

УДК 631.13.5:631.445.2(470.11)

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Н. М. САМОЗВОН, Н. Г. УЛЬКО, Н. Н. ЯКОВЛЕВА, Л. А. КОЛЫМАНОВА
Ю. Н. ПОДДУБНЫЙ

(Кафедра почвоведения)

Окислительно-восстановительные буферные свойства могут служить диагностическим показателем различной степени гидроморфности почв, они являются также одним из основных параметров, используемых при оценке возможности осушения и орошения земель. ОВ буферные свойства почв изучены недостаточно. Особенно мало данных об этих свойствах почв Архангельской области, генезис которых связан с периодическим переувлажнением.

ОВ буферные свойства определяются количеством функциональных групп ППК, способных окисляться и восстанавливаться при различных значениях E_h и pH , а также фракционным составом ОВ систем. Как отмечалось в работе [1], динамика ОВ состояния целинных и освоенных подзолистых почв неодинакова, что в значительной степени определяется буферными свойствами в ОВ интервале [3]. В этой связи знание ОВ буферных свойств подзолистых почв Архангельской области позволит несколько дополнить сведения об их генезисе и плодородии. Данному вопросу и было посвящено настоящее исследование.

Объекты и методика исследований

Объектами исследования являлись подзолистые почвы разной степени гидроморфности, освоенности и окультуренности (табл. 1) со стационара почвенно-геоботанической экспедиции научно-исследовательского сектора Тимирязевской академии, заложенного в Вельском районе Архангельской области совместно с А. А. Бенидовским. Образцы почв брали из следующих разрезов:

разрез 1 (лес) — автоморфная подзолистая супесчаная;

разрез 2 (лес) — подзолистая супесчаная поверхностно-глееватая;

разрез 3 (пашня) — автоморфная освоенная подзолистая песчаная;

разрез 7 (пашня) — освоенная подзолистая супесчаная поверхностно-глееватая;

разрез 8 (огород) — высокоокультуренная подзолистая супесчаная.

Краткая характеристика исследуемых почв представлена в табл. 1.

Определяли фракционный состав железа и марганца, константы диссоциации фракционных групп ППК, зависимость $E_h = f(pH)$, фракционный состав ОВ систем электрохимическими [6] и химическими методами [2]. Для определения фракционного состава ОВ систем использовали метод потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты [4]. В соответствии с методикой для анализа взяты только частицы $< 0,25$ мм. Электроокисление и электровосстановление проводились в фоновом электролите 1 н. KCl, $t = 30$ мин. Для анализа фракционного состава ОВ систем методом оксидометрии использовали образцы горизонтов A_2 , $A_{пах}$ и $A_{пах,г}$ соответственно из разрезов 1, 3 и 7. Часть каждого из образцов компостировали 31 день в условиях избыточного увлажнения. При соотношении почва:раствор 1:5 остальную почву анализировали в воздушно-сухом состоянии.

Результаты исследований

Как видно из данных табл. 2, для почв, компостированных в условиях избыточного увлажнения, характерно большее содержание компонентов, окисляемых $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 , I_2 , гидрохиноном, $K_3[Fe(CN)_6]$. Однако в связи с тем, что при длительном переувлажнении в результате гидролиза и гидратации емкость ОВ систем увеличилась, количество восстанавливаемых веществ в этих почвах также возросло. В горизонте A_2 количество окисляемых и восстанавливаемых соединений

