

УДК 631.23

Б. Ф. ГОВОРЕНКОВ

**ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ЛИЗИМЕТРА НА ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИЗИМЕТРИЧЕСКИХ ВОД**

В результате многолетнего полевого и лабораторного опытов установлено, что лизиметры из оцинкованного железа не обладают химической устойчивостью в кислой почвенной среде. При взаимодействии с почвенным раствором они отдают в раствор цинк, что приводит к существенному изменению химических показателей лизиметрических вод, особенно их кислотности. Лизиметры из винипласта на состав лизиметрических вод влияния не оказывают.

Почвенный раствор является одним из наиболее активных агентов трансформации и перемещения веществ в почвенном профиле. Он дает возможность получить интегральное отражение особенностей биологических и физико-химических процессов, совершающихся в почве. Отсюда понятен интерес к изучению одного из компонентов почвенного раствора — лизиметрических вод. В нашей стране этот интерес особенно возрос после того, как Шиловой [10] была предложена простая и удобная конструкция лизиметрической установки, позволяющая получать лизиметрические воды из почвы с минимальным нарушением естественных условий формирования их химического состава. Эта конструкция с теми или иными изменениями остается наиболее распространенной и в настоящее время. Наибольшие изменения коснулись материала, из которого изготавливаются лизиметры.

Е. И. Шилова предложила и в последующих своих исследованиях использовала лизиметры, изготовленные из оцинкованного железа. Такими же лизиметрами пользовались и многие другие исследователи (часто авторы указывают, что они применяли лизиметры конструкции Е. И. Шиловой, но не уточняют, из какого материала эти лизиметры сделаны). Широкое применение металлические лизиметры, в том числе из оцинкованного железа, нашли в исследованиях начала XX века. В основном их использовали в агрохимических исследованиях (в опытах с удобрениями) и для изучения количества просочившейся воды [3]. Однако Пономарева [6] высказала сомнение в пригодности лизиметров из оцинкованного железа для получения почвенных растворов в их естественном состоянии и предложила использовать для изготовления лизиметров кислотоустойчивый полимерный материал — винипласт. Лизиметры из винипласта превосходно зарекомендовали себя в исследованиях многих авторов. Их механическая прочность обеспечивается достаточной толщиной используемого материала (оптимально 3—4 мм). Широкое распространение получили также лизиметры из оцинкованного железа с защитным покрытием, чаще всего с битумным лаком, лизиметры из органического стекла и других полимерных материалов. Недавно предложены эмалированные металлические лизиметры [11]. Но непосредственного исследования влияния материала лизиметра на химические показатели почвенных растворов, исключая опыты Баракова по выщелачиванию бетона [3], насколько нам известно, не проводили. Между тем этот вопрос, учитывая агрессивность поч-

венной среды и разнозначность получаемых экспериментальных данных на близких объектах [7, 11], приобретает исключительно важное значение.

На одном из объектов лизиметрических исследований на Карельском перешейке — скрытоподзолистой песчаной почве под хвойным лесом — нами совместно с В. В. Пономаревой были установлены на глубине 15 см под гор. А, два лизиметра по Е. И. Шиловой размером 40×40 см; один изготовлен из винипласта, другой — из оцинкованного железа без дополнительных покрытий. Почва кислая, ненасыщенная основаниями; минимальные значения рН почвы наблюдаются в горизонте установки лизиметра — 4,02 в водной и 3,32 в солевой суспензиях. Воды для анализа откачивали из приемников лизиметров четыре раза в год по сезонам: осенью, зимой, весной, летом. Определение рН и титрование кислотности до рН 8,0 проводили потенциометрически на приборе ЛПМ-60М, освобождение пробы воды от  $\text{CO}_2$  и летучих кислот проводили продуванием через воду воздуха, лишенного  $\text{CO}_2$ . Бикарбонат-ион определяли титрованием по метил-оранжу, хлор — меркурометрически. Определение нитратов делали с фенолдисульфоновой кислотой. Калий, натрий, кальций, магний определяли непосредственно из воды; первые — на пламенном фотометре, вторые — трилонометрически с использованием гидроксилamina и диэтилдитиокарбамата натрия для связывания мешающих ионов. Содержание железа, алюминия, марганца, фосфора, серы определяли после прокаливания сухого остатка лизиметрических вод и отделения кремнезема; содержание железа — объемным методом с роданидом, алюминия, марганца, фосфора — колориметрически, серы — весовым методом. В аналитической обработке материала принимала участие А. И. Бирюкова.

