

УДК 631.423:631.445.53

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ, СВЯЗАННЫХ С ГУМУСОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, В СОЛОНЦОВЫХ ПОЧВАХ

Н. П. ПАНОВ, Б. А. РЫБАКОВА, Е. М. ШАФИРЯН, Н. А. ГОНЧАРОВА

(Кафедра почвоведения и кафедра неорганической и аналитической химии)

Основными компонентами минеральной части почв являются кремний, железо, алюминий, кальций и магний. Миграционную способность и формы миграции этих элементов связывают с подвижностью гумусовых кислот. Возможность переноса железа и алюминия в виде соединений с гумусовыми и другими органическими кислотами показана в ряде работ [2, 8, 18]. Из многообразия реакций образования соединений минеральной части почвы с органической выделены две основные категории [2]: 1) реакции, обуславливающие мобилизацию компонентов минеральной части почвы с образованием органо-минеральных соединений, мигрирующих по профилю почв; 2) реакции образования и аккумуляции органо-минеральных коллоидов, накапливающихся по профилю почв.

Для изучения природы и свойств органо-минеральных производных часто используют методы моделирования [13].

Наиболее исследована миграция железа и алюминия, сведения о кремнии ограничены. При значениях pH, характерных для верхних горизонтов почв, маловероятно, чтобы гумусовые кислоты вступали в реакции с ионными формами железа и алюминия. Скорее всего в образовании связи с гумусовыми веществами участвуют гидроксиды, поскольку гидроксид железа образуется при pH около 3, а гидроксид алюминия — при pH 4,5 [12, 13].

При взаимодействии гидроксидов железа и алюминия с водорастворимыми и аммиачнорастворимыми гумусовыми веществами [3], фульвокислотами [18] и с золями гуминовых кислот [2] образуются комплексные соли, в которых металл входит в состав анионової части молекулы и не способен к реакциям обмена.

С гелями гидроксида алюминия гумусовые кислоты связаны прочнее, чем с гелями железа. В зависимости от значений pH и концентрации металлов гумусовые кислоты образуют либо растворимые, либо нерастворимые комплексные железо- и алюмогумусовые соединения [9]. При этом на единицу углерода фульвокислоты связывают больше

железа и алюминия, чем гуминовые кислоты. Установлено также, что гумусовые кислоты могут переводить в раствор некоторые количества железа и алюминия из их гидроксидов [13]. Такие железоалюмогумусовые соединения могут мигрировать по профилю почв.

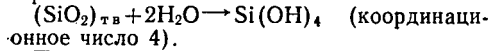
При изучении форм железа в природных водах обнаружено, что в присутствии фульвокислот растворимость железа (III) возрастает по мере увеличения их концентрации за счет образования комплексных соединений [20].

Особенностью иона железа (III) в водных растворах, как и алюминия, является его способность к гидролизу и образованию различных комплексов. Эти гидратированные ионы принимают участие в образовании солей комплексной природы с гумусовыми кислотами [3, 8, 9].

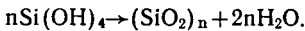
Основной формой миграции железа в почвах таежно-лесной зоны являются комплексные железоорганические соединения [11]. Выявлено широкое участие в миграции железоорганических соединений комплексов, образованных как группой специфических, так и индивидуальных соединений водорастворимого органического вещества. Их соотношение определяется генетическими особенностями, механическим составом, режимом увлажнения и другими свойствами почв, а также зональными условиями. Исследования с использованием радиоактивного изотопа железа-59 показали, что скорость миграции железоорганических соединений зависит от их молекулярной массы [11].

Формы миграции и источники подвижных кремниевых соединений в почвах солонцового комплекса нашли отражение в работах кафедры почвоведения Тимирязевской академии [16, 17]. Установлена значительная миграция кремния в почвенных вытяжках и лизиметрических водах. При усилении степени солонцеватости почв количество водорастворимого кремния увеличивается. Роль гумусовых веществ в миграционной способности кремния до сих пор изучена слабо.

Свойства кремния подробно рассмотрены в монографиях и статьях [1, 10, 15, 19]. Этот элемент при растворении в воде существует в различных формах. Превращение кремнезема в силикат представляют следующим образом:



Принято считать, что при pH выше 10,5 мономерные кремнекислородные соединения находятся в растворах, по-видимому, в виде гидратированной монокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, силикат ионов SiO_3^{2-} или дисиликат ионов $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, а также кремнекислородных анионов $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$. Особенностью кремния является его способность к образованию полимерных соединений. В растворах он присутствует как в мономер-димерных, так и полимерных формах. Полимеризацию представляют объединением n-мономерных молекул в одну:

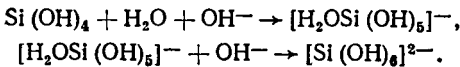


Полимеризация вызывается взаимодействием силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$, приводящих к образованию силоксановых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$

$$-\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}- \rightarrow -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \quad [1, 7].$$

Соединения кремния, содержащие силоксановую связь, занимают главное место в химии этого элемента [7].