Т а б л и ц а 1

**Содержание гумуса, физико-химические свойства и механический состав почв
Вельского стационара Архангельской области**

Горизонт	Гумус. %	pH _{сол}	H _r ⁺	H ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Частицы <0,01 мм, %
				по Соколову		поглощенные		
мг·экв/100 г								
Разрез 1								
A ₀	59,28*	2,9	87,1	1,30	4,99	9,2	2,0	He опр.
A ₁ A ₂	8,09	3,0	16,9	0,20	1,88	1,2	0,6	11,2
A ₂	0,73	3,7	3,0	0,06	0,98	0,7	He обн.	6,8
B _{2f}	0,46	4,3	2,6	0,02	0,54	0,6	« »	4,4
Разрез 2								
A ₀	64,90*	3,4	66,8	0,90	0,65	19,2	9,0	He опр.
A _{2q}	1,70	3,9	5,4	0,03	1,38	1,2	0,7	10,0
B _{2f, q}	0,12	4,3	2,2	0,02	0,33	1,6	0,2	7,7
Разрез 3								
A _{пах}	1,99	5,1	2,2	0,04	He обн.	3,3	0,3	9,3
A ₂	0,43	5,0	1,3	0,04	« »	2,2	He обн.	8,2
B _{2f}	0,24	5,1	1,3	0,03	« »	1,3	« »	6,0
Разрез 7								
A _{пах, q}	1,80	6,2	1,2	0,03		4,2	« »	12,3
A _{2q}	0,99	5,9	2,1	0,02	0,05	1,9	0,3	12,1
B _{2f, q}	0,12	4,7	1,3	0,02	0,13	1,6	He обн.	5,7
Разрез 8								
A _{пах}	4,70	7,3	0,5	0,08	He обн.	9,7	2,4	15,3
B _{2f}	0,40	7,1	0,6	0,02	« »	2,3	0,7	4,1

* Потеря при прокаливании.

Т а б л и ц а 2

Фракционный состав ОВ систем (мг·экв/100 г), определенный методом оксидметрии

Фракции ОВ систем	Разр. 1, гор. А ₂		Разр. 3, А _{пах}		Разр. 7, гор. А _{пах, g}	
	А	Б	А	Б	А	Б
Окисляемые 0,1 н растворами:						
KMnO ₄	10,3	9,3	25,8	23,1	19,2	15,1
K ₂ Cr ₂ O ₇	4,9	0	2,4	0	7,5	1,0
H ₂ O ₂	6,4	—	87,6	47,2	65,2	47,2
J ₂	26,2	14,9	30,9	17,0	32,1	24,5
гидрохинон в кислой среде	4,0	0	10,3	2,9	6,7	1,0
K ₃ [Fe(CN)] ₆	4,1	0	10,7	1,1	4,2	0
Восстанавливаемые 0,1 н. растворами:						
SnCl ₂ в кислой среде	127,3	96,8	119,3	80,6	118,7	80,6
K ₄ [Fe(CN)] ₆	24,4	26,9	35,5	34,6	20,6	34,6
FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	3,9	2,0	5,5	2,0	8,3	0

Пр и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 4: А — компостированная почва; Б — воздушно-сухая.

уже меньше, чем в А_{пах}. В то же время А_{пах, g} по этому показателю существенно не отличался от А_{пах}, что, очевидно, объясняется изменением образца при хранении.

Сравним полученные результаты с данными о фракционном составе ОВ систем других типов почв [2]. Так, в черноземе количество фракций,

окисляемых 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$ в 1 н H_2SO_4 при $t=25^\circ$, было равно 538,0, а в разрезе 1—4,9 мг·экв на 100 г, окисляемых $K_3[Fe(CN)_6]$ — соответственно 75,0 и 4,1, восстанавливаемых веществ — 740,0 и 127,3 мг·экв на 100 г. Таким образом, ОВ емкость исследуемых почв по сравнению с емкостью чернозема незначительная, что коррелируется как с их легким механическим составом, так и с небольшим содержанием гумуса.

Из табл. 3 следует, что при более низком Eh преобладает восстановление веществ, а при более высоком Eh — окисление. Наибольшее количество восстанавливающихся веществ содержится в иллювиальных горизонтах B_{2f} , что можно объяснить повышенным содержанием в них органико-минеральных форм железа и марганца. В горизонтах $A_{пах}$ их больше, чем в A_2 , что обусловлено большей гумусированностью $A_{пах}$. Полученные результаты в разрезах 1 и 3 интересно сопоставить с данными о количестве окисляющихся (восстанавливающихся) веществ в других почвах [4]. Так, при $Eh=-200$ мВ в черноземе восстанавливается 1,3 мг·экв веществ, в торфе — до 5 мг·экв, при $Eh=800$ мВ в черноземе окисляется 2,1 мг·экв, в лугово-черноземной почве под рисом — 1,9, в торфе — до 5 мг·экв на 100 г. Изучаемые нами почвы характеризуются небольшой ОВ емкостью, определяемой методом потенциостатической кулонометрии (табл. 3).

Сравнивая ОВ емкость, определенную химическим и электрохимическим методами, можно отметить, что в последнем случае окисляется (восстанавливается) меньшее количество соединений почв. Это обусловлено малой реакционной способностью фонового электролита KCl и невысоким значением рН среды в сфере реакции. Поскольку количество окисляемых (восстанавливаемых) веществ в почве зависит от Eh окисления (восстановления), рН среды, селективности титрантов к функциональным группам, ППК, сравнение почв по фракционному составу ОВ систем правомочно проводить только при определении его с использованием одинаковых методик. На данной стадии разработки химический метод определения ОВ емкости предпочтительней.

Нами определена также скорость электрохимического окисления (восстановления) имеющихся в почве восстановителей (окислителей). Она пропорциональна tg угла наклона экспериментальных прямых изменения силы тока (при окислении, восстановлении) в зависимости от времени реакции. По полученным данным, tg угла наклона кривых $t-I$ (с/мА) для разных почв неодинаков и с изменением потенциала от -500 до $+500$ мВ увеличивается. Он возрастает и при увеличении времени взаимодействия, т. е. при более длительном взаимодействии для окисления, восстановления (для изменения силы тока на 1 мА) требуется больше времени, чем в первый период протекания электрохимической реакции. Это естественно, так как сначала реагируют быстрые ОВ системы, а затем более медленные. Определенной закономерности в изменении скорости ОВ систем в поч-

Т а б л и ц а 3

Фракционный состав ОВ систем (мг·экв/100 г), определенный методом потенциостатической кулонометрии

Горизонт	Восстанавливаемых при Eh, мВ		Окисляемых при Eh, мВ	
	-500	-200	+500	+800
Разрез 1				
A_2	0,75	0,20	0,20	0,34
B_{2f}	0,90	0,73	0,08	0,33
Разрез 2				
A_2	0,75	0,14	0,14	0,34
$B_{2f,g}$	0,75	0,20	0,20	0,34
Разрез 3				
$A_{пах}$	0,88	0,27	0,20	0,75
A_2	0,68	0,27	0,14	0,48
B_{2f}	1,02	0,68	0,14	0,48
Разрез 7				
$A_{пах,g}$	1,49	1,09	0,07	0,54
A_{2g}	0,54	0,14	0,20	0,27
$B_{2f,g}$	0,82	0,48	0,14	0,48
Разрез 8				
$A_{пах}$	0,61	0,48	0,27	1,16
B_{2f}	1,06	0,49	0,65	0,82

вах отдельных типов не обнаружено.

Во всех случаях для изменения силы тока на 1 мА при времени взаимодействия 10 с требовалось n секунд, а при времени взаимодействия 5 мин — до $n \cdot 10^3 - 10^4$ с.

ОВ емкость почв обусловлена содержанием гумуса, подвижных форм Fe, Mn, наиболее подвижных фракций органического вещества, значением рКа функциональных групп ППК и их количеством.

Нами изучалось также влияние органического вещества на ОВ свойства почвы. С этой целью проведено окисление органического вещества, переходящего из сухой и компостированной почвы (разрез 1, гор. А₂) в 0,1 н. NaOH. Установлено при помощи метода потенциостатической кулонометрии [5], что с повышением потенциала окисления от +300 до +500 мВ (по отношению к хлорсеребряному электроду) увеличивается количество электричества, затраченное на окисление органического вещества, для компостированной почвы от 1,24 до 4,12 К, для сухой — от 0,48 до 1,44 К. Это указывает на то, что в компостированной в условиях избыточного увлажнения почве значительно увеличивается содержание восстановленных веществ, способных окисляться в диапазоне Eh 300—500 мВ.

Буферные свойства органического вещества в окислительно-восстановительном интервале обусловлены наличием восстановленных и окисленных функциональных групп. Определение их числа в ППК (табл. 4), равного числу миллиграмм-эквивалентов титранта, израсходованного за

Таблица 4

Число функциональных групп ППК с различным рКа, определенное по зависимости $Eh = f(pH)$

Разрез и горизонт	рКа		
	3—5	5—8	8—10
1, А ₂	0,20	—	2,4
3, А _{пах}	0,88	0,22	3,2
8, А _{пах}	13,00	4,00	2,2

Таблица 5

Содержание фракций железа и марганца переходящих в вытяжки исследуемых почв (мг/кг; в знаменателе — % от максимального содержания)

Разрез и горизонт	Вытяжки							
	Тамма	0,1 н. Na ₄ P ₂ O ₇	0,1 н. H ₂ SO ₄	1,0 н. NaCl, рН 6,0	0,1 н. ЭДТА в 1,0 н. NaCl, рН 6,0	0,1 н. ЭДТА в 1,0 н. NaCl, рН 2,0	1,0 н. NaCl, рН 2,0	1,0 н. NaCl + SnCl ₂ , рН 2,0
Fe								
1, А ₂	682,7 100	229,0 33,5	107,0 15,7	28,6 4,2	86,2 12,6	175,5 25,7	53,5 7,8	278,8 40,8
2, А _{2g}	272,5 100	200,3 73,5	44,8 16,4	7,4 2,7	107,0 39,3	79,6 29,2	19,9 7,3	164,3 60,3
3, А _{пах}	11502,1 100	2232,1 19,4	654,9 5,7	0 0	1263,1 11,0	1605,4 14,0	5,0 0,1	1680,9 14,6
7, А _{пах,g}	10545,5 100	4471,4 42,3	1853,4 17,6	0 0	2235,8 22,1	2297,0 21,8	7,5 0,1	2406,5 22,8
8, А _{пах}	8505,6 100	1096,5 12,9	233,9 2,7	3,7 0,1	3720,0 43,7	2545,0 29,9	7,5 0,1	72,2 0,8
Mn								
1, А ₂	1,6	2,4	3,7	0	0	1,6	0	0
2, А _{2g}	1,0	1,6	2,4	0	3,1	3,7	0	0
3, А _{пах}	>200,0	1,3	33,5	7,6	77,7	54,9	31,0	182,0
7, А _{пах,g}	49,8	0	27,0	0	34,4	13,6	15,4	40,1
8, А _{пах}	>200,0	1,6	88,0	0	>200,0	>200,0	4,5	47,5

время титрования (5 мин), проводилось по зависимости $Eh=f(pH)$. При другом времени титрования будет несколько другим и число функциональных групп, т. е. мы определяем относительное, а не абсолютное их количество. Данные табл. 4 показывают, что число функциональных групп с pKa от 3 до 10 возросло в ряду целина (лес) — пашня — высококультуренная почва (огород) и коррелировало с содержанием гумуса (табл. 1).

В области $3 \div 6 pKa$ обусловлено в основном наличием карбоновых кислот, в области $6 \div 10$ — фенольных и спиртовых группировок. Более высокое содержание гумуса и большее количество функциональных групп с $pKa = 3 \div 10$ соответствует большей ОВ буферной емкости, определенной химическим методом, и большему количеству веществ, окисляемых электрохимически при 200 мВ.