При рассмотрении полученных данных необходимо иметь в виду, что химическому составу лизиметрических вод присуща определенная пространственная вариабельность, вызванная пространственными различиями свойств почвы, условиями фильтрации растворов, влиянием растительного полога и прочими причинами. Однако, как показывают наши специальные наблюдения (постановка лизиметров в 6-кратной повторности), эти пространственные различия не столь велики, чтобы обусловить коренную перестройку качественного состава лизиметрических вод в пределах одного генетического горизонта почвенного профиля.

Количество воды, собираемое лизиметрами, изготовленными из разного материала, различается незначительно. В пересчете на площадь лизиметра ежегодное промачивание 15-сантиметрового слоя почвы составляет в среднем 166 мм над лизиметром из оцинкованного железа и 128 мм над лизиметром из винипласта. Содержание в лизиметрических водах углерода, азота (по Кьельдалю), фосфора, кремния, серы, калия, натрия, кальция, полученных тем и другим лизиметром, характеризуется величинами одного порядка (табл. 1, 2). Различия здесь могут быть обусловлены пространственной вариабельностью химического состава вод. Зато содержание железа, алюминия, марганца в лизиметрических водах из винипластового лизиметра превышает содержание этих элементов в водах, собранных лизиметром из оцинкованного железа, в 2 раза и более. Наоборот, нитратного азота гораздо больше (в несколько раз) в водах, полученных в лизиметре из оцинкованного железа. Но особенно велико влияние материала лизиметра на показания кислотности лизиметрических вод (табл. 3). Показатели рН лизиметрических вод, собранных винипластовым лизиметром, составляют 4,0—4,3, в то время как воды лизиметра из оцинкованного железа имеют рН 5,3—6,6. В последних, как правило, выше титровальная кислотность, обусловленная летучими кислотами и  $\text{CO}_2$ . В них постоянно присутствует бикарбонатный ион до 0,6 мг·экв/л, отсутствующий в лизиметрических во-

Содержание анионов и катионов (мг-экв/л) в лизиметрических водах из гор. А<sub>1</sub> скрытоподзолистой почвы

Год и сезон сбора воды	НСО <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сумма	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма	
1971. Лето	0,00	0,28	0,31	0,59	0,07	0,02	0,20	0,09	0,38	
	0,24	0,37	0,51	1,12	0,14	0,08	0,33	(0,73)	1,28	
	Осень	0,00	0,26	0,36	0,64	0,19	0,03	0,15	0,06	0,43
	0,31	0,30	0,41	1,02	0,19	0,04	0,11	(0,62)	0,96	
Зима	0,00	0,13	0,35	0,48	0,14	0,05	0,06	0,14	0,39	
	0,49	0,20	0,74	1,43	0,25	0,09	0,15	(0,82)	1,31	
1972. Весна		Не опр.			0,08	0,09	0,20	(0,22)	0,58	
				Не определялись						
Лето	0,08	0,14	0,29	0,51	0,05	0,10	0,22	(0,14)	0,51	
	0,00	0,22	0,24	0,46	0,13	0,04	0,16	0,20	0,53	
Осень	0,45	0,20	0,13	0,78	0,27	0,07	0,09	(0,47)	0,90	
	0,00	0,37	0,48	0,85	0,21	0,08	0,30	0,20	0,79	
Зима	0,45	0,32	0,49	1,26	0,16	0,06	0,21	(1,35)	1,75	
	0,00	0,14	0,56	0,70	0,17	0,07	0,27	0,10	0,61	
0,39	0,25	0,78	1,42	0,24	0,10	0,32	(0,84)	1,50		
1973. Весна				Не определялись						
Лето	0,42	0,14	0,45	1,01	0,17	0,06	0,29	(0,53)	1,05	
	0,00	0,21	0,58	0,79	0,30	0,04	0,22	0,06	0,62	
Осень	0,45	0,20	0,46	1,11	0,28	0,04	0,27	(0,69)	1,28	
	0,00	0,17	0,25	0,42	0,09	0,03	0,18	0,06	0,36	
Зима	0,46	0,18	0,37	1,01	0,13	0,04	0,28	(0,64)	1,09	
	0,00	0,12	0,28	0,40	0,07	0,04	0,28	0,23	0,62	
0,60	0,18	0,58	1,36	0,13	0,07	0,45	(1,06)	1,71		
1974. Весна	0,00	0,10	0,14	0,24	0,06	0,02	0,20	0,09	0,37	
Лето	0,14	0,12	0,25	0,51	0,05	0,05	0,33	(0,14)	0,57	
	0,06	0,10	0,29	0,45	0,05	0,07	0,33	(0,09)	0,54	
Осень	0,00	0,11	0,21	0,32	0,03	0,03	0,24	0,32	0,62	
	0,48	0,17	0,34	0,99	0,06	0,04	0,40	(0,80)	1,30	
Зима	0,00	0,12	0,34	0,46	0,02	0,04	0,22	0,54	0,82	
	0,40	0,15	0,34	0,89	0,08	0,03	0,34	(1,10)	1,55	
0,00	0,11	0,31	0,42	0,06	0,04	0,22	0,08	0,40		
0,40	0,13	0,47	1,00	0,12	0,04	0,35	(0,75)	1,26		
1975. Весна	0,00	0,09	0,26	0,35	0,06	0,03	0,19	0,01	0,29	
Лето	0,35	0,10	0,29	0,74	0,09	0,04	0,39	(0,39)	0,91	
	0,00	0,15	0,21	0,36	0,08	0,02	0,14	0,27	0,51	
Осень	0,20	0,12	0,26	0,58	0,07	0,03	0,24	(0,36)	0,70	
	0,00	0,40	0,15	0,55	0,14	0,07	0,30	0,06	0,57	
Среднее	0,35	0,22	0,31	0,88	0,13	0,07	0,43	(0,79)	1,42	
	0,00	0,19	0,31	0,50	0,11	0,04	0,21	0,16	0,52	
0,35	0,19	0,41	0,95	0,14	0,06	0,29	(0,63)	1,12		

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 для каждого сезона в верхней строке — данные для лизиметра из винипласта, в нижней — для лизиметра из оцинкованного железа. Зимой 1971 г. и весной 1974 г. в лизиметрах из оцинкованного железа проведены также определения состава воды из верхней части приемника (третья строка). В скобках — содержание магния при неполном устранении мешающих ионов.

дах из винипластового лизиметра. Причем в зависимости от материала лизиметра меняются химические показатели почвенных растворов и в сезонном аспекте. Так, если наиболее низкие значения pH наблюдаются в лизиметрических водах из винипластового лизиметра осенью и зимой, то при использовании лизиметра из оцинкованного железа наиболее кислая реакция почвенных растворов наблюдается обычно в весенний срок.

Столь существенные расхождения в качественном составе лизиметрических вод, полученных из одного и того же горизонта почвы разными лизиметрами, позволяющие совершенно различно трактовать их роль в осуществлении почвообразования [7, 11], никак не могут быть объяснены пространственной неоднородностью почвенных растворов. Ясно, что или винипластовые лизиметры подкисляют эти растворы, или лизиметры из оцинкованного железа их подщелачивают.

Таблица 2

Химический состав (мг/л) лизиметрических вод из гор. А<sub>1</sub> скрытоподзолистой почвы

