

АГРОХИМИЯ

Н. О. Авакян

О природе сильной кислотности некоторых горизонтов
бывшей болотной почвы на берегу оз. Севан

(Представлено Г. С. Давтяном, 1 XII 1954)

Процессы окисления-восстановления в почве, особенно благодаря участию в них и биологических факторов, чрезвычайно сложны. Они относительно мало изучены, и к настоящему времени полностью не выяснены все те факторы, которыми обусловлены эти процессы.

Исследования показывают, что эти процессы обусловлены в основном превращениями соединений таких элементов как водород, сера, азот, фосфор, железо, марганец, а также превращениями многочисленных органических веществ и продуктов их распада.

Для познания окислительно-восстановительного состояния почв ценные сведения могут дать определения кислородной зоны в почвенном профиле, благодаря которым можно судить о границе аэробных и анаэробных процессов.

При общей характеристике окислительно-восстановительного состояния почв обычно применяют потенциометрические измерения, однако при этом хотя и получают весьма ценные данные, природа и механизм отдельных факторов, обуславливающих это состояние, остаются недостаточно ясными.

Сравнительно давно известно, что в подзолистых и болотных почвах часто наблюдается наличие оглеенного горизонта, в образовании которого, как показали исследования (¹⁻³), главную роль играет раскисление соединений окиси железа в результате анаэробных процессов, восстановление их до закиси и выщелачивание последних в нижние горизонты.

На южном берегу оз. Севан, на восточной окраине села Мартуни, южнее бывшего берега озера, имеется небольшой массив бывшей болотной почвы. Болото здесь образовалось подпираемыми озерной водой грунтовыми водами. Чередование горизонтов в почвенном профиле показывает, что здесь, наряду с периодическим колебанием уровня озера, на что указывает погребенный слой рыхлого мелкого песка иногда с галькой, длительное время происходили болотные процессы. Анаэробное разложение болотной растительности привело к накоплению мощного горизонта мертвого органического материала в виде

торфа, расположенного над горизонтом погребенного песка. Приводим краткое описание заложенного нами почвенного разреза.

Разрез 4. 19 сентября 1951 г., восточная окраина с. Мартуни. Почва покрыта стерней убранной озимой пшеницы.

- 0—30 см — Пахотный слой, влажный, черноземовидный, мелкозернистый, рыхлый суглинок болотного происхождения. Вскипание от 10% раствора соляной кислоты слабое.
- 30—45 см — Более плотный, тяжело-суглинистый, влажный горизонт темнокаштанового цвета. По окраске переход к следующему горизонту резкий, вскипания нет.
- 45—72 см — Погребенный слой влажного торфа с обильным включением неразложившихся и полуразложившихся остатков болотной растительности. Переход к следующему горизонту по цвету и структуре резкий. Вскипания нет.
- 72—86 см — Влажный, мелкозернистый песок серого цвета, подстилаемый мокрым темносерым суглинком. Не вскипает.
- 86—125 см — Мокрый суглинок темносерого цвета с обильным включением остатков болотной растительности. Вскипания нет.

Грунтовая вода выступила с песчаного горизонта, подстилаемого очень плотным суглинком.

Электрометрическое определение величин показателей активной кислотности (pH) по профилю почвы показало следующую картину:

Глубина горизонтов в см	pH водной суспензии
0—30	7,68
30—45	6,29
45—72	5,28
72—86	3,94
86—125	5,48

Таким образом, эту почву можно назвать торфянисто-лугово-болотной, бескарбонатной с сильно кислым песчаным горизонтом.

Впервые сильную кислотность одного горизонта почвы на этом же высыхающем болоте обнаружила сотрудница Лаборатории агрохимии АН АрмССР В. Л. Ананян. В Армении почвы с такой сильной активной кислотностью обычно не встречаются.

По данным Ананян (1), величина показателя активной кислотности водных суспензий образцов почв из этого участка доходила до $pH = 2,68—2,85$.

Исследование водных вытяжек из образцов этого разреза не позволило объяснить природу такой сильной активной кислотности, главным образом песчаного горизонта, однако общая титрирная кислотность водной вытяжки, равная 65 мл 0,01 н раствора NaOH на 100 г образца, и красное окрашивание прокаленного остатка водной вытяжки навели нас на мысль о том, что кислотность очевидно вызвана

превращениями соединений железа. Поэтому мы решили данный вопрос исследовать дополнительно.

Свежевыделенный почвенный раствор, отпрессованный из этого песка с естественной влажностью, имел величину $pH=4,15$. Он был совершенно прозрачен и содержал следы окисного и закисного железа.

Почвенные растворы выделялись методом отпрессовывания⁽⁵⁾.

Концентрация алюминия в этом растворе, вычисленная по разности концентраций анионов и катионов, была равна 14,2 мг-экв. в литре.

Когда этот раствор с несколькими каплями ртути, для консервации, был оставлен для анализа, то через 20 дней из него выпал белый осадок гидрата окиси алюминия, что следует объяснить гидролизом сульфата алюминия. При этом величина pH раствора упала с 4,15 до 3,38.

Интересное явление было нами обнаружено при повторном выделении почвенного раствора из этого же образца, после того как из банки с образцом была взята проба для первого выделения. Оставшийся образец простоял больше месяца и окислился попавшим в банку воздухом, не изменив первоначальной влажности. Повторно выделенный раствор был окрашен в интенсивный коричнево-красный цвет, который указывал на наличие солей железа. Непосредственно после выделения величина pH раствора оказалась равной 1,85.

Для определения концентрации железа мы пользовались цериметрическим объемным методом с окислительно-восстановительным индикатором-фенил-антранилиновокислым натрием, подкисляя почвенный раствор перед титрованием двухнормальным раствором серной кислоты в соотношении 1:1. Прямым титрованием почвенного раствора мы определяли закисное железо, а для определения общего содержания железа пользовались кадмиевым металлическим редуктором. Кадмиевый металлический редуктор представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром в 10—12 мм, наполненную порошком металлического кадмия.

При пропускании почвенного раствора через редуктор окисное железо восстанавливается до закисного состояния и общее железо титруется сернокислым церием. Концентрация окисного железа вычисляется по разности между общим и закисным.

Содержание окисного железа оказалось равным 87,3 мг-экв. и закисного — 65,2 мг-экв. в литре почвенного раствора.

Микроскопическое исследование этого грунта, произведенное по нашей просьбе в Гидрохимическом институте АН СССР покойным старшим научным сотрудником М. П. Головковым, показало наличие в песке гидротроилита в виде правильных черных шариков. Очевидно появление ионов окисного и закисного железа и понижение величины pH явилось результатом окисления гидротроилита, происшедшего вероятно одновременно идущими физико-химическими и микробиологическими процессами.

Повидимому, в природных условиях в этой болотной почве, в зависимости от увлажнения, благодаря слабому проникновению атмосферного кислорода, происходили восстановительные процессы, в результате которых вымытое из верхних горизонтов закисное железо накапливалось в нижних слоях почвы в виде сернистых соединений — главным образом гидротроилита. В летний период, вследствие просыхания болота на значительную глубину, заметно увеличивался доступ атмосферного кислорода, и сернистые соединения железа, окисляясь, давали ионы окисного и закисного железа и свободную серную кислоту.

Серная кислота, действуя на твердую фазу почвы, выщелачивала, в частности, глинозем с образованием сульфата алюминия. Аналогичного мнения придерживался К. Д. Глинка (³).

Имея вышеуказанный фактический материал, нам казалось небезинтересным исследование в этой болотной почве окислительно-восстановительных условий в связи со щелочно-кислотными.

Следует отметить, что в силу микропестроты рельефа дна бывшего болота разрезы, заложенные здесь всего в нескольких десятках метров друг от друга, обнаруживают неодинаковую последовательность генетических горизонтов, поэтому нам пришлось рыть несколько разрезов, в одном из которых чередование и мощность горизонтов были такими же, как и в разрезе 4.

