

Процессы трансформации соединений железа в почвах рисовых агроценозов Кубани*

О.А. Гуторова, к.б.н., А.Х. Шеуджен, д.б.н., профессор, академик РАН, ФГБНУ ВНИИ риса, ФГБОУ ВО Кубанский ГАУ, Т.А. Зубкова, д.б.н., МГУ им. М.В. Ломоносова

Железо является необходимым и незаменимым элементом минерального питания и активным регулятором окислительно-восстановительных (ОВ) процессов в почве. Генезис рисовых почв тесно связан с трансформацией соединений железа [1, 2]. Периодически возникающие восстановительные процессы в рисовой почве благоприятствуют питанию растений риса железом. В растение этот элемент поступает в виде катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также в форме хелатов [2]. Восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} в почве начинается при $pH=6,0$ ед. и снижении ОВП до 220 мВ, а также в условиях $pH=7,0$ ед. и ОВП, равном 160 мВ [9]. Это благоприятно влияет на обеспеченность растений риса железом, но при определённых условиях может оказать и отрицательное воздействие. В восстановленной среде при низких значениях ОВП порядка 100–200 мВ и ниже Fe^{2+} может осаждаться в рудообразной форме и быть в недоступной для растений форме [2].

Избыток в почвенном растворе Fe^{2+} может вызвать токсикоз у растений риса. Наличие Fe^{2+} в почве более 10 г/кг способно оказывать отрицательное воздействие на всходы риса. В это

время корневая система выделяет недостаточное количество кислорода. Поэтому восстановленное железо в ризосфере корней окисляется не полностью и частично проникает в клетки корня, окисляясь там кислородом, предназначенным для окисления внутриклеточных процессов. При этом Fe^{2+} переходит в гидроокисные формы, выпадает в осадок, образуя друзы в клетках и закупоривая проводящие сосуды, что может привести к ослаблению и даже изреживанию всходов. Наличие восстановленного железа в затопленной почве до 500 мг/л почвенного раствора не оказывает вредного действия на прорастание семян риса [3]. По данным Т. Aung, при концентрациях Fe^{2+} 500–2500 мг/л потери урожая риса могут варьировать от 40 до 100% [10].

С другой стороны, при накоплении Fe^{2+} в почвенном растворе создаются условия для связывания сероводорода, устранения продуктов анаэробного разложения, являющихся токсичными для риса. В результате реакции $FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$ образуется нерастворимое в воде сернистое железо, безвредное для растений риса, кристаллизующееся в форме гидротроилита — $FeS \times nH_2O$ [3]. Для нейтрализации одной весовой части сероводорода требуется около 2,1 части Fe^{2+} , т.е. не более 20–30% от общего его запаса [4].

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и министерства образования, науки и молодёжной политики Краснодарского края в рамках научного проекта № 16-44-230473

В связи с вышеизложенным целью исследования являлось изучение окислительно-восстановительных процессов и трансформации соединений железа в рисовых почвах Кубани.

Материал и методы исследования. Исследование проведено на рисовой оросительной системе ЭСП «Красное» Красноармейского района. Объекты исследования — рисовые лугово-чернозёмная и лугово-болотная почвы. В пределах указанных типов почв выбраны ключевые участки, занятые как под посевами риса по одинаковым предшественникам, так и под многолетними травами:

Участок 1. Рисовая лугово-чернозёмная почва. Посев риса 1-го года после занятого пара (озимая пшеница).

Участок 2. Рисовая лугово-болотная почва. Посев риса 1-го года после занятого пара (озимая пшеница).

Участок 3. Рисовая лугово-чернозёмная почва. Посев многолетних трав 2-го года.

Участок 4. Рисовая лугово-болотная почва. Посев многолетних трав 2-го года.

