

# ПОЧВЕННЫЙ РАСТВОР И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЧВЕ

1. Понятие о почвенном растворе и методах его выделения
2. Химический состав, концентрация и реакция почвенного раствора
3. Окислительно-восстановительные процессы
4. Типы окислительно-восстановительных режимов

## 1. Понятие о почвенном растворе и методах его выделения

**Почвенный раствор** – жидкая фаза почвы – служит непосредственным источником питательных веществ для растений, и поэтому их рост и развитие зависят от его состава и концентрации. Почвенный раствор имеет большое значение в перемещении продуктов почвообразования по профилю, участвует в динамике разнообразных почвенных процессов. В.И. Вернадский считал его «основным субстратом жизни», «основным элементом биосферы». Изучением почвенного раствора занимались К.К. Гедройц, А.А. Шмук, Е.И. Шилова и др.

Методы выделения почвенного раствора затруднительны и несовершенны. Источником почвенного раствора являются атмосферные осадки и грунтовые воды. Кроме того, этот раствор включает все формы капиллярной, рыхло- и прочносвязанной влаги, поэтому количество выделяющегося почвенного раствора зависит от степени увлажнения и вододерживающей способности почвы. В сравнительно неизменном виде его можно выделить: 1) давлением сжатого газа; 2) прессом; 3) замещением различными жидкостями (этиловым спиртом); 4) центробежной силой. Практически применяются второй и третий методы. Центрифугирование возможно лишь для почв с влажностью, близкой к полной влагоемкости. Это *первая группа* методов.

*Вторая группа* включает лизиметрические методы, когда собирают просачивающуюся через почву атмосферную влагу в специальном приемнике. Для этого применяют различные лизиметры: с насыпной почвой, лизиметрические воронки, лизиметры-монолиты из разного материала (металлические, бетонные и др.) и разной формы (круглые, квадратные и др.). Лизиметрические воды можно получить лишь в периоды сильного увлажнения почв, что является недостатком данного метода (Е.И. Шилова).

*Третья группа* включает методы выделения почвенного раствора водой. На основе водной вытяжки из почвы можно получить лишь относительное представление о содержании в ней водорастворимых веществ. Чаще применяют водные вытяжки при соотношении почва: вода = 1 : 5. Они широко используются для определения легкодоступных для растений питательных элементов и легкорастворимых токсичных солей (А.А. Шмук, В.А. Ковда).

*Четвертая группа* включает ионометрические методы, позволяющие определять в полевых условиях активность ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и других, используя селективные электроды. Непосредственно в поле можно также определить pH, электропроводность и окислительно-восстановительный потенциал раствора.

## 2. Химический состав, концентрация и реакция почвенного раствора

Почвенный раствор – подвижная система, состав которой меняется по сезонам года, что связано с сезонными изменениями тепла и влаги, поступлением органических остатков и процессами их трансформации. Состав, реакция и концентрация почвенного раствора определяются всей совокупностью происходящих в почве процессами и характером поступления воды в те или иные горизонты почв, поэтому эти показатели отличаются непостоянством, динамичностью и разнообразием.

В почвенный раствор входят органические, минеральные и органоминеральные соединения как в состоянии истинных, так и коллоидных растворов.

Органические соединения представлены водорастворимыми солями органических кислот, фульвокислот (фульваты магния, кальция, в сильноокислых почвах – фульваты железа и алюминия, в щелочных – гуматы натрия), аминокислотами, сахарами и др.

Из минеральных веществ обычны анионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ; катионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; микроэлементы; коллоидно-растворимые гидраты оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

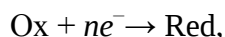
Органоминеральные соединения представлены железо- и алюмо-органическими комплексами и другими соединениями органических веществ кислой природы с поливалентными катионами. В незасоленных почвах в составе анионов до 90% приходится на долю  $\text{HCO}_3^-$ , вместе с  $\text{NO}_3^-$ . Количество  $\text{HCO}_3^-$ , зависит от интенсивности процессов окисления органических веществ и выделения  $\text{CO}_2$  при дыхании, в карбонатных почвах концентрация  $\text{HCO}_3^-$  постоянно сохраняется на высоком уровне благодаря растворению карбонатов. Количество  $\text{NO}_3^-$  определяется интенсивностью протекания процесса нитрификации. Фосфат-ионы в больших количествах не накапливаются даже при внесении высоких доз фосфора. Почвы обладают буферной способностью по отношению к фосфатам, т.е. способностью восстанавливать концентрацию фосфат-ионов после ее изменения в процессе питания растений. Их содержание в большинстве случаев колеблется в интервале 1...2 мг/л.

