

УДК 631.416.8:546.72

**МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ  
ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ  
(МОДЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ  $^{59}\text{Fe}$ )**

**А. И. КАРПУХИН, С. А. ЮДИН, А. А. ГЛАДКОВ  
(Кафедра почвоведения)**

Железо мигрирует по профилю подзолистых почв в основном в форме водорастворимых железоорганических соединений [1, 2, 4, 6, 8], которые характеризуются большой неоднородностью. В состав этих соединений входят железоорганические катионы и анионы, а также нейтральные соединения. Органическая часть водорастворимых органо-минеральных соединений железа может быть представлена различны-

Константы устойчивости железфульватных соединений, определенные методом ионного обмена

№ фракции фульвокислот	Содержание, % от общего комплекса	Расстояние, которое прошло железо, см	R <sub>f</sub>	pK
Дерново-подзолистая почва				
1	65	3,1	0,155	6,5
2	30	5,6	0,282	12,5
3	5	11,3	0,563	24,5
Чернозем				
1	79	3,0	0,148	6,0
2	21	7,0	0,348	15,5
Краснозем				
1	68	3,1	0,155	6,5
2	31	6,5	0,326	14,5
3	1	12,1	0,607	26,5

ми веществами индивидуальной природы (фенолы, органические кислоты) и специфическими соединениями гумуса.

Значительная роль в превращении и миграции железа в почвах отводится органическим соединениям фульвокислотной природы [1, 6, 8].

Целью настоящей работы является изучение относительной миграционной способности и трансформации железоорганических соединений в сложных почвенных колонках. Объектами исследований служили образцы, взятые из верхних горизонтов дерново-подзолистой почвы (Московская область), чернозема (Тамбовская область) и краснозема (Анасеули).

В качестве источника органических веществ для получения железоорганических соединений использовали фульвокислоты, фенол и лимонную кислоту. Фульвокислоты выделяли из дерново-подзолистой почвы горизонта A<sub>0</sub>A<sub>1</sub>, чернозема — A<sub>1</sub> и краснозема — A<sub>1</sub>, очищали на угольной колонке, приготовленной по методике Форсита, и тщательно промывали раствором HCl при pH 1 до отрицательной реакции на ионы железа. Затем фульвокислоты снимали с угля аммиаком и щелочной элюат, содержащий соли фульвокислот, пропускали через катионит КУ-2 в H-форме для перевода аммонийных солей фульвокислот в собственно фульвокислоты. Зольность препаратов не превышала 1 %.

Среднеэффективные молекулярные массы фульвокислот, по данным гелевой фильтрации, для образцов подзолистой почвы составляли 4030, дерново-подзолистой — 2700, чернозема — 1700, краснозема — 2400.

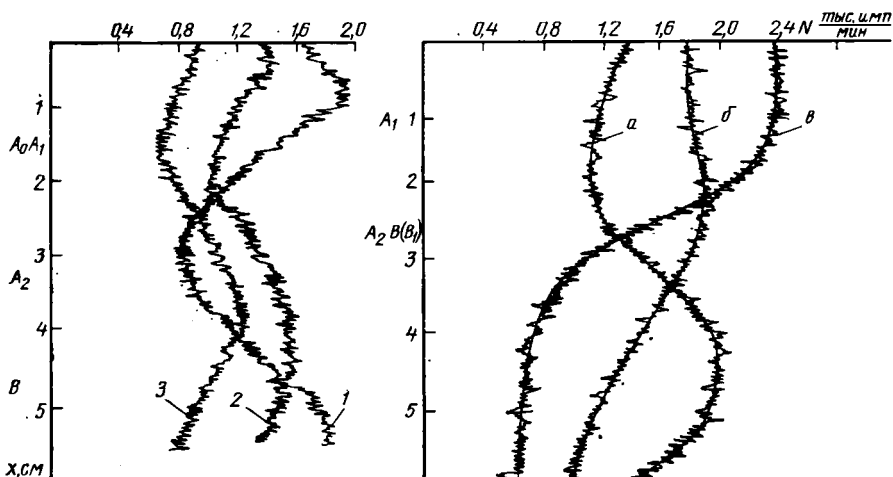
Для модельных экспериментов готовили железоорганические соединения с заданным составом при отношении углерода к железу 1:0,3.

Химическая природа железоорганических соединений исследовалась несколькими физико-химическими методами. Полученные при этом данные — отсутствие эффекта

Таблица 2

Константы устойчивости железфульватных соединений, полученные методом определения кинетики изотопного обмена

№ фракции фульвокислот	Константа кинетики, ч·с <sup>-1</sup>	Период полураспада T <sub>1/2</sub>	pK
Дерново-подзолистая почва			
1	1,6·10 <sup>-3</sup>	0,1	1,0
2	1,7·10 <sup>-4</sup>	1,1	10,0
3	8,4·10 <sup>-5</sup>	2,3	14,3
4	5,7·10 <sup>-6</sup>	33,8	27,1
Чернозем			
1	4,6·10 <sup>-3</sup>	0,4	4,0
2	1,7·10 <sup>-4</sup>	1,1	10,0
3	1,2·10 <sup>-5</sup>	16,0	22,1
Краснозем			
1	1,6·10 <sup>-3</sup>	0,1	1,0
2	1,7·10 <sup>-4</sup>	1,1	10,0
3	9,2·10 <sup>-5</sup>	2,1	13,2
4	5,0·10 <sup>-6</sup>	38,6	28,1



Миграционная способность фульвокислот (1), лимонной кислоты (2) и фенола (3) подзолистой почвы (слева) и фульвокислот дерново-подзолистой почвы (а), краснозема (б) и чернозема (в).

Тиндаля, неизменность параметров гелевой фильтрации, отрицательная реакция на ионное железо, передвижение железа вместе с органическими веществами по тонкослойной катионообменной пластине — позволили отнести изучаемые соединения к классу растворимых комплексов [9].

Устойчивость железофульватных соединений определяли методом ионообменной хроматографии и путем установления кинетики изотопного обмена железа в комплексах [7]. Применение двух независимых методов показало, что органические лиганды прочно связывают железо, что также подтверждается данными гелевой фильтрации.

Результаты оценки прочности связи ионов железа с фульвокислотами исследуемых почв при использовании указанных выше методов представлены в табл. 1 и 2. Логарифмы константы устойчивости железофульватных соединений изменяются в широких пределах — от 1,0 до 28,1 (табл. 2). Из состава железофульватных соединений выделены как комплексы с близкой устойчивостью  $pK$  1,4—6; 10—13; 27—28, так и группы, характерные для отдельных соединений, например, с  $pK$  15,5 для фульвокислот чернозема.

Необходимо отметить, что сложность строения фульвокислот определяется условиями их образования. По данным систематизированной гелевой хроматографии, наибольшая молекулярная масса (4030) свойственна фульвокислотам, выделенным из подзолистой почвы [4]. Очевидно, проявление дернового процесса не способствует накоплению фульвокислот, при этом снижается их молекулярная масса. Среднеэффективная молекулярная масса фульвокислот, выделенных из чернозема, составляет 1700, фульвокислоты дерново-подзолистой почвы и краснозема занимают среднее положение. Сложность строения молекулы органической части комплекса определяет устойчивость, состав и свойства комплексов. Так, для фульвокислот чернозема  $pK$  не превышает 15,5, а для фульвокислот дерново-подзолистой почвы и краснозема находится в пределах одной группы ( $pK$  24,5—26,5). Состав комплексов железа для фульвокислот чернозема (две-три формы) несколько более однороден, чем для фульвокислот, выделенных из типов почв, где благодаря благоприятным условиям образования последних выделяются три-четыре группы комплексных соединений железа.

Миграционную способность ионов железа в составе органоминеральных соединений определяли методом колоночной хроматографии [8]. В сложные почвенные колонки, состоящие из образцов верхних

## Относительная миграционная способность железа из органо-минеральных соединений

Органические лиганды	ММ	Средний путь миграции ионов железа в колонках, см	$R_f$
Подзолистая почва			
Фульвокислоты	4030	6,0	0,286
Фенол	94,1	3,8	0,181
Лимонная кислота	192,1	4,4	0,214
Дерново-подзолистая почва			
Фульвокислоты	2760	5,9	0,147
Краснозем			
»	2400	5,3	0,131
Чернозем			
»	1700	3,1	0,075

горизонтов, вводили растворы железоорганических соединений, меченых радиоактивным изотопом  $^{59}\text{Fe}$ . После впитывания этих растворов проводили трехкратную промывку колонки дистиллированной водой порциями по 10 мл. Кривые распределения меченого железа по всей длине колонки снимали с помощью самопишущего радиометрического устройства [3].

Данные о распределении железа из состава органо-минеральных соединений по модельным профилям чернозема, краснозема и дерново-подзолистой почвы приведены на рисунке.

Для количественной оценки миграционной способности рассчитывали значение  $R_f$ , показывающее относительную скорость миграции ионов железа. Значение  $R_f$  было определено путем измерения средних скоростей или средних путей, пройденных мечеными ионами железа и водой в почвенных колонках.

Как видно из табл. 3, наибольшей миграционной способностью обладают ионы железа в составе железофульватных соединений в колонках с модельным профилем подзолистой почвы, а наименьшей — фульвокислоты, выделенные из чернозема.

По результатам оценки миграции железа из состава комплексов почвы можно расположить в следующий ряд: подзолистая > дерново-подзолистая > краснозем > чернозем.

Железо при совместном внесении с фенолом по миграционной способности ( $R_f$  0,181) занимает промежуточное положение между железофульватными соединениями подзолистой и дерново-подзолистой почвы. Передвижение лимоннокислого железа по профилю подзолистой почвы ( $R_f$  0,214) можно сравнить с миграционной способностью железофульватных соединений. При этом необходимо отметить, что не все железо из состава железофульватных комплексов обладает высокой подвижностью. Значительная часть сорбируется в верхнем слое колонки.

Почвенные колонки после изучения миграционной способности просушивали и разбирали на отдельные горизонты, после этого образцы почв обрабатывали селективными реактивами для извлечения обменных, органо-минеральных и аморфных форм железа.

Основная масса железа, внесенного в виде комплексов, находится в форме органо-минеральных соединений (табл. 4). Содержание обменных и не связанных с органическими веществами аморфно-кристаллических форм железа незначительное, что указывает на миграцию его ионов преимущественно в виде органо-минеральных соединений.

Для более детального изучения трансформации мигрирующих железоорганических соединений почвы был проведен специальный опыт с

использованием фульвокислот и некоторых веществ индивидуальной природы (лимонной кислоты и фенола). В 1-м варианте в колонку вносили 50 мг перхлората железа, во 2-м — 150 мг. После выпитывания вводимого раствора в почву колонку промывали дистиллированной водой объемом 12 мл, который соответствует годовому количеству осадков (600 мм), исходя из площади колонки. После промывания колонок почву извлекали по горизонтам и высушивали. В полученных образцах определяли содержание железа, связанного с органическим веществом (по Баскомбу), и железа, входящего в несиликатные формы (по Меру — Джексону).

После промывания колонки содержание несиликатных форм железа снизилось (табл. 5), особенно в горизонте В, где при использовании лимонной кислоты, а также фенола с железом, содержание железа уменьшилось с 0,38 до 0,11 %, а при использовании фульватного железа — с 0,38 до 0,04 %.

Исключение составил горизонт  $A_0A_1$  в вариантах с лимонно-кислым железом и при внесении железа с фенолом, в котором содержание железа возросло с 0,18 до 0,30—0,37 %. