

УДК 631.413.2:621.039.85

## СОРБЦИЯ И ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ФОСФАТ-ИОНОВ В ОГЛЕЕННОЙ И НЕОГЛЕЕННОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

И. С. КАУРИЧЕВ, А. С. ПЕЛЬТЦЕР, Т. А. АНИСИМОВА, В. К. КУКУШКИН

(Кафедра почвоведения и кафедра применения изотопов  
и радиации в сельском хозяйстве)

Исследуются сорбция и изотопный обмен фосфат-ионов дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы при нормальном и контрастном окислительно-восстановительных режимах. Показано, что при контрастном окислительно-восстановительном режиме фосфор накапливается в почве в недоступной форме. Развитие этого процесса усиливается при высоком содержании фосфора в почвенном растворе.

Состав и превращения фосфора почвы, как показали многочисленные исследования, связаны с процессами трансформации фосфатов, изменяющимися в зависимости от почвенных условий. В частности, установлены неблагоприятные изменения фосфатного режима кислых дерново-подзолистых почв при сезонном избыточном увлажнении. В результате временного избыточного увлажнения в почве образуются закисные формы железа, одновременно повышается растворимость фосфатов [1, 2], в ряде случаев усиливается миграция фосфатов в форме органо-минеральных соединений [3, 5]. При последующем подсыхании почвы закисное железо переходит в окисную форму и растворимость фосфатов снижается, что приводит к накоплению труднорастворимых фосфатов окиси железа.

Однако химическая природа превращения фосфатов не всегда позволяет объяснить всю сложность явлений, связанных с трансформацией фосфора, его доступностью растениям в условиях контрастного окислительно-восстановительного (ОВ) режима почв. Для раскрытия механизмов процессов превращения фосфатов важно исследовать сорбционно-обменные параметры почвы. Нами проводилось моделирование естественных почвенных процессов с нормальным и контрастным ОВ режимами в почве с одинаковыми исходными свойствами в целях сравнительного изучения статистики и кинетики сорбции, а также изотопного обмена в динамических и статических условиях исходных (с нормальным ОВ режимом) и оглеенных (с контрастным ОВ режимом) образцов почв в широком диапазоне концентраций фосфора ( $C_p = 0,0001 \div 0,5 \text{ М}$ ).

### Методика

В качестве объекта исследований была взята дерново-подзолистая среднесуглинистая почва. Содержание гумуса по Тюрину — 1,05 %,  $pH_{вод}$  — 5,3,  $pH_{сол}$  — 4,4.  $N_r$  — 8,35 мг·экв/100 г,  $S$  — 5,10 мг·экв/100 г,  $V$  — 38 %,  $P_2O_5$  и  $K_2O$  по Кирсанову — соответственно 3,2 и 8,1 мг/100 г.

Часть исходной почвы помещали в банки, заливали слабым раствором сахарозы и плотно закрывали. Банки компостировали в термостате при  $t=25^\circ\text{C}$  в течение 31 дня. Одновременно в термостате находилась исходная почва при нормальных условиях увлажнения,  $W=60\%$  ПВ (полевая влажность).

Данные об изменении некоторых свойств искусственно оглеенной почвы (табл. 1) свидетельствуют о глубоком развитии процессов анаэробнобиозиса: резкое уменьшение ОВ потенциала, увеличение содержания закисных форм железа и подвижного фосфора, снижение рН.

После получения двух контрастных по гидроморфизму образцов почв имитировали резко выраженные окислительные условия. Для этого часть почвы (исходной и оглеенной) при нормальной аэрации подвергали термической обработке при 25, 105 и  $400^\circ\text{C}$ . Таким образом был получен ряд почв с различными свойствами: I вариант — исходная почва; II и III — исходная

Изменение некоторых свойств почвы в процессе оглеения

Показатель	До оглеения		После оглеения		
	До оглеения	После оглеения	До оглеения	После оглеения	
ОВП	495,5	237,5	$P_2O_5$ , мг/100 г	3,2	26,1
FeO, мг/100 г	3,1	57,7	pH <sub>вод</sub>	5,3	3,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мг/100 г	24,6	0,6			

высушенная соответственно при  $t=105$  и  $t=400^\circ\text{C}$ ; IV — оглеенная без высушивания; V, VI и VII — оглеенная высушенная соответственно при  $t=25, 105$  и  $400^\circ\text{C}$ . В дальнейшем изучали сорбцию и изотопный обмен фосфат-ионов в этих почвах.