Окислительно-восстановительный потенциал и рН были измерены в трех нижних горизонтах (в двух верхних горизонтах, ввиду их незначительного естественного увлажнения, измерения не могли быть осуществлены). Окислительно-восстановительный потенциал и рН мы

Таблица 1
Величина рН и окислительно-восстановительного потенциала по горизонтам бывшей болотной почвы

Глубина горизонтов в см	рН	E_h в мв.
78—100	4,70	674,5
100—120	5,60	458,5
120—131	6,04	352,8
131—158	6,27	212,0

измеряли непосредственным втыканием в почвенные горизонты гладких платиновых и игловидных стеклянных электродов. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент конструкции П. А. Крюкова (⁶), также находящийся в контакте с почвой.

Измерения производились потенциометрической установкой с ламповым усилителем.

В табл. 1 приводятся результаты измерений.

Графическое изображение зависимости окислительно-восстановительного потенциала от величины рН представлено на рис. 1.

Понижение величины окислительно-восстановительного потенциала с ростом величины рН, как видно на рис. 1, имеет тот же характер, что и зависимость, найденная между этими величинами П. А. Крюковым и Г. П. Авсеевичем (⁴) в лабораторных условиях. Это пониже-

Зависимость окислительно-восстановительного
потенциала от pH

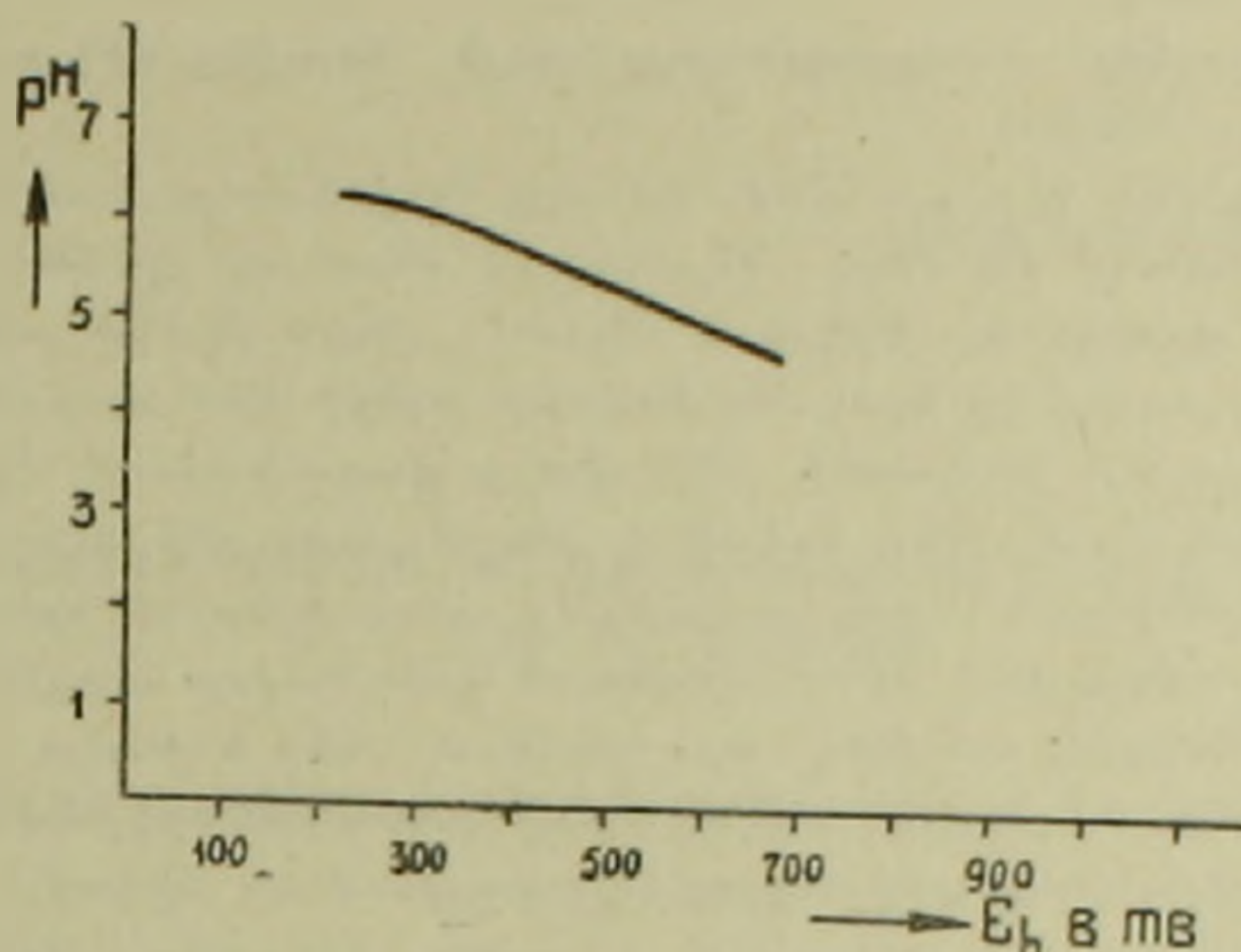


Рис. 1.

ние связано с уменьшением растворимости гидроокиси железа при увеличении значения pH.