Отбор почвенных образцов на участках проводили одновременно в центральной части чека на учётных площадках. Их отбирали в пахотном (0–10 и 10–20 см) и подпахотном (20–30 и 30–40 см) слоях почвы. Почвенно-режимные наблюдения осуществляли до создания слоя воды над поверхностью почвы и после её затопления: 30 (всходы, июнь), 60 (кущение, июль), 90 (цветение, август) и 120 дней (полная спелость зерна, после сброса воды с чека, сентябрь). В почве определяли: содержание двух- (FeO) и трёхвалентного (Fe_2O_3) подвижного железа в 0,1 н растворе H_2SO_4 ; рН (ед.) при соотношении почвы к воде 1:2,5 и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП, Eh, mV) в образцах ненарушенного сложения в слое 0–10 см потенциометрическим методом [5]. Величину парциального давления водорода (rH_2) вычисляли как: $\text{rH}_2 = \text{Eh} / 30 + 2\text{pH}$ [5, 6].

Результаты исследования. Напряжённость ОВ процессов в почвах с различной величиной рН среды оценивается по величине rH_2 . В хорошо аэрируемых почвах показатель $\text{rH}_2 > 27$, при развитии восстановительных процессов $\text{rH}_2 < 27$, а при интенсивных восстановительных процессах $\text{rH}_2 < 20$. За границу анаэробноза принимается rH_2 , равный 27 [6].

Проведённое исследование показало, что после затопления рисовых чеков (конец апреля – начало мая) происходит резкая смена окислительных процессов восстановительными. Наибольшие значения ОВП отмечены до затопления рисовых почв при rH_2 , равном 25–28. После создания слоя воды потенциал почвы постепенно уменьшался, достигая минимальных величин в период цветения риса. В этот период зафиксированы отрицательные показатели ОВП в слое 0–10 см до 127–167 mV при рН=7,10–7,36 ед. Разница между показателями

ОВП перед затоплением почвы и в период максимального развития восстановительных процессов (в фазу цветения растений) достигала 502–630 mV. После сброса воды с рисовых полей и просушивания почв активизируются окислительные процессы и значения потенциала увеличивались (рис. 1). Однако благодаря способности почв определённое время после уборки урожая риса находиться в состоянии полного влагонасыщения и повышенного уплотнения пахотного слоя, в них процесс окисления восстановленных продуктов затруднён [7].

Разные почвы обладают неодинаковой устойчивостью к изменению ОВП [8]. Величина снижения потенциала связана с генетическими особенностями почв. Ещё до затопления рисовых чеков разница потенциалов между почвами лугово-болотного и лугово-чернозёмного типа составляла 88 mV. Наиболее сильно восстановительные процессы выражены на лугово-болотной почве в начале вегетации риса (участок 2). Так, через 30 дней после её затопления, что соответствовало фазе всходов, значения ОВП снизились с 375 до 171 mV, а rH_2 равен 17. Это указывало на создавшиеся в верхнем слое 0–10 см сильно восстановленные условия (рис. 1). Отсутствие в этот период у растений достаточно развитой корневой системы может вызвать их угнетение или гибель. Сброс оросительной воды с рисовых чеков, проводимый в этот период, улучшает аэрацию почвы, что благоприятно отражается на развитии растений риса.

Наилучшие условия аэрации наблюдались в рисовой лугово-чернозёмной почве (участок 1). После 30 дней пребывания почвы в затопленном состоянии ОВП в слое 0–10 см снизился с 463 до 323 mV, при этом $\text{rH}_2 = 24$. Это свидетельствовало о преобладании в почве слабых восстановительных условий (рис. 1).

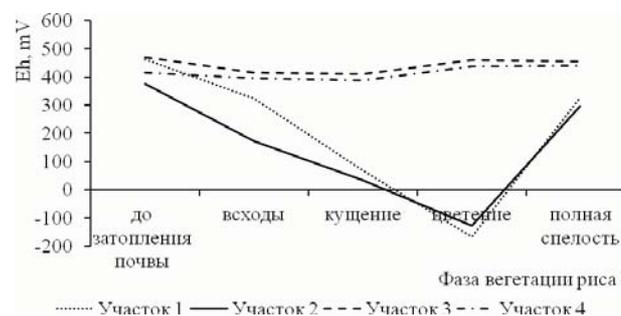


Рис. 1 – Динамика окислительно-восстановительного потенциала (Eh) в слое 0–10 см рисовых почв

В дальнейшем, независимо от типа почв, в них развивались сильные анаэробные процессы. Уже к фазе кущения растений риса rH_2 в почвах понизился до 16. Однако наибольшей напряжённости восстановительные процессы достигали через 90 дней затопления почвы, т.е. в фазу цветения растений. При этом в более обогащённой гумусом лугово-болотной почве ОВП был ниже, чем в

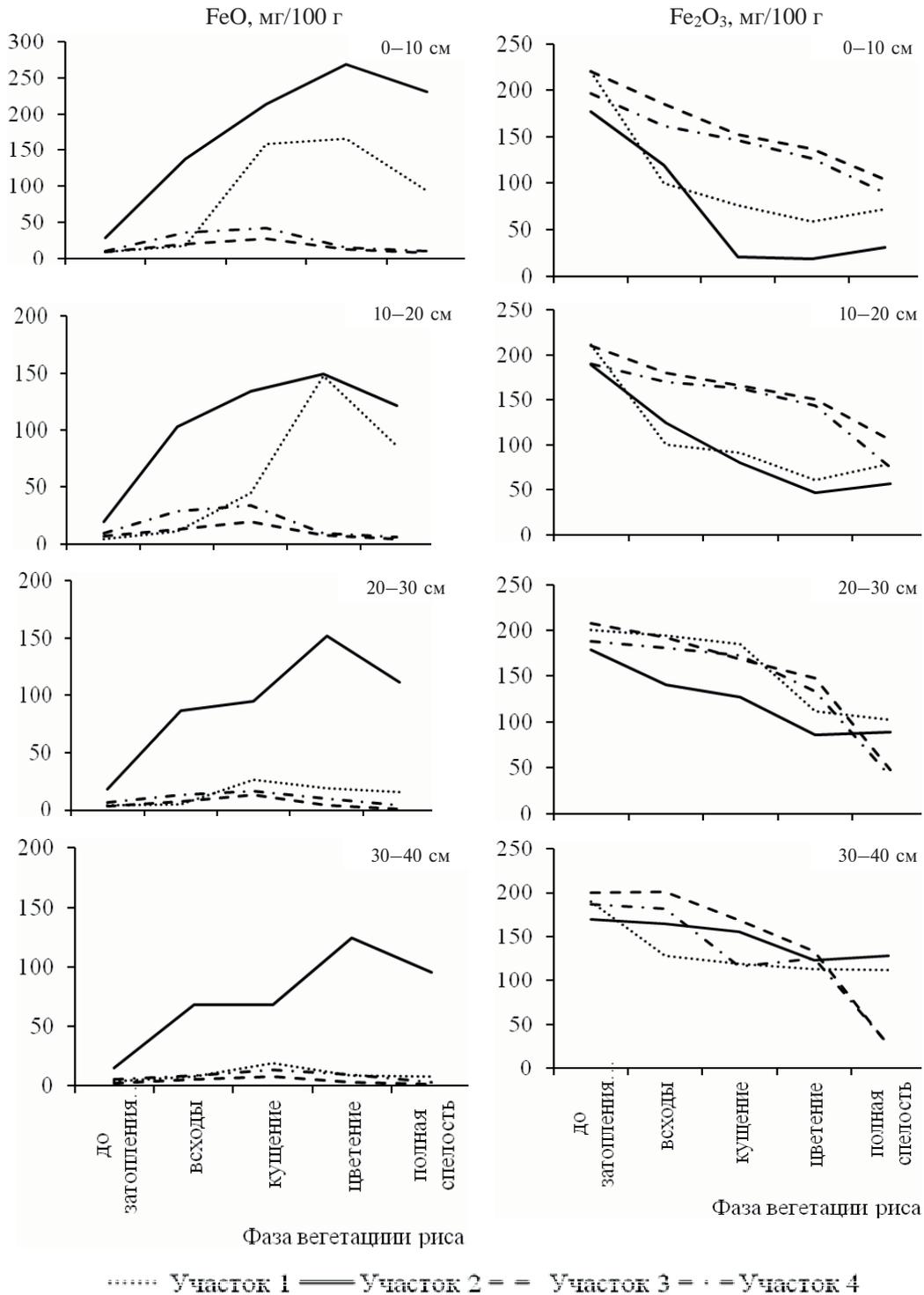


Рис. 2 – Динамика содержания двух- (FeO) и трёхвалентного (Fe_2O_3) железа в рисовых почвах

лугово-чернозёмной. Разница потенциалов между почвами составила 40 mV, а величина rH_2 была одинаковой, равной 9–10. После прекращения подачи воды на рисовые чеки и создания аэробных условий ОВП более интенсивно возрастал на рисовой лугово-чернозёмной почве, что указывало на довольно быстрое окисление восстановленных соединений.

Исследования показали, что развитие восстановительных процессов привело к трансформации

труднорастворимых соединений железа Fe_2O_3 в более подвижные реакционные формы FeO . После снижения ОВП содержание восстановленного железа в почве и количественное соотношение $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ резко возросло, что указывало на создание восстановленной среды. Интенсивность накопления FeO увеличивалась по мере нарастания напряжённости восстановительных процессов в почве. В период анаэробнозиса снижалось содержание Fe_2O_3 в почве, а при смене анаэробных

условий аэробными их количество вновь резко повышалось.

Разный режим ОВ условий рисовых лугово-чернозёмной и лугово-болотной почв оказал неодинаковое влияние на динамику содержания в них соединений железа (рис. 2).

Для рисовой лугово-болотной почвы (участок 2) характерно слабое проявление восстановительных процессов ещё до её затопления ($\text{rH}_2=25$). Суммарное содержание двух- и трёхвалентного железа в пахотном (0–10 и 10–20 см) и подпахотном (20–30 и 30–40 см) слоях почвы составляло соответственно 183,32 и 174,56 мг/100 г почвы. Подвижное железо представлено соединениями трёхвалентной формы ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1,0$). В то же время весной, до затопления почвы, было обнаружено достаточно высокое содержание недоокисленного железа не только в пахотном слое, но и в подпахотном. Так, на долю FeO приходилось 8–14%, а на Fe_2O_3 86–92% от суммы FeO + Fe_2O_3 . И по сравнению с рисовой лугово-чернозёмной почвой (участок 1) содержание FeO было больше в 3,0–4,5 раза.

Через месяц после затопления лугово-болотной почвы произошло резкое увеличение содержания FeO и снижение количества Fe_2O_3 , особенно в верхнем слое 0–10 см ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=1,16$). Это, несмотря на периодические сбросы воды с чеков в фазу всходов риса, направленные на проветривание и обогащение почвы кислородом воздуха. Хотя в более глубоких слоях почвы сохранялись слабые окислительные условия. Так, соотношение FeO/ Fe_2O_3 в слоях почвы 10–20, 20–30 и 30–40 см составляло 0,83; 0,62 и 0,42 соответственно.

В фазах кушения и цветения растений риса продолжалось накопление восстановленного железа в почве, достигая своего максимума через 90 дней с момента затопления рисового чека при ОВП = –127 мВ и рН = 7,36 ед. При этом по мере возрастания восстановительных процессов количество трёхвалентного железа в почве резко сокращалось, особенно в верхних слоях 0–10 и 10–20 см (рис. 2). В период наибольшей напряжённости восстановительного режима (фаза цветения растений) соотношение FeO/ Fe_2O_3 в слое 0–10 см повысилось до 14,0. Анаэробная обстановка сохранялась и в нижних слоях почвы – 10–20, 20–30 и 30–40 см. Только восстановительные процессы выражены слабее ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=3,2$; 1,8 и 1,0 соответственно).

Совершенно иной ОВ режим в рисовом поле складывался на лугово-чернозёмной почве (участок 1). До посева и затопления чека суммарное содержание подвижного железа в пахотном и подпахотном слоях почвы составляло соответственно 215,61 и 195,03 мг/100 г почвы. При этом на долю FeO приходилось 2,01–3,73%, а на Fe_2O_3 – 96–98% от суммы. Больше всего недоокисленного железа содержалось в слое 0–10 см и уменьшалось с глубиной в 2 раза.

Если до затопления лугово-чернозёмной почвы содержание FeO сравнительно с участком 2 небольшое, то после создания слоя воды в чеке его количество возросло. Однако в фазе всходов всё ещё преобладало трёхвалентное железо при соотношении $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1,0$. Это объясняется тем, что в этот период были сбросы воды с чеков и почва хорошо обогатилась кислородом воздуха. Но после создания постоянного слоя воды, начиная с фазы кушения до цветения растений риса, отмечено накопление двух- и снижение содержания трёхвалентного железа. Максимальное содержание восстановленного железа достигалось в фазу цветения риса при ОВП = 167 мВ и рН = 7,10 ед. В этот период количественное соотношение FeO/ Fe_2O_3 в слоях 0–10 и 10–20 см увеличилось до 2,8 и 2,4 соответственно. Это указывало на протекание в почве восстановительных процессов. С глубиной почвы их напряжённость заметно ослаблялась. Об этом свидетельствовал очень узкий диапазон соотношений FeO/ Fe_2O_3 в слоях 20–30 и 30–40 см, равных соответственно 0,17 и 0,07, указывающих на преобладание в почве окислительной среды.

После сброса воды с рисовых чеков восстановленное железо постепенно окислялось кислородом воздуха. При этом в рисовой лугово-болотной почве оно происходило медленно по сравнению с лугово-чернозёмной (в слое 0–10 см $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=7,4$ при ОВП = 295 мВ против $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3=1,3$ при ОВП = 326 мВ). Причём нижние слои почвы более восстановлены, чем верхние 0–10 см, что в первую очередь связано с быстрым просыханием последнего.

В незатопленных рисовых почвах под посевами многолетних трав в течение всего оросительного сезона доминирует трёхвалентное железо ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1,0$) и сохраняется постоянный окислительный режим. При этом на рисовой лугово-болотной почве (участок 4) окислительные процессы развиты значительно слабее. На это указывало более высокое содержание в почве недоокисленного железа и более низкий ОВП, колеблющийся в пределах от 388 до 440 мВ при рН = 7,10–7,47 ед. и $\text{rH}_2=27–29$ (рис. 1, 2).

Лучшие условия аэрации под многолетними травами складывались в рисовой лугово-чернозёмной почве (участок 3). Значения ОВП в течение всего периода измерений колебались в слое 0–10 см от 410 до 470 мВ при рН = 6,59–7,57 ед. и $\text{rH}_2=28–30$. По сравнению с участком 4 содержание недоокисленного железа в почве было меньше (в среднем за весь период): в слое 0–10 см на 33%, в слоях 10–20 и 20–30 см на 41% и в слое 30–40 см на 51%. Соответственно содержание Fe_2O_3 в почве было повышенным (в среднем за весь период): в слое 0–10 см – на 9,72%, в слое 10–20 см – на 8,63%, в слое 20–30 см – на 6,35% и в слое 30–40 см – на 12,67% (рис. 1, 2).

Но, несмотря на типовые различия почв, содержание FeO под многолетними травами на протяжении всего оросительного сезона в большей степени зависело от погодных условий и максимально наблюдалось в верхнем слое 0–10 см, особенно в июне-июле после выпадения обильных осадков.