Концентрация почвенного раствора обычно невелика: около 0,1...0,3 г/л и редко достигает 1 г/л. Наиболее низкая концентрация в растворах подзолистых и болотных почв, выщелоченных почв влажных тропиков и субтропиков, в чернозёмах и солонцах достигает 1...3 г/л, в солончаках доходит до 300...400 г/л (В.А. Ковда).

Состав солей, соотношение между катионами и анионами определяют *реакцию* почвенного раствора (актуальную кислотность или актуальную щелочность,  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) и *осмотическое давление*, от которого зависит поступление воды в растение. Если оно равно осмотическому давлению клеточного сока растений или выше его, то поступление воды в растения прекращается. Сосущая сила корней большинства растений не превышает 100...120 МПа, при низких концентрациях почвенного раствора осмотическое давление составляет не больше 10 МПа. В сильно засоленных почвах оно может возрасти до 150...260 МПа (больше при хлоридном засолении, меньше – при сульфатном). Такие почвы, особенно с тяжелым гранулометрическим составом, нуждаются в химической мелиорации и промывке от солей. Большое значение в регулировании состава почвенного раствора имеют орошение и осушение, которые позволяют разбавить концентрированные растворы в первом случае и понизить концентрацию оксидных соединений железа и других токсичных элементов во втором.

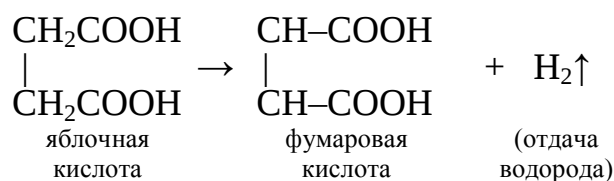
### 3. Окислительно-восстановительные процессы

В почве происходят непрерывные фазовые превращения веществ, в ней активна жизнедеятельность почвенного «населения», что сопровождается одновременным протеканием окислительных и восстановительных процессов. В них участвуют окислители и восстановители, главными из которых являются кислород ( $\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-}$ ) и водород ( $\text{H} \rightarrow \text{H}^+$ ). В общем виде реакцию окисления-восстановления можно представить так:



где  $\text{Ox}$  – окислитель;  $n$  – число электронов, участвующих в реакции;  
 $\text{e}^-$  – электроны;  $\text{Red}$  – восстановитель.

Одни вещества теряют электроны и окисляются (*реакция окисления*), другие приобретают электроны и восстанавливаются (*реакция восстановления*). Большинство реакций окисления органических веществ необратимы:



Процессы окисления ряда элементов обратимы и могут протекать с присоединением кислорода ( $\text{N}^{5+} \rightarrow \text{N}^{3+}$ ) по схеме  $2\text{KNO}_2 \rightarrow 2\text{KNO}_3$  и без участия водорода и кислорода:  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . Развитие и интенсивность окислительно-восстановительных (ОВ) процессов зависят от аэрации, условий увлажнения, температуры почвы, а также от таких ее свойств, как плотность, структура, гранулометрический состав, содержание органических веществ. На протекание окислительно-восстановительных реакций влияет интенсивность микробиологических процессов. В результате соединения с переменной валентностью многократно переходят из твердой фазы в жидкую, из жидкой в газовую. Так, в кислых почвах при периодическом переувлажнении происходит восстановление железа ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) и марганца ( $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ), что сопровождается повышением растворимости их углекислых солей и органометаллических комплексов. Переходя в раствор, эти соединения могут перемещаться в пределах почвенного профиля. Именно за счет этих периодически восстановительных процессов образуются отбеленные глеево-элювиальные горизонты.

При смене восстановительных процессов на окислительные при участии специфических микроорганизмов происходит сегрегация гидроксидов железа и марганца и формирование различного рода конкреций и стяжений.