Известны соединения кремния с координационным числом 6:



Установлено, что в водных растворах кремний может существовать как в виде кремнекислородных анионов, так и кремнекислородных катионов [12]. В последнем случае создается возможность взаимодействия его с веществами кислотной природы. Имеются сведения о взаимодействии кремнекислородного катиона с соляной кислотой, обнаруженном методом кондуктометрического титрования.

Мономер-димерные и полимерные формы кремния содержатся в природных водах и почвенных вытяжках. В настоящее время разработаны методы их анализа [6].

Таким образом, на основании результатов исследования модельных и природных объектов складывается представление о формах кремнекислоты, связанной в комплексе с гуминовыми и фульвокислотами.

Изучение состояния кремнекислоты в поверхностных водах фотометрическим методом, хроматографией на сефадексах и методом диализа через целлофановую мембрану показало, что в водах с высокой цветностью, т. е. с высоким содержанием гумусовых веществ, процент полимерных форм кремнекислоты, связанных с растворимым органическим веществом, возрастает [10]. При этом установлены три формы кремнекислоты — мономер-димерная, полимерная и связанная с растворимым органическим веществом вод.

Сведения о роли кремния в почвообразовании ограничены.

Поскольку кремнезем наиболее энергично переходит в растворимое состояние в щелочной среде, интенсивная водная миграция его наблюдается в ландшафтах со-

лонцов. В целях улучшения свойств последних в настоящее время разрабатываются научно обоснованные мелиоративные приемы, для чего необходимо располагать данными о поведении подвижных соединений основных компонентов минеральной части почвы, а именно кремния, железа и алюминия.

При содержании в почвенных растворах от 2 до 16,5 мг SiO_2 в 1 л основная часть кремнекислоты представлена мономер-димерными формами, а 10—30 % — более сложными. Содержание последних особенно велико в почвенных растворах из горизонтов А, в которые переходит значительное количество растворимых органических веществ. Это косвенно свидетельствует о наличии в почвенных растворах формы кремнекислоты, связанной с органическим веществом. Методом гелехроматографии на сефадексах G-25 показано, что большая часть кремнекислоты элюируется с фракциями, соответствующими выходу мономер-димерных форм. Содержание полимерной кремнекислоты определяли путем кипячения раствора со щелочью, в результате чего разрушались полимерные соединения кремния (деполимеризация) [19]. Количество кремнекислоты после деполимеризации оказалось выше, чем до нее, и эти фракции наиболее обогащены органическим веществом, что дало основание предположить присутствие в почвенном растворе форм кремнекислоты, связанной с последним.

Сложность поведения алюминия обусловлена тем, что в водных растворах он интенсивно гидролизует [4]. В кислых растворах алюминий существует в виде октаэдрических ионов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. В интервале pH от 3 до 9 ион алюминия максимально стремится к гидролизу, при этом к нему присоединяется от 1 до 4 групп OH^- .

Изучение взаимодействия алюминия с гумусовыми кислотами в модельных опытах показало, что анионы гумусовых кислот, содержащие карбоксильные и оксигруппы, могут замещать ионы OH^- при наличии атома алюминия в кислых средах [14].

В целях установления связи органического вещества с неорганическими компонентами определялось содержание ионных форм железа и кремния в природных водах (Южная Якутия) в присутствии органического вещества и после его разрушения. Было установлено [4], что содержание железа и кремния в последнем случае значительно выше.

В природных водах бассейна реки Выги [5] количество кремния, связанного с органическим веществом вод, составило 75 %, кальция — 50, алюминия — 25, железа — почти 100 %.

Из приведенных данных следует, что для правильной оценки ионного состава неорганических компонентов вод необходимо учитывать их взаимодействие с органическим веществом и разрушать последнее. Однако в этом случае количественное содержание элементов определяют расчетным путем — по разности в их количестве до и после разрушения органического вещества, что является недостатком метода.

Природа железоалюминийкремнийгумусовых соединений почв солонцового комплекса практически не изучена. Дальнейшее ее исследование связано с необходимостью вы-

деления в свободном состоянии соединений кремния, железа и алюминия с гумусовыми кислотами. Первым этапом этих исследований можно считать отделение элементов, не связанных с гумусовыми веществами, от железоалюминийкремнийгумусовых соединений.

В данной работе предложена методика разделения форм кремния, железа и алюминия, связанных с гумусовыми веществами солонцовых почв (в вытяжке Гедройца).

Объекты исследования и методы контроля

Использовались целинные и освоенные (под посевами риса) почвы солонцового типа: каштановая, солонец среднестолбчатый, лугово-каштановая.

Содержание кремния, железа, алюминия в исследуемых почвенных вытяжках определяли атомно-абсорбционным методом, основанном на измерении интенсивности излучения, прошедшего через поглощающий слой пламени на приборе Perkin Elmer, модель 503. Методика проведения анализов разработана в Почвенном институте им. В. В. Докучаева.

Интенсивность поглощения кремния и алюминия измеряли в пламени закиси азота — ацетилен, железа — в пламени воздух — ацетилен. Аналитические линии: кремния — 251,6 нм, алюминия — 309,2, железа — 248,3 нм. Ошибка результатов при 4-кратных измерениях не превышала 1% для всех элементов. Чувствительность определения — соответственно 1, 0,5 и 0,1 мг/л.

Содержание мономер-димерных форм кремния в фильтрате и в содовом сплаве определяли на фотоэлектроколориметре по синей окраске кремнемолибденовой гетерополиокислоты.

Для извлечения соединений кремния, железа и алюминия из солонцовых почв в качестве экстрагента использовали 5% КОН. Он растворяет аморфную кремнекислоту (в том числе биологического происхождения), действует на силикатные минералы, переводя в раствор кремний и алюминий.

Нами были выявлены условия, при которых гумусовые соединения максимально сорбируются активированным углем. Из нескольких марок углей, таких как СКТ, АГ-5, Сарановый, ОУ марки А, только последний быстро и количественно сорбирует гумусовые соединения. Сорбция исследовалась в широком интервале рН. Лучшие результаты получены при рН 1—1,5.

Для разделения форм элементов навески почв обрабатывали 5% раствором КОН в течение 1,5 ч на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании (по Гедройцу). Щелочные вытяжки окрашены в желто-коричневый цвет. Осадок фильтровали, промывали щелочью и дистиллированной водой до бесцветного фильтрата.

Фильтрат подкисляли до рН 1—1,5. Вносили уголь в количестве 0,05—0,1 г, постоянно перемешивая. В течение 15—20 мин уголь сорбировал гумусовые вещества и раствор обесцвечивался. Уголь отфильтровывали, промывали водой, подкисленной до рН 1—1,5. Фильтрат упаривали и переносили в колбы объемом 100 мл. В фильтрат переходили соединения кремния, железа и алюминия, не связанные с гумусовыми веществами. На угле сорбировались гумусовые соединения и связанные с ними кремний, железо, алюминий.

Для определения содержания этих элементов фильтр высушивали, озоляли, сжигали и прокачивали до полного выгорания угля. Остаток в тигле сплавляли с содой, затем сплав выщелачивали подкисленной горячей водой (рН 1—1,5).

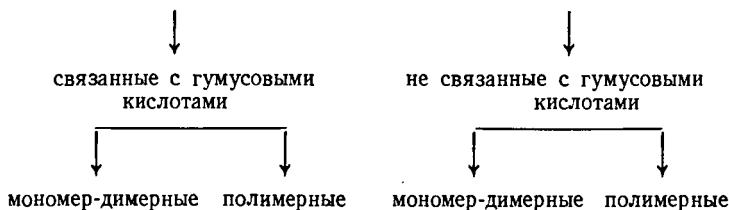
В процессе работы было обнаружено, что из растворов выпадает белый хлопьевидный осадок. Поскольку в кислой среде ионные формы железа и алюминия устойчивы, то, вероятно, изменению подвергаются соединения кремния. Принято считать, что в кислой среде кремний находится в мономер-димерных и полимерных формах. Степень полимеризации зависит от концентрации кремния, рН раствора, солевого фона, времени стояния растворов. Каждый из этих факторов может способствовать переходу полимерных соединений в коллоидные, которые и выпадают в осадок. Очевидно, при наличии сульфат-ионов образуются малорастворимые соединения кремния. Из всего набора кислот — HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 — две первые не могут быть использованы в анализе, поскольку, как мы убедились, они мешают фотометрическому определению кремния по реакции с молибдатом аммония. В присутствии H_2SO_4 образуется осадок. Поэтому мы использовали хлорную кислоту как для подкисления раствора перед внесением угля, так и при растворении содового сплава.

