основные минералы глинистых почв (каолинит, монтмориллонит, иллит) содержат оксид алюминия, массовая доля которого в каолините, в частности, составляет 39 %. Выявлено влияние оксида алюминия на активность кислорода, азота, фосфора и калия в минеральных удобрениях. Исследование выполнялось методом физико-химического моделирования на основе программного комплекса «Селектор». Исследовались системы: 1) оксид алюминия – дигидроортофосфат кальция – вода – воздух; 2) оксид алюминия – нитрат аммония – вода – воздух; 3) оксид алюминия кальция – хлорид калия – вода – воздух. Рассчитывались следующие итоговые показатели систем: изобарно-изотермический потенциал системы, химические потенциалы соответствующих независимых компонентов, количество компонентов раствора, количество выделяющихся газов, pH раствора, окислительно-восстановительный потенциал системы. Выявлено, что увеличение содержания оксида алюминия в смесях снижает химический потенциал и, следовательно, увеличивает активность кислорода во всех исследуемых системах. Особенно выражена эта зависимость для смеси с участием фосфорсодержащего удобрения, затем – калийсодержащего удобрения и, в несколько меньшей степени, – с участием азотсодер-

жащего удобрения. Таким образом, глинистые почвы с позиций химической термодинамики являются благоприятными в отношении увеличения активности кислорода при использовании азот-, фосфор- и калийсодержащих удобрений. В свою очередь, активность азота в азотсодержащем удобрении (аммиачная селитра) снижается с увеличением доли глинообразующего минерала. Глинистый характер почв практически не влияет на активность фосфора в фосфорсодержащем удобрении (двойной суперфосфат) и крайне незначительно снижает активность калия в калийном удобрении.

Ключевые слова: физико-химическое моделирование, минеральные удобрения, химический потенциал.

The research objective was studying the influence of clay soils on the properties of nitrogen-containing, phosphorus-containing and potassium-containing mineral fertilizers. The main minerals of clay soils (kaolinite, montmorillonite, illit) contain aluminum oxide which mass fraction in kaolinite, for example, in kaolinite it is 39 %. Aluminum oxide influence on the activity of oxygen, nitrogen, phosphorus and potassium in mineral fertilizers was revealed. The research was carried out by the method of physical and chemical modeling on the basis of the program Selector complex. The systems were investigated: 1) aluminum oxide – calcium dihydrogen phosphate – water – air; 2) aluminum oxide – ammonium nitrate – water – air; 3) calcium

aluminum oxide – potassium chloride – water – air. The following total systems' indexes were counted: isobaric and isothermal capacity of the system, chemical potentials of corresponding independent components, the quantities of components of solution, the amount of allocated gases, pH of the solution, oxidation-reduction capacity of the system. It was revealed that the increase in the content of oxide of aluminum in mixes reduced chemical potential and, therefore, increased the activity of oxygen in all studied systems. The dependence for mix with participation of phosphorus-containing fertilizer, then – potassium-containing fertilizer and, in a little smaller degree, – with participation of nitrogen-containing fertilizer is especially expressed. Thus, clay soils from positions of chemical thermodynamics are favorable concerning the increase in the activity of oxygen when using nitrogen- phosphorus- and potassium-containing fertilizers. In turn, the activity of nitrogen in nitrogen-containing fertilizer (ammonium nitrate) decreases with the increase in the share of a clay-forming mineral. Clay character of soils practically does not influence the activity of phosphorus in phosphorus-containing fertilizer (double superphosphate) and extremely slightly reduces the activity of potassium in potash fertilizer.

Keywords: physical and chemical modeling, mineral fertilizers, chemical potential.

Введение. Ранее методом физико-химического моделирования исследовалось взаимное влияние компонентов смешанных минеральных удобрений [1–3]. Выявлено, что компоненты смеси могут оказывать существенное взаимное влияние, результатом которого могут являться изменение активности компонентов смеси и протекание химических процессов, приводящих к изменению их состава и концентраций. При этом отмечена особая роль карбоната кальция и гидроксида кальция в смешанных удобрениях.

Приведенные в публикациях [1, 2] результаты физико-химического моделирования согласуются с результатами экспериментальных работ. Многие исследователи отмечают особую роль известкования в процессах оптимизации свойств почвы и действия минеральных удобрений [4–6].

При этом ранее полученные результаты моделирования свидетельствуют о том, что одной из причин ярко выраженного положительного влияния известняка и гидроксида кальция как компонентов смешанных минеральных удобрений обусловлено повышением химической активности кислорода [1].

Цель исследования: изучение влияния одного из компонентов глинистых почв на активность компонентов минеральных удобрений.

Как известно, глина представляет собой совокупность минералов группы каолинита [7], основными из которых являются каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, монтмориллонит – $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot n H_2O$, иллит – $K_2O \cdot MgO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2H_2O$. Таким образом, одним из важнейших компонентов глин является оксид алюминия, массовая доля которого в каолините составляет 39 %.

Исследовалось влияние оксида алюминия на активность азотсодержащих, фосфорсодержащих и калийсодержащих минеральных удобрений.

Объекты и методы исследования. Исследование выполнялось методом физико-химического моделирования на основе программного комплекса «Селектор» [8, 9]. Известно использование программного комплекса «Селектор» для изучения процессов, протекающих в почвах [10].

Основными источниками термодинамических величин явились работы [11–15].

Основные параметры моделируемых систем в отношении количеств активных компонентов удобрений определялись, исходя из данных, представленных в работе [16].

Исследовались системы:

1. Оксид алюминия – дигидроортофосфат кальция – вода – воздух.
2. Оксид алюминия – нитрат аммония – вода – воздух.
3. Оксид алюминия кальция – хлорид калия – вода – воздух.

Рассчитывались следующие итоговые показатели систем: энергия Гиббса системы, химические потенциалы соответствующих независимых компонентов, количество компонентов раствора, количество выделяющихся газов, рН раствора, окислительно-восстановительный потенциал системы.

Результаты исследования. Наибольший интерес представляют значения химических потенциалов кислорода, азота, фосфора и калия, а также мольные количества нитрат-ионов в зависимости от состава компонентов смесей.

На рисунке 1 представлена зависимость химических потенциалов кислорода от мольных количеств оксида алюминия в вышеуказанных системах.