В исследованиях использовали радиоактивный изотоп фосфора  $^{32}\text{P}$ , была применена методика прямого определения активности  $^{32}\text{P}$  в растворе на гамма-счетчике «Сотри Гамма-1282». Энергия излучения  $^{32}\text{P}$  позволяет установить количество данного элемента как гамма-излучателя с достаточно высокой эффективностью (10—15%). Непосредственное определение активности  $^{32}\text{P}$  в вытяжках дало возможность значительно облегчить проведение аналитических работ и повысить статистическую достоверность результатов измерения по сравнению с таковыми при использовании газоразрядных торцовых счетчиков ТБФЛ-25.

Для получения изотерм сорбции фосфатов почвами использовали метод переменных концентраций (от 0,0001 до 0,5 М раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Соотношение почвы и раствора 1:5. Для установления сорбционного равновесия суспензию настаивали в течение 5 сут при ежедневном встряхивании на ротаторе.

Кинетику сорбции и изотопного обмена в динамических условиях изучали методом колонок [4, 5]. Равновесная концентрация фосфата оставалась постоянной ( $C_p = \text{Const}$ ). Почву в колонке обрабатывали

0,001 М раствором  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Активность измеряли счетчиком-щупом через определенные промежутки времени до установления динамического равновесия. Повторность опыта 3-кратная.

Изучение кинетики сорбции в динамических условиях основывалось на анализе относительных показателей. Для получения абсолютных величин параллельно проводили опыт, в котором изучали кинетику сорбции фосфатов в статических условиях. Почву заливали раствором  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в концентрациях 0,0001, 0,001 и 0,1 М, соотношение почвы и раствора 1:5. Выбранные концентрации соответствовали различным фосфатным состояниям почв — от естественного количества фосфора в почве до концентрации при различных нормах фосфорных удобрений. Через определенные промежутки времени (от 1 мин до 5 сут) отбирали по 1,5 мл суспензии, затем ее центрифугировали и рассчитывали активность исходного раствора фосфата ( $A_0$ ) по формуле

$$A = A_0 - A_p,$$

а концентрацию сорбированного меченого фосфора — по формуле

$$S = \frac{V C_0}{g} \left( 1 - \frac{A}{A_0} \right).$$

По рассчитанным величинам строили график зависимости  $S_t = f(t)$ .

### Статика сорбции

Изотермы сорбции для больших и малых концентраций равновесного раствора фосфата приведены на рис. 1 и 2. В области низких концентраций фосфата участок кривых имеет прямолинейный характер для всех образцов. В области высоких концентраций изотермы оглеенных и неоглеенных образцов почв достоверно различаются: выпуклый характер свойствен исходным почвам, выпукло-вогнутый — оглеенным.

Для математической обработки экспериментальных изотерм применяли эмпирические уравнения Фрейндлиха

$$S = KC^m \quad (1)$$

и Ленгмюра

$$\frac{S}{S_\infty} = \frac{IC}{1 + kC} \quad (2)$$

Функция  $\lg S = f(\lg C)$  уравнения Фрейндлиха имеет прямолинейные участки в области малых равновесных концентраций фосфата. Порядок эмпирических констант  $K$  и  $m$  уравнения Фрейндлиха один и тот же (табл. 2) для всех образцов почв. Высушивание образцов приводит к заметному снижению значений  $K$  и  $m$ . Кроме того, у оглеенных и исходных образцов почв значения эмпирических констант близ-

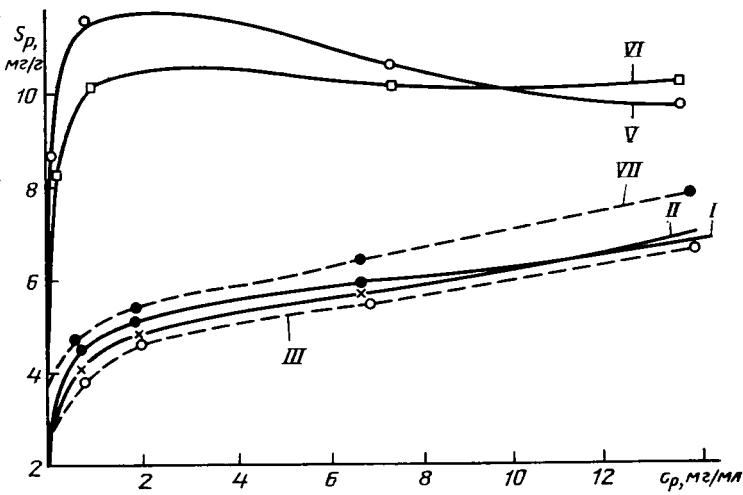


Рис. 1. Изотермы сорбции фосфатов дерново-подзолистой почвой (область высоких равновесных концентраций — 1—15 мг Р на 1 мл).  
I — VII — варианты опыта.