Год и сезон сбора воды	Fe	Al	Si	Mn	P	C	N	NO <sub>3</sub>	Сухой остаток	Прокаленный остаток	Количество собранной воды, л	
1971. Лето	0,6	0,4	3,4	0,7	0,02	53,6	Не опр.	Не опр.	163,8	31,2	1,4	
	0,3	0,04	3,9	0,8	0,02	Не опр.	»	»	263,8	79,4	1,0	
	Осень	0,6	0,18	4,0	0,5	0,03	40,2	3,55	»	137,0	31,6	8,2
	0,6	0,14	4,6	0,15	0,03	58,0	4,06	»	227,8	79,4	5,8	
	Зима	1,1	0,5	0,7	0,3	0,03	40,0	3,94	»	144,2	40,8	13,2
1972. Весна	0,3	0,1	6,2	0,2	0,03	45,6	6,89	»	224,1	91,6	10,0	
	0,3	0,1	4,5	0,2	0,02	5,3	Не опр.	»	72,6	45,6	9,8	
	Не определялись											
	Лето	0,3	0,02	4,8	0,5	0,02	4,4	1,63	»	61,8	40,2	1,4
	0,8	0,1	4,8	0,6	0,02	36,2	3,43	»	141,4	37,8	3,9	
1973. Весна	0,6	0,1	6,6	0,2	0,03	47,6	4,00	»	204,8	72,0	1,6	
	Осень	0,8	2,3	7,0	1,2	0,02	54,8	3,39	»	226,2	69,0	4,6
	0,3	0,1	7,6	0,2	0,04	60,7	3,78	»	236,8	110,4	4,6	
	Зима	0,6	0,5	4,2	1,0	0,03	29,6	4,50	»	151,0	56,4	8,3
	0,3	0,2	4,8	0,6	0,04	37,6	5,15	»	258,2	116,8	7,6	
Не определялись												
1974. Весна	0,8	0,4	3,1	0,3	0,02	29,4	Не опр.	»	178,2	66,0	0,7	
	Лето	1,4	1,1	3,0	0,6	0,01	42,0	1,51	»	145,8	44,8	6,0
	0,8	0,4	2,8	0,2	0,01	57,1	2,70	»	216,0	76,6	5,9	
	Осень	0,6	0,7	2,8	0,7	0,003	24,4	1,26	»	101,0	32,4	7,9
	Зима	0,6	0,4	3,0	0,3	0,005	46,0	2,41	»	182,8	66,8	7,2
1975. Весна	1,9	2,0	3,6	0,5	0,03	27,9	2,20	0,58	114,2	37,4	4,6	
	3,4	0,7	4,3	0,2	0,03	57,3	Не опр.	1,55	261,0	115,6	3,1	
	Лето	1,1	1,5	2,1	0,3	0,05	27,4	1,53	0,68	99,0	25,0	4,1
	0,3	1,3	3,5	0,3	0,03	20,7	1,40	2,74	111,2	43,4	10,3	
	0,3	1,4	3,8	0,5	0,03	5,0	0,74	1,40	67,0	41,6	9,6	
1976. Весна	Лето	2,8	1,4	4,2	0,3	0,003	28,6	1,84	0,40	102,2	27,2	9,0
	1,1	0,8	3,5	0,1	0,06	65,4	2,30	0,70	266,2	85,4	13,1	
	Осень	2,0	3,3	4,7	0,4	0,02	27,1	1,46	0,60	119,0	44,6	3,5
	0,6	1,0	3,4	0,0	0,03	48,1	2,27	4,00	201,0	75,4	5,5	
	Зима	1,1	3,0	3,0	0,3	0,05	27,8	1,90	1,55	119,2	42,0	5,3
1977. Весна	0,8	0,5	2,6	0,0	0,05	31,1	2,24	8,50	178,2	79,0	6,5	
	Лето	1,1	2,1	2,6	0,2	0,03	30,3	1,65	1,42	111,6	26,6	2,0
	0,8	0,8	3,1	0,1	0,06	23,2	2,06	9,12	167,0	64,0	2,4	
	Осень	1,7	1,2	1,0	0,2	0,02	20,8	1,12	0,57	72,2	23,2	4,0
	Зима	0,3	0,7	1,2	0,2	0,02	26,7	1,47	0,56	120,2	25,2	6,0
1978. Весна	Осень	2,2	1,6	4,8	0,8	0,03	46,5	1,68	1,20	180,2	53,0	6,4
	0,3	0,4	4,8	0,03	0,04	37,3	2,37	6,10	208,6	88,6	5,4	
	Среднее	1,3	1,3	3,5	0,5	0,025	34,9	2,40	0,88	133,6	38,9	128*
	0,65	0,5	4,1	0,25	0,03	37,4	2,84	3,85	182,7	71,6	166*	

\* мл в гд.

Чтобы ответить на этот вопрос, мы поставили лабораторный эксперимент, в котором образцы различных лизиметрических материалов — винипласта, оцинкованного железа, органического стекла — размером по 70 см<sup>2</sup> в первой серии опытов и по 40 см<sup>2</sup> во второй и третьей сериях были залиты 125 см<sup>3</sup> лизиметрических вод, полученных в серии I винипластовым лизиметром из гор. А<sub>1</sub> скрытоподзолистой почвы, в серии II винипластовым лизиметром из гор. А<sub>2</sub> подзолистой почвы и в серии III лизиметром из оцинкованного железа из гор. А<sub>1</sub> скрытоподзолистой почвы. Через определенные сроки взаимодействия указанных материалов с лизиметрическими водами отбирали небольшие (по 10 мл) пробы последних для определения pH и титровальной кислотности. Полученные данные представлены в табл. 4.

В результате взаимодействия с винипластом и органическим стеклом кислых лизиметрических вод, полученных винипластовыми лизи-

Таблица 3

Титровальная кислотность (мг-экв/л) и рН лизиметрических вод из гор. А<sub>1</sub> скрытоподзолистой почвы

Год и сезон сбора воды	рН	Кислотность		
		от нелетучих органических кислот и ненасыщенных соединений	от СО <sub>2</sub> и летучих кислот	общая
1971. Лето	4,32	0,74	0,17	0,91
	5,40	0,67	0,28	0,95
Осень	4,16	0,67	0,16	0,82
	6,06	0,56	0,26	0,82
Зима	4,14	0,51	0,20	0,71
	6,22	0,50	0,44	0,94
1972. Весна	4,99	0,18	0,33	0,51
	5,44	Не опр.		0,34
Лето	5,28	0,15	0,09	0,24
	4,18	0,55	0,30	0,85
Осень	6,40	0,28	0,35	0,63
	3,96	0,96	0,28	1,24
Зима	6,40	1,08	0,22	1,30
	4,02	0,77	0,15	0,92
1973. Весна	6,36	0,86	0,39	1,25
	6,54	Не определялись		0,61
Лето	4,24	0,36	0,25	1,32
	6,34	0,86	0,46	1,43
Осень	4,14	0,30	1,13	0,93
	6,46	0,58	0,35	0,88
Зима	4,14	0,55	0,33	0,67
	6,62	0,63	0,04	1,20
1974. Весна	4,20	1,00	0,20	0,54
	5,46	0,48	0,06	0,46
Лето	4,82	0,38	0,08	0,44
	4,24	0,39	0,05	0,76
Осень	6,04	0,75	0,01	1,33
	4,06	0,69	0,64	1,20
Зима	6,32	0,67	0,53	1,48
	3,96	0,56	0,92	0,95
1975. Весна	6,50	0,95	0,60	1,28
	4,12	1,05	0,23	0,86
Лето	6,34	0,77	0,09	0,50
	4,24	0,29	0,21	0,90
Осень	6,00	0,72	0,18	1,51
	3,96	0,46	1,05	1,23
Среднее	6,38	1,23	0,00	1,29
	4,21	1,00	0,29	0,93
	6,05	0,74	0,19	0,96
		0,57	0,39	

метрами из подзолистой и скрытоподзолистой почвы, реакция этих вод практически не изменилась. Небольшое уменьшение титровальной кислотности и колебание рН на величину до 0,2 от исходного значения вполне могут быть объяснены изменениями свойств растворов, происходящими от недельного стояния при комнатной температуре вне контакта с почвенным воздухом. Столь же незначительны изменения реакции и при взаимодействии с винипластом нейтрального раствора, полученного лизиметром из оцинкованного железа. При взаимодействии этих лизиметрических вод с органическим стеклом наблюдается небольшое, но устойчивое повышение рН на величину до 0,54 от исходного значения.

При взаимодействии сильнокислых лизиметрических вод с оцинкованным железом произошло резкое уменьшение кислой реакции раствора до нейтральных значений. Показатель рН увеличился на 2,3—2,5 уже в первые 17 часов взаимодействия. В том же направлении, хотя и

Изменение рН и титровальной кислотности (в знаменателе, мг-экв/л) разных лизиметрических растворов при взаимодействии их с винипластом, оцинкованным железом и органическим стеклом

Дата анализа	I			II			III		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
22.XII. 18 час.	3,94*	3,94*	3,94*	4,30*	4,30*	4,30*			
23.XII. 11 час.	3,88	6,50	4,14	4,38	6,68	4,38	6,68*	6,68*	6,68*
	0,96	0,60	0,82	0,58	0,40	0,58			
24.XII. 14 час.	4,08	7,12	4,06	4,44	7,26	4,44	6,68	7,34	6,96
							0,72	0,70	0,66
26.XII. 11 час.	3,98	7,46	4,00	4,44	7,50	4,44	6,80	7,36	7,22
30.XII. 11 час.	4,04	7,68	4,02	4,38	7,68	4,40	6,60	7,42	7,22
	0,70	0,57	0,74	0,52	0,38	0,56	0,63	0,66	0,60

Примечание. Звездочкой обозначен исходный раствор: 1 — винипласт, 2 — оцинкованное железо, 3 — органическое стекло.

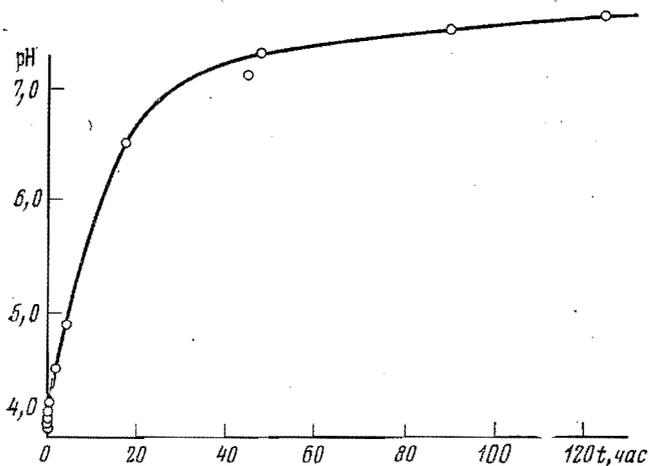
не столь существенно в абсолютном выражении, произошло смещение показателя рН и при взаимодействии с оцинкованным железом близких к нейтральным растворов, полученных лизиметрами из оцинкованного железа. Таким образом, если кислотоустойчивый полимерный материал винипласт не влияет на показатели кислотности лизиметрических вод, то оцинкованное железо резко изменяет реакцию почвенных лизиметрических растворов в сторону их подщелачивания. В отношении органического стекла необходима дополнительная проверка, так как реакция лизиметрических вод, близкая к нейтральной, наблюдается и в природных условиях [2], хотя катионный состав их будет при этом несколько иной, чем в III серии наших опытов.

Чем можно объяснить обнаруженное влияние оцинкованного железа на рН лизиметрических растворов и другие показатели их состава, отмеченные по данным полевых наблюдений?

Процесс оцинкования состоит в нанесении на поверхность стального листа тонкого слоя металлического цинка. Во влажном воздухе цинк окисляется, образуя на поверхности изделия слой основного карбоната  $Zn_2CO_3(OH)_2$ , предохраняющий железо от коррозии [5]. Карбонат цинка почти нерастворим в воде, но хорошо растворяется в кислотах. Кислая реакция лизиметрических растворов подзолистой почвы обусловлена присутствием ненасыщенных соединений органических (специфических и неспецифических) и минеральных кислот. Растворенная угольная кислота может придавать раствору лишь слабокислую реакцию. При взаимодействии этих кислот с карбонатом цинка  $HO-Zn-CO_3-Zn-OH$  должно происходить растворение последнего с образованием гидратированных ионов  $Zn(H_2O)_4^{2+}$  и  $Zn(H_2O)_3(OH)^+$  и углекислоты  $H_2CO_3$ . Титровальная кислотность лизиметрических вод при этом не уменьшается, но увеличивается относительное участие летучих кислот, главным образом углекислоты (табл. 3), и резко уменьшается скорость изменения рН при добавлении к раствору щелочи в ходе титрования, что говорит об образовании слабых кислот. Одновременно в растворе появляется бикарбонатный ион, находящийся в равновесии с растворенной угольной кислотой. В результате этого активность водородных ионов в растворе снижается и значения рН возрастают. В условиях близкой к нейтральной реакции раствора цинк находится в форме малорастворимых соединений  $Zn(H_2O)_2(OH)_2$  и  $Zn(OH)_2$  [5]. Однако при взаимодействии с лизиметрическими водами растворимость цинка, очевидно, значительно повышается за счет образования его подвижных комплексов с органическим веществом.

На образование этих соединений в дерново-подзолистых почвах указывали Прохоров и Громова [8]. Возможно, эти соединения являются основной формой миграции цинка в лизиметрических водах. Примерно через 2 недели в ходе лабораторного эксперимента лизиметрические растворы с оцинкованным железом помутнели, очевидно, в результате образования органо-минеральных коллоидов, а окраска их заметно осветлилась по сравнению с растворами над винипластом и органическим стеклом.

В случае взаимодействия кислых лизиметрических растворов с металлическим цинком на поверхности оцинкованного железа должно так-



Изменение pH лизиметрических вод в зависимости от времени их взаимодействия с оцинкованным железом

же происходить снижение активности водородного иона и повышение pH в результате известной реакции вытеснения цинком водорода из растворов кислот.

Какова скорость перехода цинка в раствор? Некоторые представления об этом можно получить на основании скорости изменения реакции лизиметрического раствора при взаимодействии его с оцинкованным железом в условиях лабораторного опыта. На рисунке приведены результаты последовательного изменения pH в отдельном образце лизиметрических вод из гор. А<sub>1</sub> скрытоподзолистой почвы с кусочком оцинкованного железа, дополненные результатами I серии лабораторного эксперимента, где соотношение поверхности цинка с количеством лизиметрического раствора было примерно таким же.

Изменение pH наиболее быстро происходит в первые несколько часов взаимодействия, затем скорость изменения pH замедляется. Отсюда можно сделать вывод, что реакция почвенных растворов, получаемых лизиметром из оцинкованного железа, должна зависеть от времени контакта раствора с лизиметрами. Очевидно, поэтому наиболее кислые воды поступают в приемники лизиметров из оцинкованного железа весной или зимой, в момент наиболее интенсивного промачивания почвы водами талого снега, в то время как сезонная динамика химического состава вод, полученных лизиметрами из винипласта, связана с сезонными особенностями биохимических процессов в почве (табл. 1, 2, 3).

Как установили Прохоров и Громова [8], переходящий в раствор цинк сравнительно слабо сорбируется подзолистой почвой. Однако, существенно меняя окислительно-восстановительные характеристики раствора и его pH, цинк должен влиять на выход в раствор других эле-

ментов и на условия микробиологической деятельности в горизонте установки лизиметра. Очевидно, этим объясняется отмеченное в полевом опыте уменьшение содержания в составе вод, полученных лизиметром из оцинкованного железа, алюминия, железа и марганца и увеличение содержания в них нитратов.

Обращает на себя внимание еще одна особенность вод, полученных при помощи лизиметра из оцинкованного железа. Мы заметили, что иногда воды в приемнике этого лизиметра неоднородны по своему составу, четко разделяясь по окраске на два слоя, чего никогда не наблюдалось с водами, полученными лизиметрами из винипласта. Эти слои резко различаются и по химическому составу, особенно по содержанию углерода: сначала при откачке вод из лизиметрического приемника поступают темноокрашенные растворы с высоким содержанием органического вещества (из нижней части приемной бутылки), затем почти бесцветные с малым содержанием органического углерода (из верхней части приемника). Причем столь малое содержание органического вещества, как в последнем случае, никогда не наблюдается в лизиметрических водах, полученных при помощи лизиметров из винипласта. Очевидно, это расслоение обусловлено коагулирующим действием иона цинка на органо-минеральные коллоиды, присутствующие в лизиметрических растворах.

По данным полевых наблюдений, обращает на себя внимание резко повышенное содержание магния в водах, полученных лизиметром из оцинкованного железа. В литературе имеются сведения о том, что цинк способен изоморфно замещать магний в кристаллической решетке глиняных минералов почвы [4]. Однако в данном случае повышенное содержание магния должно быть отнесено прежде всего на счет методической неточности анализа. Содержание магния в этом образце лизиметрических вод определяли по общей схеме с использованием гидроксилamina и диэтилдитиокарбамата натрия для связывания мешающих ионов [1]. Однако комплекс цинка с диэтилдитиокарбаматом непрочен, и при дальнейшем титровании трилоном титруются не только ионы кальция и магния, но и ион цинка. Контрольное титрование с применением для связывания мешающих ионов сульфида натрия [9] дало следующие результаты (мг·экв/л):

Введено	Ca+Mg	Ca	Mg
Гидроксиламин, 5' капель	1,38	0,43	0,95
Гидроксиламин + диэтилдитиокарбамат Na	1,22	0,43	0,79
Сульфид Na, 2 мл	0,52	0,43	0,09

Качественная реакция также подтвердила присутствие цинка в лизиметрических водах после их взаимодействия с оцинкованным железом.

### Выводы

1. Высокая химическая агрессивность почвенных растворов подзолистых почв предъявляет особые требования к химической устойчивости материалов, используемых для получения лизиметрических вод. Полимерный материал винипласт является устойчивым в кислой среде подзолистых почв и не оказывает влияния на химические показатели лизиметрических растворов.

2. Лизиметрические воды, собранные при помощи лизиметров, изготовленных из оцинкованного железа, характеризуются резко повышенными значениями показателя рН, более высокой титровальной кислотностью от летучих кислот и  $CO_2$ , повышенным содержанием бикарбонатов и нитратов и пониженным содержанием алюминия, железа и

марганца в сравнении с водами из винипластового лизиметра. Это обусловлено недостаточной химической устойчивостью в почвенной среде оцинкованного железа и переходом в раствор иона цинка при взаимодействии лизиметрических вод с поверхностью лизиметра.

3. Следует отказаться от применения лизиметров из оцинкованного железа при изучении химического состава и свойств почвенных лизиметрических растворов, особенно их кислотности. При использовании имеющихся в литературе данных, полученных при помощи таких лизиметров, необходимо учитывать те искажения, которые они вносят в характеристики естественного состава почвенных лизиметрических вод.

#### Литература

1. *Аринюшкина Е. В.* Руководство по химическому анализу почв. Изд. МГУ, 1970.
2. *Говоренков Б. Ф.* Сезонная динамика состава лизиметрических вод в песчаной подзолистой почве под лиственничником. Почвоведение, 1975, № 12.
3. *Голубев Б. А.* Лизиметрические методы исследования в почвоведении и агрохимии. «Наука», 1967.
4. *Громова Е. А.* Влияние основных свойств почвы на химическое состояние в ней цинка. Агрохимия, 1973, № 1.
5. *Полинг Л.* Общая химия. М., «Мир», 1974.
6. *Пономарева В. В., Сотникова Н. С.* Закономерности процессов миграции и аккумуляции элементов в подзолистых почвах (лизиметрические наблюдения). В сб.: Биогеохимические процессы в подзолистых почвах. «Наука», 1972.
7. *Пономарева В. В.* К вопросу о кислотно-основных свойствах лизиметрических вод в подзолистых почвах. Почвоведение, 1973, № 5.
8. *Прохоров В. М., Громова Е. А.* Влияние рН и концентрации солей на сорбцию Zn почвами. Почвоведение, 1971, № 11.
9. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю. Ю. Лурье. «Химия», 1971.
10. *Шилова Е. И.* Метод получения почвенного раствора в природных условиях. Почвоведение, 1955, № 11.
11. *Шилова Е. И.* О кислотно-щелочном равновесии подзолистых почв, его причинах и следствиях. Почвоведение, 1976, № 2.

Центральный музей  
почвоведения им. В. В. Докучаева

Дата поступления  
29.III.1976 г.

V. F. GOVORENKOV

#### EFFECT OF LYZIMETER MATERIAL ON LYZIMETRIC WATER CHEMICAL COMPOSITION

The results of long-term field and laboratory experiments showed that the lysimeters made of galvanized iron are not chemically resistant to an acid soil medium. When they interact with soil solution they release zinc into solution, this leading to considerable changes in chemical composition of the latter especially in regard to its acidity. Lysimeters made of vinyl-plast do not affect the composition of lysometric water.