Содержание кремния определяли атомно-абсорбционным и фотометрическим методами. Первым методом определяются все формы кремния, вторым (по синей окраске кремнемолибденовой гетерополиокислоты) — содержание мономер-димерных форм как в фильтрате (формы, не связанные с гумусовыми веществами), так и в растворе содового сплава (формы, связанные с гумусовыми веществами). По разности рассчитывали содержание полимерных форм. Схема разделения соединений кремния представлена ниже.

Результаты исследований

О соотношении различных форм кремния в вытяжке Гедройца можно судить по данным табл. 1. Количество кремния, связанного с гумусовыми веществами в исследуемых почвах, невелико: от 3,8 до 16,6% общего содержания его в вытяжке. И лишь

Общее содержание всех форм кремния в вытяжке Гедройца



Содержание форм кремния, связанных и не связанных с органическим веществом, в вытяжке Гедройца

Почва	Связанные с органическим веществом			Не связанные с органическим веществом		
	всего, мг/100 г почвы	в т. ч. %		всего, мг/100 г почвы	в т. ч., %	
		мономер-димерные	полимерные		мономер-димерные	полимерные
Солонец А ₁	57	54,0	46,0	1432	80,0	20,0
Солонец В ₁	38	63,0	37,0	770	65,0	35,0
Каштановая А ₁	69	37,0	63,0	1021	71,0	29,0
Каштановая В ₁	60	47,0	53,0	500	92,0	8,0
Солонец А _{пах} (рис 1-го года)	220	55,0	45,0	1380	51,0	49,0
Солонец подпахотного горизонта (рис. 1-го года)	90	44,0	56,0	976	72,0	28,0
Солонец А _{пах} (рис 2-го года)	200	60,0	40,0	1200	55,0	45,0
Лугово-каштановая А _{пах}	1050	40,0	60,0	2330	70,0	30,0
Лугово-каштановая подпахотного горизонта	210	50,0	50,0	1050	75,0	25,0

самый верхний горизонт лугово-каштановой почвы наиболее обогащен кремнегумусовыми соединениями. Это можно объяснить накоплением кремния биогенного происхождения.

Соотношение мономер-димерных и полимерных форм кремния, связанных с гумусовыми веществами, практически одинаковое.

Среди подвижных соединений преобладают формы кремния, не связанные с гумусовыми веществами. Соотношение мономер-димерных и полимерных форм у этих соединений различное. Мономер-димерные формы преобладают, в отдельных почвах их количество достигает 92 % (каштановая В₁). Учитывая щелочную реакцию среды в исследуемых почвах, можно полагать, что кремний мигрирует по профилю в виде гидратированной монокремниевой кислоты си-

ликат-ионов, кремнекислородных анионов и их растворимых полимерных форм.

Формы миграции соединений железа и алюминия являются важным диагностическим показателем, по которому судят об особенностях генезиса и плодородия почв.

Для выяснения соотношений форм железа и алюминия, мигрирующих по профилю солонцовых почв, проводились исследования по схеме, используемой для разделения соединений кремния. Согласно этой схеме разделяли формы железа и алюминия, связанные с гумусовыми кислотами и не связанные с ними, с помощью активированного угля ОУ марки А. Уголь сорбировал гумусовые вещества и связанные с ними железо и алюминий, а все ионы, находящиеся в не связанном состоянии, переходили в фильтрат.

Таблица 2

Содержание форм железа и алюминия, связанных и не связанных с органическим веществом, в вытяжке Гедройца (% от общего их содержания в вытяжке)

Почва	Fe		Al	
	связанные с органическим веществом	не связанные с органическим веществом	связанные с органическим веществом	не связанные с органическим веществом
Солонец А ₁	23	77	12	88
Солонец В ₁	21	79	12	88
Каштановая А ₁	31	69	14	86
Солонец А _{пах} (рис 1-го года)	17	83	11	89
Солонец подпахотного горизонта (рис 2-го года)	38	62	18	82
Солонец А _{пах} (рис 2-го года)	25	75	25	75
Лугово-каштановая А _{пах}	36	64	33	67
Лугово-каштановая подпахотного горизонта	39	67	29	71

Предварительные исследования показали, что ни железо, ни алюминий в широком диапазоне концентраций в кислой среде не сорбируются углем.

В щелочную вытяжку переходит небольшое количество железа, и во всех почвах количество железа, не связанного с гумусовыми веществами (61—83 %), преобладает над железогумусовыми формами (табл. 2). Содержание связанных с гумусовыми веществами форм колеблется от 17 до 39 % к общему его количеству в вытяжке Гедруйца. Количество алюминия, перешедшего в щелочную вытяжку, значительно больше, чем железа, и только 11—33 % алюминия связано с гумусовыми веществами.

Выводы

1. Разработанная методика позволила установить в солонцовых почвах наличие и соотношение форм кремния, железа и алюминия в виде соединений с гумусовыми веществами.

2. В солонцовых почвах изучаемые элементы в основном мигрируют в форме соединений, не связанных с гумусовыми веществами.

3. Использование предложенной методики разделения форм кремния, железа и алюминия, связанных и не связанных с гумусовыми веществами, исключает ряд ошибок, допускаемых при выполнении анализа косвенным методом, при этом значительно сокращается продолжительность анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Г. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959. — 2. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. — 3. Арню. О выпадении окислов железа и алюминия в песчаных щебнистых почвах Финляндии. — Почвоведение, 1955, № 2, с. 3—8. — 4. Быкова Е. Л., Никитина И. Б. Взаимосвязь железа и кремния с органическим веществом в природных водах южной Якутии. — Геохимия, 1966, № 10, с. 1250—1261. — 5. Важенин И. Г., Цюрупа И. Г., Арсентьева Е. И. О химическом составе природных вод бассейна р. Выги в связи с почвенным покровом центральной Карелии. — Почвоведение, 1972, № 2, с. 44—55. — 6. Варшал Г. М., Драчева Л. А., Ксензенко В. И., Замокина М. С. Количественное определение различных форм кремнекислоты в поверхностных водах. — Тез. докл. Всесоюз. совещ. по хим. методам анализа природ. и технолог. вод. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1973, с. 81—83. — 7. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А., Комплексы кремнийорганических соединений, содержащих силоксановую связь. — Успехи химии, 1972, вып. 12, с. 253—273. — 8. Горбунов Н. И. Взаимодействие органического вещества с компонентами почв. — Почвоведение, 1981, № 7, с. 39—48. — 9. Дорфман Э. М. Природа соединений ионов железа и алюминия в гумусовыми кислотами почв. — Автореф. канд. дис. МГУ, 1968. — 10. Драчева П. В. Изучение состояния кремнекислоты в модельных и технологических растворах в поверхностных водах. — Автореф. канд. дис. МИТХТ, 1975. — 11. Кауричев И. С., Кашанский А. Д., Карпунин А. И., Орлова Е. В., Яшин И. М. Формы и

превращения соединений железа в подзолистых и дерново-подзолистых почвах таежно-лесной зоны. — Тез. докл. VI делегатского съезда Всесоюз. общ.-ва почвоведов (16—21 сентября 1981 г.) Кн. 2-я. Тбилиси: Мецниереба, 1981, с. 85—86. — 12. Князькова И. С. Исследование состояния кремнезема в водных растворах. — Автореф. канд. дис., МГУ, 1974. — 13. Левашкевич Г. А., Взаимодействие гумусовых кислот с гидроокисями железа и алюминия. — Почвоведение, 1966, № 4, с. 58—66. — 14. Матвеева Л. А., Васильева Л. А., Маклюдова Е. А., Рождественская З. С. Влияние почвенных органических кислот на поведение алюминия в разбавленных растворах. — Кора выветривания, 1978, вып. 16, с. 212—229. — 15. Назаров А. Г. Биогеохимический цикл кремнезема. — В сб.: Биохим. циклы в биосфере. М.: Наука, 1976. — 16. Панов Н. П., Гончарова Н. А., Квачи П. Подвижные соединения и их роль в образовании иллювиальных горизонтов солонцов. — В сб.: Соврем. почв. процессы. М.: ТСХА, 1974, с. 85—100. — 17. Панов Н. П., Гончарова Н. А., Цюрупа И. Г. Химическая мелиорация солонцов. — В сб.: Теорет. основы и опыт мелиор. обработки и хим. мелиор. солонцовых почв. Целиноград: ВНИИ зернового хоз-ва, 1982, с. 18—27. — 18. Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса. М.: Наука, 1964. — 19. Приходько В. Е. Формы соединений кремния в почвах эллювиального ряда. — Автореф. канд. дис. МГУ, 1979. — 20. Цинкирвели Л. Н. Исследования и определение форм железа в природных водах. — Автореф. канд. дис. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1977.

Статья поступила 27 августа 1983 г.

SUMMARY

The work studies behaviour of different forms of iron, aluminium and silicon both combined and not combined with solonets soils organic matter. Method of their division with the application of activated charcoal was suggested allowing to determine the proportion of silicon, iron and aluminium forms in Gedreuz' extract of solonets soils as compounds of humic substances and in other soluble forms.