ки, однако наблюдается устойчивая тенденция к уменьшению последних для оглеенной почвы независимо от их температурной обработки.

По найденным эмпирическим константам  $\frac{1}{S_\infty}$  уравнения Ленгмюра определено значение максимальной сорбции  $S_\infty$  (табл. 2). В исходных образцах почвы емкость поглощения равна  $\sim 14$  мг  $P_2O_5$  на 1 г независимо от температурной обработки. В оглеенных образцах эта величина  $\sim$  в 1,5 раза больше, чем в исходных, однако в оглеенной почве, высушенной при  $400^\circ C$ , она приближается к таковой в исходных образцах.

Таким образом, сравнение изотерм сорбции оглеенных и неоглеенных образцов почвы не позволяет сделать однозначного вывода о воздействии оглеения на характер сорбции.

В области низких равновесных концентраций фосфата ( $C_p = 0,003 \div 0,3$  мг Р на 1 мл), в которых сорбционный процесс происходит в основном на поверхности раздела двух фаз (сорбция на органико-минеральных пленках, химическое взаимодействие в растворе), условия сорбции для оглеенных образцов несколько хуже, чем для исходных. Вероятно, в систему сопряженных реакций с участием меченого фосфора включается и подвижный фосфор почвы, количество которого в оглеенных образцах примерно на порядок выше.

При температурной обработке почв ( $t = 105^\circ C$  и  $t = 400^\circ C$ ) структура поверхности почвенных сорбентов (полутораоксиды, органико-минеральные пленки и др.) изменяется, что значительно ослабляет сорбционные процессы для всех образцов. В области высоких равновесных концентраций ( $C_p = 3 \div 30$  мг Р/мл), в которой сорбцион-

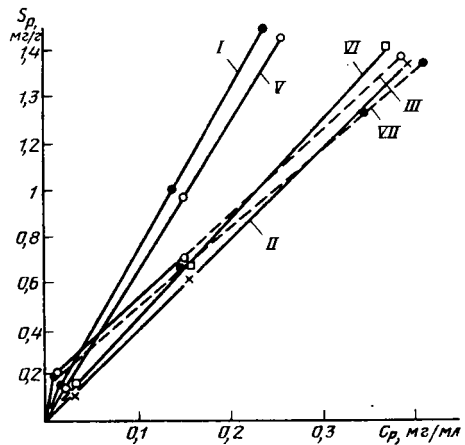


Рис. 2. Изотермы сорбции фосфатов дерново-подзолистой почвой (область низких равновесных концентраций — 0,001—0,5 мг Р на 1 мл).  
I — VII — варианты опыта.

Эмпирические константы изотерм сорбции (уравнение Фрейндлиха) и фосфатная емкость почв (уравнение Ленгмюра)

Вариант	Показатель			Вариант	Показатель		
	K	m	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг на 1 г		K	m	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг на 1 г
I	89,1	1,05	14,2 ±2,1	V	85,1	1,04	23,0 ±2,3
II	37,2	0,91	14,1 ±3,4	VI	28,2	0,96	22,3 ±1,0
III	22,4	0,76	13,6 ±2,3	VII	15,8	0,65	15,4 ±3,0

ный процесс определяется в основном внутренней диффузией, сорбция фосфора в оглеенных образцах по сравнению с исходными увеличивается в 1,5 раза. Вероятно, микроагрегаты оглеенных образцов почвы имеют более «расшатанную» и гидратированную внутреннюю структуру, благодаря чему диффузия фосфора более активна. Сильная термическая обработка ( $t=400^{\circ}\text{C}$ ) полностью снимает данный эффект.

### Кинетика сорбции и изотопного обмена (динамические условия)

Экспериментальные кинетические кривые сорбции представлены графически (рис. 3) как функции  $F=f(t)$ , где  $F = \frac{S_t}{S_{\infty}}$ .