Таким образом, эта зависимость еще раз подтверждает мысль о том, что природа сильной активной кислотности в этой бывшей болотной почве связана с превращениями соединений железа.

Лаборатория агрохимии Академии наук
Армянской ССР

Ն. Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ

Սևանա լճի ափի նախկին նահնգային հողի մի քանի հորիզոնների
ուժեղ թթվության բնույթի մասին

Կենդանի բնության մեջ չափ են տարածված հակադարձելի և անհակադարձելի
օքսիդացման - վերականգնման պրոցեսները:

Հողի մեջ բնթացող օքսիդացման - վերականգնման պրոցեսները չափազանց բարդ
են և առայժմ բիշ ուսումնասիրված:

Հողագիտական հետազոտությունների այս ուղղությամբ կատարված ուսումնասի-
րություններից պարզվել է, որ պրոցեսների բնթացքը հիմնականում պայմանավորված է՝
ջրածնի, ծծմրի, ազոտի, ֆոսֆորի, երկաթի, մանգանի և այլն էլեմենտների միացու-
թյունների, ինչպես նաև բաղաժաթիվ օրգանական նյութերի ու նրանց բաղադրիչ մասերի
փոփոխություններով:

Սևանա լճի հարավային ափին, Մարտունի գյուղի արևելյան կողմում գտնվող
նախկին ճահճային հողի ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ նրա ստորին հորիզոննե-
րը ունեն բավական ուժեղ ակտիվ թթվություն (ջրային սուսպենդիայում ստորին երկու
հորիզոնների pH-ը համապատասխանաբար հավասար էր՝ 3,94 և 3,48):

Հայաստանում նման ակտիվ թթվություն ունեցող հողեր չեն հանդիպում, ուստի
ստացված տվյալները որոշ հետաքրքրություն առաջացրին և մենք որոշեցինք պարզել այս
թթվության բնույթը: Այս հողի բնական խոնավություն ունեցող նմուշից մամլելու մի-
ջոցով դուրս է մղված հողային լուծույթի pH = 4,13: Սակայն քսան օր հետո, երբ այդ
լուծույթը կոնսերվացիայի նստատակով մի քանի կաթիլ սնդիկի հետ թողված էր հետազա-