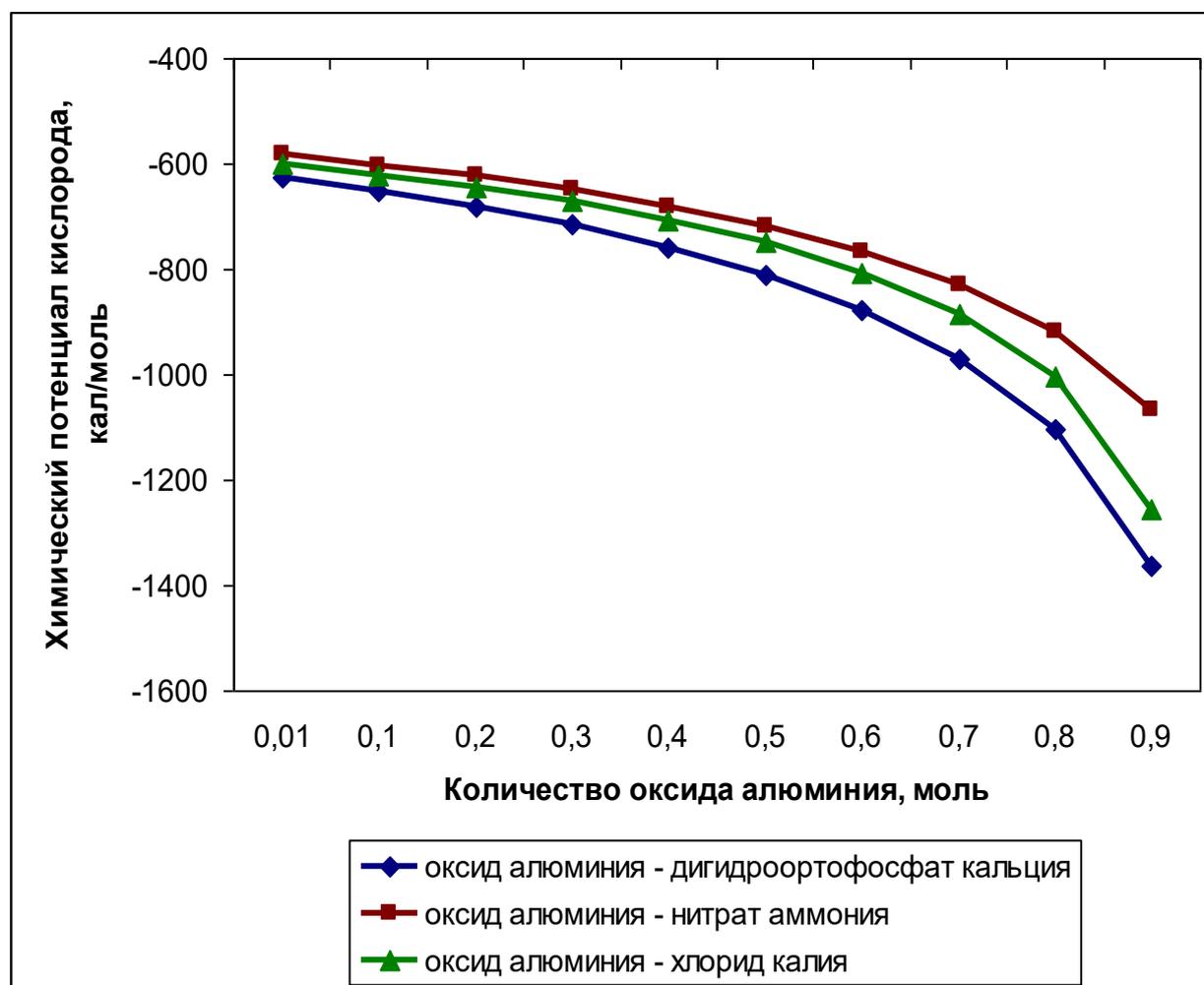


Рис. 1. Зависимость химического потенциала кислорода от количества оксида алюминия в смесях

Как следует из данных, приведенных на рисунке 1, увеличение содержания оксида алюминия в смесях снижает химический потенциал и, следовательно, увеличивает активность кислорода во всех исследуемых системах. Особенно выражена эта зависимость для смеси с участием фосфорсодержащего удобрения, затем — калийсодержащего удобрения и, в несколько меньшей степени, с участием азотсодержащего удобрения.

Таким образом, глинистые почвы с позиций химической термодинамики являются благоприятными в отношении увеличения активности

кислорода при использовании азотсодержащих, фосфорсодержащих и калийсодержащих удобрений. В этом плане эффект одинаково положителен и в малой степени зависит от вида минерального удобрения.

Иная направленность воздействия оксида алюминия выявлена для химических потенциалов фосфора, азота и калия в соответствующих минеральных удобрениях.

Прежде всего, следует отметить существенное увеличение химического потенциала азота при увеличении количества оксида алюминия в смесях с нитратом аммония (рис. 2).