Известно [5], что в сорбции фосфатов почвами могут принимать участие различные ее компоненты, которые с разной скоростью сорбируют фосфат-ионы, поэтому каждая кривая кинетики сорбции представляет собой суммарную кинетическую кривую нескольких сорбционных процессов. Для математического описания экспериментальных кривых нами применялось следующее экспоненциальное уравнение:

$$F_t = \sum_{i=1}^n F_{i,\infty} (1 - e^{-\beta_i t}), \quad (3)$$

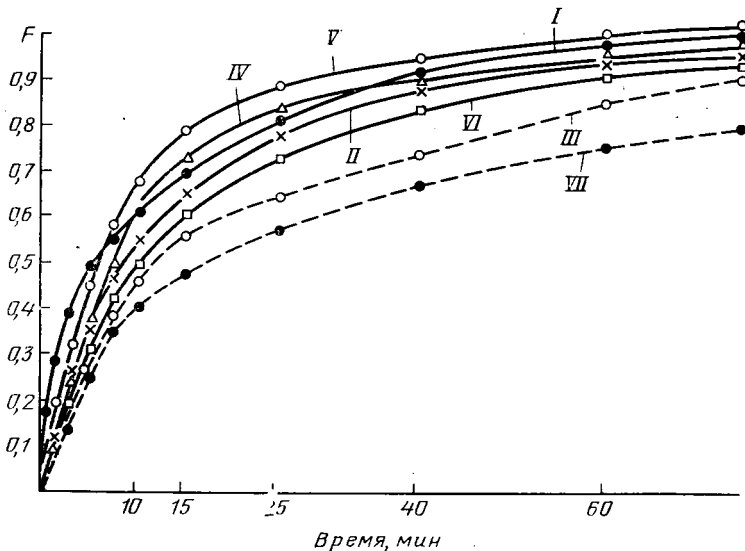


Рис. 3. Кинетика сорбции фосфатов дерново-подзолистой почвой из 0,001 М раствора  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в динамических условиях.

I — VII — варианты опыта.

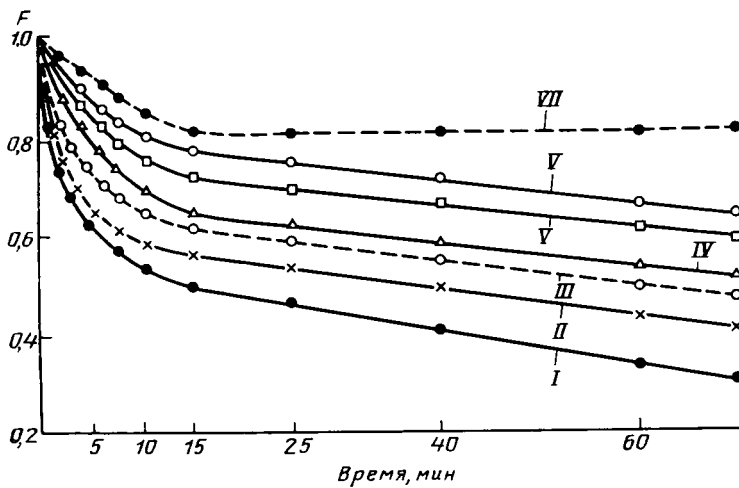


Рис. 4. Кинетика изотопного обмена фосфатов из 0,001 М раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в динамических условиях.  
I — VII — варианты опыта.

где  $n$  — число экспонент, на которое может быть разложена экспериментальная кинетическая кривая;  $i$  — номер экспоненты;  $\beta_i$  — эмпирические константы кинетики сорбции;  $F_{i,\infty}$  — эмпирические константы при условии  $\sum_{i=1}^n F_{i,\infty} = 1$ .

По графикам зависимости  $-\ln(1-F) = \beta t$  определяли кинетическую константу  $\beta$  и рассчитывали значение полупериода установления равновесия

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\beta_i} \quad (4)$$

Время установления равновесия определяли приближенно для значения  $F_{1,\infty} = 0,99$ :

$$t_{\text{равн}} = 6,65 T_{1/2} \quad (5)$$

Коэффициент внутренней диффузии вычисляли по формуле )

$$D = \frac{Br_0^2}{\pi^2} \quad (6)$$

где  $Bt = f(F_t)$ .