Буферные свойства почв в окислительно-восстановительном интервале, очевидно, определяются и количеством подвижных форм ионов переменной валентности, в частности железа и марганца. Из представленных в табл. 5 данных видно, что в оглеенных почвах (разрезы 2 и 7) содержится больше железа, переходящего в вытяжку Тамма, т. е. больше абсолютное содержание рыхлосвязанных его форм. Абсолютное содержание подвижных форм марганца намного выше в пахотных и особенно высококультуренных почвах. Для пахотных почв в большей степени выражена зависимость подвижности железа от Eh среды и комплексобразующей способности десорбента ЭДТА. В оглеенных почвах выше относительное содержание кислотновосстановленных растворимых форм.

Между фракционным составом железа и марганца в исследуемых почвах и показателями их ОВ буферной емкости не всегда наблюдалась прямая корреляция. По-видимому, ОВ емкость не обусловлена в значительной степени содержанием подвижных форм этих элементов. В то же время большее их содержание в вытяжке Тамма в пахотных почвах коррелирует с большей ОВ емкостью, определяемой химическим и электрохимическим методами. Таким образом, полученные нами данные показывают, что в почвах с малой емкостью более вероятны контрастные ОВ условия по сезонам года, что ведет к расшатыванию кристаллической решетки минералов, а при промывном типе водного режима — к развитию элливиально-иллювиального процесса.

Выводы

1. В изученных почвах Архангельской области количество окисляемых веществ, определенных методом оксидометрии, составляет 2,4—87,6 мг·экв на 100 г, а восстановленных — 3,9—127,3 мг·экв на 100 г.

При определении методом потенциостатической кулонометрии ОВ емкость при $Eh = -500$ мВ составила 1,5 мг·экв на 100 г, а при $Eh = 800$ мВ — 1,2 мг·экв на 100 г. Полученные значения этих показателей у рассмотренных почв намного ниже, чем у черноземов и торфяных почв.

2. Наибольшей ОВ буферной емкостью характеризуется высококультуренная почва, что соответствует большему содержанию в ней гумуса, окисляемых и восстанавливаемых функциональных групп.

3. ОВ емкость у данных почв коррелирует с содержанием гумуса, подвижных форм железа и марганца, количеством окисляемых и восстанавливаемых функциональных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кауричев И. С. Подзолообразование и поверхностное оглеение почв. — Изв. ТСХА, 1967, вып. 2, с. 119—127. — 2. Кауричев И. С., Латфулина Г. Г., Савич В. И. Окислительно-восстановительная буферность почв. — Изв. ТСХА, 1974, вып. 2, с. 75—85. — 3. Кауричев И. С., Латфулина Г. Г., Савич В. И. Изменение окислительно-восстановительной буферности почв по данным сезонной динамики. — Докл. ТСХА, 1975, вып. 208. — 4. Латфулина Г. Г. Окислительно-восстановительная буферность почв. — Автореф. канд. дис. М., 1975. — 5. Савич В. И., Самары-

гин С. Н. Определение буферной емкости органических веществ почв в окислительно-восстановительном интервале методом потенциостатической кулонометрии. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 4, с. 194—196. — 6. Савич В. И., Улько Н. Г., Яковле-

ва Н. Н., К. Драман. Определение окислительно-восстановительной емкости почв методом потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты. — Почвоведение, 1979, № 11, с. 157—161.

Статья поступила 29 декабря 1979 г.

SUMMARY

The fractional structure of reduction-oxidation systems in podzolic soils of Arkhangelsky region was studied. Methods of reduction-oxidation titration and potentiostatic coulometry on the electrodes made of soil-carbon paste were used. The total amount of oxidized substances was not higher than 500 meq per 100 g of soil, the amount of readily soluble and readily reducible substances — 10 meq. Redox buffering capacity determined by potentiostatic coulometry technique with Eh up to -500 mV was not higher than 1.5 meq, while that with Eh up to $+800$ mV — not higher than 1.2 meq per 100 g of soil. Of the soils compared those of a vegetable garden were characterized by the highest redox capacity. The redox capacity was in correlation with the amount of humus, the number of functional groups of soil-absorbing complex and the amount of mobile forms of iron and manganese.