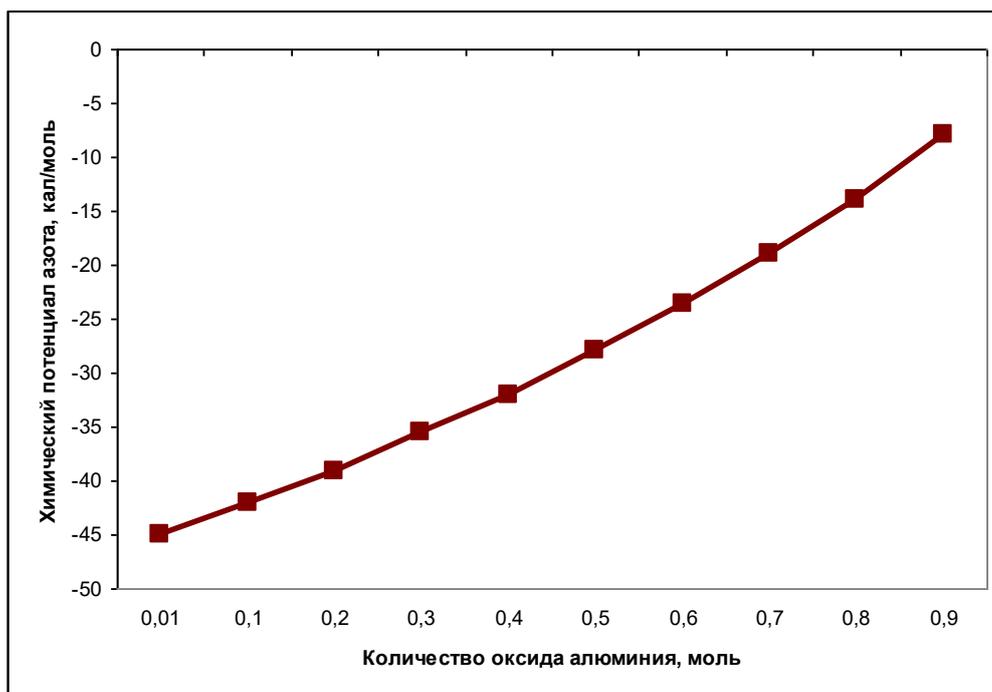


Рис. 2. Зависимость химического потенциала азота от количества оксида алюминия в смеси оксид алюминия – нитрат аммония

Химический потенциал фосфора практически не зависит от количества оксида алюминия в смеси с дигидроортофосфатом кальция, а хи-

мический потенциал калия в смеси оксида алюминия с хлоридом калия увеличивается крайне незначительно (рис. 3).

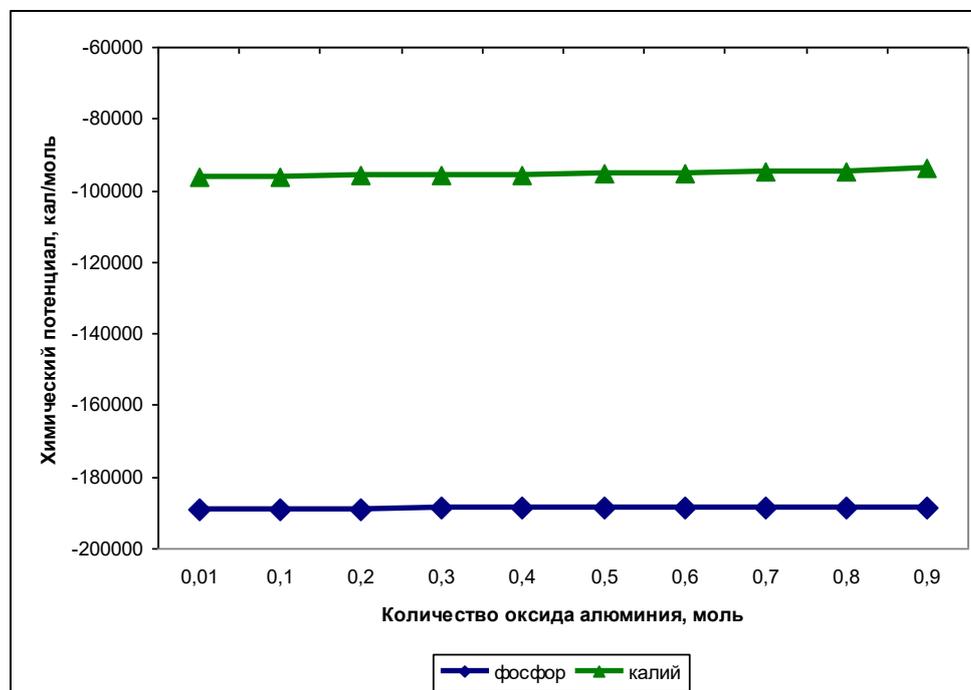


Рис. 3. Зависимость химических потенциалов фосфора и калия от количества оксида алюминия в смесях: оксид алюминия – дигидроортофосфат кальция и оксид алюминия – хлорид калия соответственно

Таким образом, можно предположить, что активность азота в азотсодержащих удобрениях снижается на глинистых почвах.

С другой стороны, глинистый характер почв практически не влияет на активность фосфора в фосфорсодержащих удобрениях и крайне незначительно снижает активность калия в калийных удобрениях.

Разумеется, влияние глинистых почв может быть связано с наличием в почвообразующем минерале другого основного компонента – диоксида кремния. Кроме того, эффект влияния может быть обусловлен формой нахождения макроэлемента в составе минерального удобрения (например, в зависимости от окисленной формы азота в нитратах и восстановленной формы азота в аммиачной воде и мочеvine) [3], и это также требует дальнейшей конкретизации.

Выводы

1. Глинистые почвы с позиций химической термодинамики являются благоприятными в отношении увеличения активности кислорода при использовании азотсодержащих, фосфорсодержащих и калийсодержащих удобрений. В этом плане эффект одинаково положителен и в малой степени зависит от основного компонента минерального удобрения.

2. Активность азота в азотсодержащем удобрении (аммиачная селитра) снижается на глинистых почвах.

3. Глинистый характер почв практически не влияет на активность фосфора в фосфорсодержащем удобрении (двойной суперфосфат) и крайне незначительно снижает активность калия в калийном удобрении (хлорид калия).

Литература

1. Подшивалова А.К. Термодинамическая оценка влияния известняка и гашеной извести на свойства компонентов минеральных удобрений // Вестн. ИрГСХА. – 2018. – Вып. 84. – С. 22–30.
2. Подшивалова А.К. Физико-химическое моделирование взаимного влияния компонентов комплексных минеральных удобрений // Вестн. ИрГСХА. – 2014. – Вып. 60. – С. 68–75.

3. Подшивалова А.К. Изучение активности кислорода и азота в минеральных азотсодержащих удобрениях // Вестн. ИрГСХА. – 2019. – Вып. 91. – С. 32–39.
4. Карлова А.Ю., Исупов А.Н., Башков А.С. и др. Влияние известкования на содержание подвижных форм алюминия в дерново-подзолистой почве и урожайность полевых культур // Вестн. Удмурт. ун-та. Сер. Биология. Науки о Земле. – 2013. – № 6-3. – С. 50–52.
5. Яковлева Л.В., Лобзева Г.А., Бойцова Е.А. Влияние известкования на состояние фосфатов в дерново-подзолистой супесчаной почве // Изв. Санкт-Петербург. гос. аграр. ун-та. – 2016. – № 45. – С. 98–102.
6. Кирпичников Н.А., Андрианов С.Н. Действие и последствие фосфорных удобрений на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве при различной степени известкования // Агротехника. – 2007. – №10. – С. 14–23.
7. Young R.A. Verification of the Triclinic Crystal Structure of Kaolinite // Clays and Clay Minerals. – 1988. – Т. 36, № 3. – С. 225–232.
8. Karpov I. K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // American Journal of Science. – 1997. – Vol. 297. – P. 767–806.
9. Karpov I. K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. et al. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling // American Journal of Science. – 2002. – Vol. 302. – P. 281–311.
10. Шоба В.Н., Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в почвоведении. – Новосибирск, 2004. – 180 с.
11. Термические константы веществ / под ред. В.П. Глушко. – Вып. 6, ч. 1. – М.: ВИНТИ, 1972. – 370 с.
12. Термические константы веществ / под ред. В.П. Глушко. – Вып. 7, ч. 1. – М.: ВИНТИ, 1974. – 344 с.
13. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. Tsu-