հետադոտություն համար, նրա մեջ դոյաղավ ալյումինումի հիդրօքսիդի նստվածք և լուծույթի pH-ն ընկավ մինչև 3,38: Ակտիվ թթվությունը դուրսանիչի այս շեղակի անկումը տեղի ունեցավ շնորհիվ ալյումինումի սուլֆատի հիդրօքսիդի հետևանքով լուծույթում առաջացած ազատ ծծմբական թթվի: Այս լուծույթի անալիզից սլարդվեց, որ նրա մեջ երկաթի միայն հետքեր կան:

Հետաքրքիր տվյալներ ստացվեցին այդ նույն նմուշից մեկ ամիս հետո երկրորդ անգամ լուծույթ դուրս մղելիս:

Այսպիսի անոթի մեջ, ուր պահված էր այդ հողի նմուշը առաջին անգամ լուծույթ դուրս մղելու համար նմուշի մի մասը վերցնելուց հետո՝ օդ էր մտել և հողի մեջ ընթացել էին օքսիդացման պրոցեսներ: Երկրորդ անգամ դուրս մղված լուծույթի շաղանակահարմրավուն դույնը վկայում էր նրա մեջ երկաթի աղերի մեծ պարունակության մասին: Անալիզից սլարդվեց, որ այս լուծույթի մեկ լիտրը պարունակում է՝ 87,3 մգ-էկվ. եռավալենտ ու 65,2 մգ-էկվ. երկվալենտ երկաթ և թարմ լուծույթի $\text{pH}=1,85$:

Այս նմուշի միկրոսկոպիկ հետազոտությունը ցույց տվեց, որ նրա մեջ երկաթի սուլֆիդը գտնվում է հիդրոտրոիլիտի ձևով, որպես ռեկանսավոր զնդիկներ:

Հայտնի է, որ երկաթի սուլֆիդի այս կոլոիդալ ձևը ենթակա է արագ օքսիդացման: Հավանաբար համատեղ ընթացող ֆիզիկո-քիմիական և միկրոբիոլոգիական պրոցեսների հետևանքով սուլֆիդների օքսիդացումից ստացվում են երկաթի սուլֆատային միացություններ: Որոնց հիդրօքսիդից ստացվում է ազատ ծծմբական թթու և բարձրանում է լուծույթի ակտիվ թթվությունը:

Ունենալով վերահիշյալ տվյալները, մենք հետաքրքիր համարեցինք հետազոտել այդ հողի օքսիդացման-վերականգնման և թթվա-հիմքային պրոցեսների վիճակը ընական պայմաններում:

Ինչպես երևում է աղյուսակում բերված տվյալներից և նկ. 1-ում ստացված գրաֆիկական պատկերից, pH-ի արժեքի աճման հետ օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալ նվազումն ունի այնպիսի բնույթ, ինչպիսին լարորատոր պայմաններում, կրյուկովն ու Ալփենիչը (5) գտել են մաքուր ֆերրո-ֆերրի սիստեմի համար: Այդ նվազման էությունը կայանում է նրանում, որ pH-ի արժեքի աճման հետ փոքրանում է եռարժեք երկաթի հիդրօքսիդի լուծելիությունը:

Այսպիսով, մեր ստացած բոլոր տվյալները միմյանց լրացնելով դալիս են ասելու այն մասին, որ այս՝ նախկին ճահճային հողի ստորին հորիզոնների ուժեղ ակտիվ թթվությունը կապված է նրա մեջ եղած երկաթի միացությունների ձևափոխությունների հետ:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. К. В. Беригича, А. А. Звализян, Г. П. Максимюк, Проблемы советск. почвовед. Почвенный институт им. В. В. Докучаева, Изд. АН СССР, сб. XI, стр. 189, 1940.
2. Г. Н. Высоцкий, Глей, 1905. 3 К. Д. Глинка, Почвоведение, стр. 415, 1932. 4 В. Л. Анян, диссертация, 1951. 5 П. А. Крюков и Г. П. Авсеевич, Труды ИОВИУА, 1933. 6 П. А. Крюков, Руководство для полевых и лабораторных исследований почв, том IV, вып. 2, изд. АН СССР, 1947.