Для всех исследуемых образцов обнаружена одна сорбционно-кинетическая группа (табл. 3), константа  $\beta$  которой составляет  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и коэффициент диффузии  $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Таблица 3

Кинетические константы сорбции фосфат-ионов из 0,001 М раствора монофосфата калия (динамические условия)

Вариант	$\beta, \text{ с}^{-1}$	$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$t_{\text{равн}}, \text{ ч}$
I	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$0,84 \cdot 10^{-10}$	1,33
II	$0,80 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-10}$	1,60
III	$0,45 \cdot 10^{-3}$	$0,40 \cdot 10^{-10}$	2,82
IV	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-10}$	1,05
V	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-10}$	1,23
VI	$0,83 \cdot 10^{-3}$	$0,68 \cdot 10^{-10}$	1,54
VII	$0,41 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-10}$	3,14

Скорость поглощения фосфатов зависит от степени оглеенности и последующей температурной обработки почв. Так, значения констант максимальны у оглеенных образцов почв, взятых в естественных условиях без высушивания (30 % к исходным). Значительно возрастает коэффициент диффузии  $D$  (40 % к исходной) и соответственно уменьшается время установления равновесия.

Кинетические константы изотопного обмена фосфат-ионов (динамические условия) в почвах разной степени оглеенности при различной степени высушивания

Вариант	$F_{1, \infty}$	$\beta_i, \text{с}^{-1}$	$F_{2, \infty}$	$\beta_i, \text{с}^{-1}$	$F_{\infty}$	$t_{\text{равн}}, \text{ч}$
I	0,43	$20,0 \cdot 10^{-3}$	0,25	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,68	19,2
II	0,42	$14,6 \cdot 10^{-3}$	0,19	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,61	20,0
III	0,35	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,16	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0,51	22,5
IV	0,33	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,14	$7,7 \cdot 10^{-5}$	0,47	16,6
V	0,21	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,17	$10,3 \cdot 10^{-5}$	0,38	12,5
VI	0,28	$11,1 \cdot 10^{-3}$	0,15	$10,3 \cdot 10^{-5}$	0,43	12,4
VII	0,16	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,03	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,19	33,3

Температурная обработка приводит к существенному снижению скоростей сорбции и внутренней диффузии как в исходных, так и в оглеенных образцах почв.

Для изотерм изотопного обмена сорбированных фосфатов (рис. 4) характерны две кинетические группы (табл. 4): с константами  $\beta = 10^{-3} \text{с}^{-1}$  («быстрая» кинетика обмена) и  $10^{-5} \text{с}^{-1}$  («медленная» кинетика обмена). В оглеенных образцах значения констант  $\beta$  «быстрой» кинетики обмена в 3—5 раз меньше, чем в исходных, а «медленной» кинетики обмена — выше. Вследствие этого время установления равновесия для оглеенных образцов меньше.

При температурной обработке оглеенных образцов ( $t = 400^\circ\text{C}$ ) изотопный обмен выражен слабо, тогда как у исходных образцов он остался на уровне контроля. Таким образом, анализ кинетических констант сорбции и изотопного обмена показывает, что развитие анаэробных процессов сопровождается увеличением скорости сорбции фосфатов. Последнее, вероятнее всего, является следствием развития внутридиффузионных процессов и ускорения проникновения фосфатов во внутреннюю поверхность почвенных микроагрегатов и кристаллическую решетку глинистых минералов, что согласуется с ранее приведенными данными по статике сорбции фосфатов. В результате изотопный обмен на первой стадии («быстрая» кинетика обмена) в оглеенных образцах замедляется, поскольку обратная диффузия фосфора к поверхности частиц происходит гораздо медленнее, чем изотопный обмен на поверхности органо-минеральных пленок, на которых сорбция фосфатов более выражена у исходных неоглеенных образцов.

При температурной обработке оглеенных образцов фосфор, сорбированный во внутренней поверхности почвенных структур, «зашемляется» вследствие дегидратации коллоидной фазы, что обуславливает значительное снижение изотопного обмена.

#### Кинетика сорбции фосфатов в статических условиях

Визуальное сопоставление кинетических кривых сорбции (рис. 5) показывает, что развитие глеевых процессов существенно влияет на сорбционный процесс.

В области низких концентраций раствора фосфата (0,0001 и 0,001 М) кривые кинетики сорбции оглеенных и исходных образцов имеют сходный характер, однако максимальное значение равновесной концентрации сорбированных фосфатов ( $S_{\infty}$ ) у первых примерно на 20 % меньше (табл. 5).

В области высокой концентрации раствора монофосфата (0,1 М) наблюдается обратная зависимость. В оглеенных образцах равновесие сдвигается в сторону увеличения значений  $S_{\infty}$ , количество сорбированных фосфатов примерно в 2 раза выше, чем в исходных образцах.

Обработка образцов почв после их насыщения растворами незначительного монофосфата калия при тех же концентрациях (изотопный об-

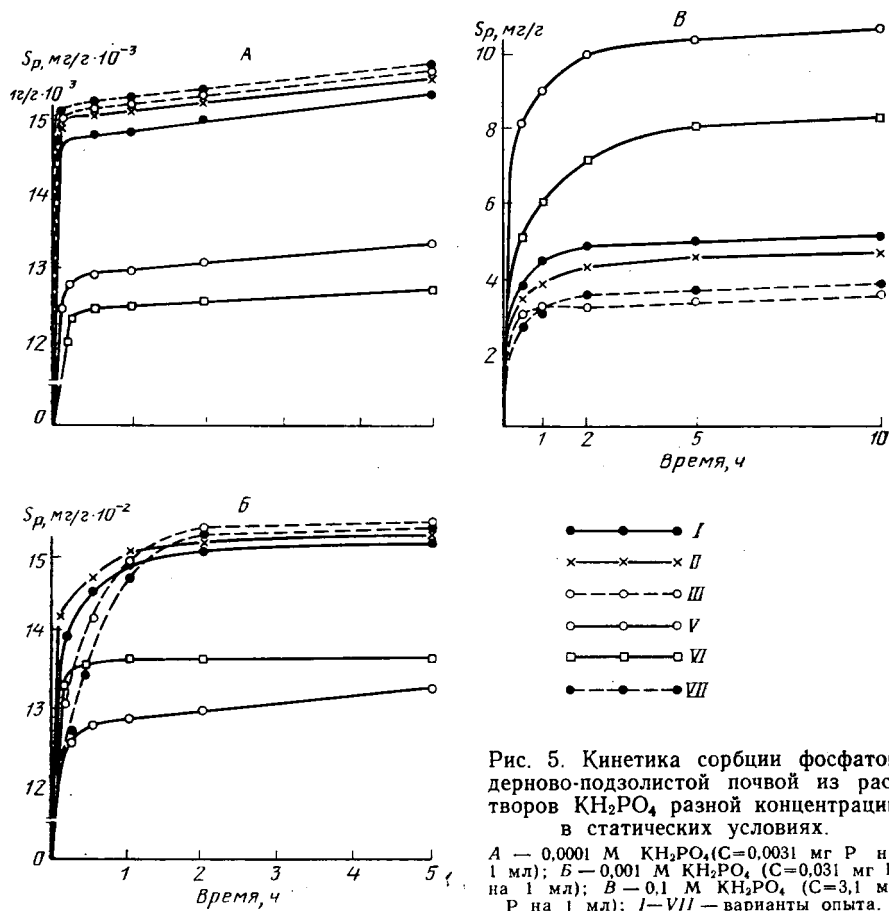


Рис. 5. Кинетика сорбции фосфатов дерново-подзолистой почвой из растворов  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  разной концентрации в статических условиях.

А — 0,0001 М  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $C=0,0031$  мг Р на 1 мл); Б — 0,001 М  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $C=0,031$  мг Р на 1 мл); В — 0,1 М  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $C=3,1$  мг Р на 1 мл); I—VII — варианты опыта.

мен) показала (табл. 6), что в области низких концентраций фосфора в оглеенных образцах изотопный обмен несколько ослаблен, количество изотопно-обменного фосфора составляет примерно третью часть такого в исходных почвах. При высоких концентрациях фосфора (0,1 М) абсолютное количество изотопно-обменного фосфора в оглеен-

Таблица 5

Количество сорбированных фосфат-ионов ( $S_{\infty}$ ) из раствора  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  разной концентрации (мг Р на 100 г)

Вариант	0,0001 М	0,001 М	0,1 М	Вариант	0,0001 М	0,001 М	0,1 М
I	1,52	15,2	515	V	1,32	12,7	1075
II	1,54	15,2	435	VI	1,25	13,2	845
III	1,54	15,3	350	VII	1,54	15,3	370

Таблица 6

Изотопный обмен фосфат-ионов (%) при разной концентрации раствора  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

Вариант	0,0001 М	0,001 М	0,1 М	Вариант	0,0001 М	0,001 М	0,1 М
I	1,70	1,38	44,5	V	1,50	0,50	24,9
II	1,36	1,74	44,7	VI	0,28	0,36	27,8
III	0,76	3,44	27,7	VII	0,74	2,80	24,8

ных почвах выше, а относительное количество (25 % к сумме сорбированного фосфора) ниже, чем в исходных почвах (45 % к сумме сорбированного).