- kuba Ibaraki 305, Japan, 1988, v. 83, pp. 27–118.
14. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
 15. SUPCRT 98 database – URL: <http://zonvark.wistl.edu/geopig/>.
 16. Крыщенко В.С., Голозубов О.М. Проблемы почвенного мониторинга агроландшафтов: структура и модель данных // Агрохимический вестн. – 2010. – № 5. – С. 9–11.
- Literatura**
1. Podshivalova A.K. Termodinamicheskaja ocenka vlijaniya izvestnjaka i gashenoj izvesti na svojstva komponentov mineral'nyh udobrenij // Vestn. IrGSHA. – 2018. – Vyp. 84. – С. 22–30.
 2. Podshivalova A.K. Fiziko-himicheskoe modelirovanie vzaimnogo vlijaniya komponentov kompleksnyh mineral'nyh udobrenij // Vestn. IrGSHA. – 2014. – Vyp. 60. – С. 68–75.
 3. Podshivalova A.K. Izuchenie aktivnosti kisloroda i azota v mineral'nyh azotsoderzhashhih udobrenijah // Vestn. IrGSHA. – 2019. – Vyp. 91. – С. 32–39.
 4. Karpova A.Ju., Isupov A.N., Bashkov A.S. i dr. Vlijanie izvestkovanija na sodержanie podvizhnyh form aljuminija v dernovo-podzolistoj pochve i urozhajnost' polevyh kul'tur // Vestn. Udmurt. un-ta. Ser. Biologija. Nauki o Zemle. – 2013. – № 6-3. – С. 50–52.
 5. Jakovleva L.V., Lobzeva G.A., Bojцова E.A. Vlijanie izvestkovanija na sostojanie fosfatov v dernovo-podzolistoj supeschanoj pochve // Izv. Sankt-Peterburg. gos. agrar. un-ta. – 2016. – № 45. – С. 98–102.
 6. Kirpichnikov N.A., Andrianov S.N. Dejstvie i posledejstvie fosfornyh udobrenij na dernovo-podzolistoj tjazhelosuglinistoj pochve pri razlichnoj stepeni izvestkovanija // Agrohimiya. – 2007. – №10. – С. 14–23.
 7. Young R.A. Verification of the Triclinic Crystal Structure of Kaolinite // Clays and Clay Minerals. – 1988. – Т. 36, № 3. – С. 225–232.
 8. Karpov I. K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // American Journal of Science. – 1997. – Vol. 297. – P. 767–806.
 9. Karpov I. K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. et al. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling // American Journal of Science. – 2002. – Vol. 302. – P. 281–311.
 10. Shoba V.N., Karpov I.K. Fiziko-himicheskoe modelirovanie v pochvovedenii. – Novosibirsk, 2004. – 180 s.
 11. Termicheskie konstanty veshhestv / pod red. V.P. Glushko. – Vyp. 6, ch. 1. – M.: VINITI, 1972. – 370 s.
 12. Termicheskie konstanty veshhestv / pod red. V.P. Glushko. – Vyp. 7, ch. 1. – M.: VINITI, 1974. – 344 s.
 13. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. Tsukuba Ibaraki 305, Japan, 1988, v. 83, pp. 27–118.
 14. Rid R., Prausnic Dzh., Shervud T. Svojstva gazov i zhidkostej: spravocnoe posobie. – L.: Himija, 1982. – 592 s.
 15. SUPCRT 98 database – URL: <http://zonvark.wistl.edu/geopig/>.
 16. Kryshhenko V.S., Golozubov O.M. Problemy pochvennogo monitoringa agrolandschaftov: struktura i model' dannyh // Agrohimicheskij vestn. – 2010. – № 5. – С. 9–11.