Реакция денитрификации и нитрификации ( $\text{N}^{5+} \rightarrow \text{N}^{3+}$ ) сопровождается переходом при восстановлении нитритов и нитратов в газовую фазу в виде аммиака  $\text{NH}_3$ .

В совокупности протекание процессов окисления и восстановления динамично и обуславливает определенную окислительно-восстановительную обстановку. Для количественной характеристики этой обстановки используют понятие «окислительно-восстановительный потенциал».

*Окислительно-восстановительным потенциалом почвы (ОВП)* называют разность потенциалов, возникающую между почвенным раствором и электродом из инертного металла (платины), помещенным в почву. По Петерсу, его выражают уравнением

$$E_{\text{ОВ}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]},$$

где  $E_0$  – стандартный (нормальный) потенциал системы, возникающий при погружении электрода в раствор, однонормальный по отношению к окислителю и восстановителю, т.е. отношение  $[\text{окисл.}] : [\text{восст.}] = 1$ , тогда  $E_{\text{ОВ}} = E_0$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж;  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции;  $F$  – число Фарадея, Кл;  $[\text{окисл.}]$  и  $[\text{восст.}]$  – концентрация окислителей и восстановителей системы.

По отношению к водороду ОВП обозначают символом  $E_h$

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]},$$

Величина ОВП ( $E_h$ ) выражается в милливольтгах (мВ). Его вычисляют по отношению к водородному электроду. Потенциал стандартного водородного электрода условно считают равным нулю (электрод, насыщенный при давлении 105 Па газообразным водородом и находящийся в равновесии с раствором, активность водородных ионов которого равна 1). В качестве электрода сравнения чаще используют насыщенный каломельный электрод,

потенциал которого по отношению к нормальному водородному электроду 250 мВ при 18°C. По отношению к нормальному водородному электроду формула вычисления  $E_h$  после подстановки числовых значений  $R$ ,  $T$  и  $F$  приобретает следующий вид (для температуры 18°C):

$$E_h = 0,029 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}.$$

В почвах обычно имеется несколько окислительно-восстановительных систем и их нормальные потенциалы можно взять из справочника. Например, для системы  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  потенциал равен 770 мВ, для системы  $Mn^{4+} \rightleftharpoons Mn^{2+} - 334$  мВ. Если известны компоненты этих систем,  $E_h$  можно вычислить, и его значение будет ближе к той системе, которая преобладает. Такую систему называют *потенциалопределяющей*. Чем больше  $E_0$ , тем сильнее окислитель и тем слабее восстановитель. Сильными окислителями являются  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $MnO_4^-$  (в кислой среде), более слабыми –  $Fe^{3+}$ ,  $NO_3^-$ , сильными восстановителями –  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$ .

Некоторые соединения Fe, N могут выступать как окислители либо как восстановители. Многие элементы находятся в виде комплексных соединений, поэтому их нормальные потенциалы могут отличаться от табличных значений для простых ионов.

В почвах потенциалопределяющей системой является кислород, который определяет верхний предел возможных значений  $E_h$  (600...700 мВ). Накопление восстановительных соединений, в том числе водорода, определяет нижний предел  $E_h$  (до +100...–100 мВ). Снижение  $E_h$  ниже 350...400 мВ – показатель того, что окислительные условия меняются на восстановительные.

В связи с тем что многие окислительно-восстановительные реакции идут с участием водорода и их интенсивность зависит от pH среды, предложено ввести показатель  $гН_2$  для получения сравнимых данных с различным значением pH. По Кларку,

$$гН_2 = \frac{E_h}{29} + 2pH.$$

Показатель  $гН_2$  представляет собой отрицательный логарифм концентрации молекулярного водорода. Считают, что изменение pH почвы на единицу вызывает сдвиг ОВП при 20°C на 58 мВ и что возрастание pH вызывает снижение потенциала. При  $гН_2 > 27$  преобладают окислительные процессы, при  $гН_2 22..25$  – восстановительные, при интенсивном развитии восстановительных процессов в оглеенных почвах  $гН_2$  снижается до 20 и менее. Показатель  $гН_2$  теряет смысл для таких ОВ-систем, у которых изменение ОВП при изменении pH на единицу значительно отклоняется от 58 мВ. Строго определенным он является при сравнительно небольших изменениях pH, например от 6 до 8.

Кроме показателей  $E_h$  и  $гН_2$ , для характеристики окислительно-восстановительного состояния почв используются понятия окислительно-восстановительной емкости и буферности. По С.П. Яркову и И.С. Кауричеву, *окислительно-восстановительная емкость почвы* – максимальное количество окислителя (восстановителя), которое может быть связано почвой. *Окислительно-восстановительная буферность* – способность почвы противостоять изменению ОВП при действии различных факторов, нарушающих ОВ-равновесие. Она обусловлена различиями в количестве гумуса, его качественном составе, в содержании несиликатных соединений железа и степени их гидратации. Поэтому низкая буферность характерна для дерново-подзолистых почв, в которых при увлажнении быстрее развиваются восстановительные процессы, нежели в чернозёмах и каштановых почвах, которые обладают повышенной буферностью.

#### 4. Типы окислительно-восстановительных режимов

Величина  $E_h$  в разных почвах в разное время года колеблется в пределах 100...750 мВ, опускаясь иногда до отрицательных значений. В летний период в дерново-подзолистых автоморфных почвах она колеблется в пределах 550...750 мВ, в чернозёмах – 400...600, в серозёмах – 350...450 мВ, в болотных почвах опускается до 200 мВ и ниже. Показатель  $E_h$  весьма динамичен, поэтому при определенном сочетании водно-воздушного, теплового и микробиологического режимов для каждой конкретной почвы характерен свой окислительно-восстановительный режим – соотношение окислительно-восстановительных процессов в почвенном профиле в годичном цикле почвообразования.

Различают следующие типы ОВ-режима почв:

- ♦ почвы с абсолютным господством окислительной обстановки (амфотерные почвы степей, полупустынь и пустынь: чернозёмы, каштановые, серозёмы, серо-бурые и др.) –  $E_h$  600 мВ;
- ♦ почвы с господством окислительной обстановки при возможном протекании восстановительных процессов в отдельные влажные годы или сезоны (автоморфные почвы таёжно-лесной зоны, лесостепной и влажных субтропиков) –  $E_h$  450...600 мВ;
- ♦ почвы с контрастным ОВ-режимом (полугидроморфные почвы различных зон) –  $E_h$  300...450 мВ;
- ♦ почвы с устойчивым восстановительным режимом (болотные почвы и гидроморфные солончаки) –  $E_h < 200$  мВ.

Наиболее динамичны ОВ-режимы в верхних горизонтах, где активна микробиологическая деятельность и где отмечается снижение ОВП при повышенных температурах (20-30°C) и оптимальной влажности. В таких условиях происходит накопление восстановительных соединений — продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, что сопровождается нарастанием поглощения кислорода.

Окислительно-восстановительные процессы играют большую роль в почвообразовании и оказывают большое влияние на плодородие почв. С ними связаны процессы превращения органических остатков, темпы накопления гумуса, они влияют на формирование элювиальных горизонтов, от них зависит появление различного рода железисто-марганцевых новообразований (орштейны, примазки, конкреции, пленки и др.). От состояния ОВ-режима зависит питательный режим почвы, который складывается неблагоприятно как при резко окислительной, так и при восстановительной обстановке. При  $E_h$  порядка 700...750 мВ, господстве аэробной (окислительной) обстановки снижается доступность растениям железа, марганца, отчасти азота. Соединения железа с марганцем выпадают в осадок, а для образования нитратного азота в процессе нитрификации оптимальным является значение ОВ в интервале 480...340 мВ (И.П. Сердобольский).

Снижение  $E_h$  до 250 мВ обуславливает накопление восстановленных соединений железа, марганца, ртути в количествах, токсичных для растений. При этом могут накапливаться сероводород, фосфин, этилен, сода, которые также действуют на растения угнетающе. Для большинства растений даже кратковременный анаэробиз неблагоприятен, поэтому необходимо следить за ОВ-режимом, особенно на мелиорируемых землях (В.И. Савич).

Основные приемы регулирования ОВ-режимов — воздействие на оптимизацию водного, воздушного режима и структурное состояние почвы.