Выводы. Восстановительные процессы, создающиеся в рисовых почвах после затопления, приводят к трансформации труднорастворимых соединений железа Fe_2O_3 в более подвижные реакционные формы FeO. Динамика соединений железа соответствует развитию ОВ процессов: максимум содержания FeO и минимум количества Fe_2O_3 зафиксировано в период отрицательных значений ОВП. Максимальное восстановление железа на рисовых лугово-болотной и лугово-чернозёмной почвах достигается к фазе цветения растений риса соответственно при ОВП = -127, рН = 7,36 ед., $rH_2 = 10$ и ОВП = -167 мВ, рН = 7,10 ед., $rH_2 = 9$. Наибольшее накопление восстановленного железа происходит в верхнем слое почвы 0–10 см. К периоду наибольшей напряжённости восстановительных процессов (фаза цветения растений) на рисовой лугово-болотной почве соотношение FeO/ Fe_2O_3 в слое 0–10 см возрастает до 14,0 с сохранением анаэробной среды в более нижних слоях 10–20, 20–30 и 30–40 см (FeO/ Fe_2O_3 = 3,2; 1,8 и 1,0 соответственно). На рисовой лугово-чернозёмной почве соотношение FeO/ Fe_2O_3 в слоях 0–10 и 10–20

см более узкое, равное 2,8 и 2,4 соответственно. С глубиной почвы анаэробные процессы сильно снижаются (FeO/ Fe_2O_3 = 0,07–0,17). В незатапливаемых рисовых почвах под многолетними травами преобладает окислительный режим и трансформация соединений железа не выражена.

Литература

1. Гуророва О.А., Шеуджен А.Х. Содержание железа в лугово-чернозёмной почве рисовых полей в условиях Кубани // Плодородие. 2016. № 3 (90). С. 15–18.
2. Шеуджен А.Х. Железо в питании и продуктивности риса / А.Х. Шеуджен, В.В. Прокопенко, Т.Н. Бондарева, М.Н. Броун. Майкоп: ГУРИПП «Адыгея», 2004. 152 с.
3. Ежов Ю.И. Значение восстановительных процессов в почвах при культуре риса // Почвоведение. 1962. № 2. С. 51–57.
4. Шарапов И.Д. Восстановительные процессы в прикорневой зоне риса и влияние их на плодородие почв // Повышение плодородия почв рисовых полей. М.: Изд-во «Наука», 1977. С. 49–70.
5. Лабораторно-практические занятия по почвоведению: учебное пособие / М.В. Новицкий, И.Н. Донских, Д.В. Чернов, А.В. Назарова, С.П. Мельников, Н.Н. Баева, А.В. Лаврищев. СПб.: Проспект Науки, 2009. 320 с.
6. Савич В.И. Мелиоративная и агрономическая оценка окислительно-восстановительного состояния почв: учеб. пособие. М.: Изд-во РУДН, 2006. 482 с.
7. Бочко Т.Ф. Окислительно-восстановительные процессы в почвах рисовых полей Кубани / Т.Ф. Бочко, К.М. Авакян, А.Х. Шеуджен, Е.М. Харитонов, И.Д. Черниченко, В.П. Суэтов. Майкоп: ГУРИПП «Адыгея», 2002. 52 с.
8. Николаева С.А. Устойчивость почв дельтовых экосистем в условиях интенсивного орошения (для целей рисосеяния) // Почвоведение. 1995. № 10. С. 1226–1232.
9. Brümmer G. Redoxpotentiale und redoxprozesse von Mangan, Eisen und Schwefelverbindungen // Geoderma. 1974. Bd. 12. № 3. S. 207–222.
10. Aung T. Physiological mechanisms of iron toxicity tolerance of lowland rice // Thesis Master Sci. Bonn. 2006. 106 p.