### Обсуждение результатов

Таким образом, при изучении статики и кинетики сорбции отмечается одна и та же дифференциация сорбционного процесса глеевыми образцами почв: при низких концентрациях фосфата в почве скорость сорбции снижается и ее условия менее благоприятные; при высоких равновесных концентрациях фосфата количество изотопно-обменного фосфора уменьшается и сорбционный процесс развивается наиболее интенсивно.

Сорбционный процесс представляет собой несколько «элементарных» подпроцессов [4]: осадкообразование, обменные реакции на поверхности сорбентов (органоминеральные пленки, полутораоксиды и др.), диффузию внутрь почвенных структур с последующим осаждением. Очевидно, что преобладание того или иного подпроцесса будет зависеть как от свойств самой почвы, так и от исходных концентраций вещества, поступающего в почву.

Если предположить преобладание осадочного характера сорбции фосфатов на поверхности раздела двух фаз (почва — раствор) при малых значениях равновесных концентраций, то кинетика процесса будет определяться произведением растворимости исходных и вновь образуемых соединений. Известно, что при развитии глеевых процессов повышается подвижность соединений железа, марганца, алюминия, фосфора и образуются низкомолекулярные органические кислоты. Как следствие этого, вновь образованные соединения полуторных окислов с фосфором будут иметь более высокую растворимость, что может привести (до определенных значений равновесных концентраций фосфора) к ослаблению развития сорбционного процесса.

При наличии в оглеенных почвах подвижного фосфора и ряда низкомолекулярных органических кислот сорбция фосфатов, вносимых в невысоких концентрациях, очевидно, затрудняется. По мере увеличения концентрации фосфатов развивается процесс диффузии через органо-минеральную пленку и в межпакетные пространства глинистых минералов.

Развитие глеевого процесса обуславливает резкое преобладание данных процессов по сравнению с таковым в автоморфных почвах. По всей видимости, оглеение почвы приводит к снятию поверхностных органо-минеральных пленок и образованию более расшатанной структуры агрегатов, значительной гидратации и увеличению межпакетных пространств глинистых минералов и, наконец, к изменению структуры самих кристаллов минеральной части почв.

Преобладание «внутренней» сорбции фосфатов глеевыми почвами является предпосылкой для снижения количества изотопно-обменного фосфора.

При смене восстановительных условий на окислительные (дегидратация коллоидов, окисление закисных форм полуторных окислов, восстановление органо-минеральных пленок) обратная диффузия фосфора к поверхности частиц затрудняется. При постоянной смене контррастных ОВ условий фосфор, вероятно, будет накапливаться в почве в недоступной для растений форме, но следует еще раз отметить, что развитие этого процесса особенно усиливается при достаточно высоком содержании фосфора в почвенном растворе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кауричев И. С., Ли Чан-вей. О природе закрепления фосфат-ионов в дерново-подзолистых почвах при явлениях их временного переувлажнения. — Изв. ТСХА, 1960, вып. 3, с. 109—122. — 2. Кауричев И. С., Федоров Е. А., Ли Чан-



вей. О природе превращения фосфатов при развитии временных восстановительных процессов в дерново-подзолистых почвах. — Изв. ТСХА, 1958, вып. 2, с. 109—116. — 3. Фокин А. Д., Аргунова. Исследование миграции фосфора в подзолистой почве. — Почвоведение, 1974, № 4. — 4. Фокин А. Д. Исследования в

области кинетики, статики и динамики сорбции фосфатов в почвах с применением фосфора-32. — Автореф. канд. дис. М., 1964. — 5. Фокин А. Д. К вопросу о кинетике сорбции фосфатов почвами. — Агрохимия, 1965, № 3.

*Статья поступила 20 октября 1988 г.*

#### SUMMARY

Sorption and isotopic exchange of phosphate-ions on soddy-podzolic medium loams under normal and contrast oxidation-reduction regimes are studied. It is shown that under contrast oxidation-reduction regime phosphorus is accumulated in the soil in unavailable form. This process is intensified at high phosphorus content in soil solution.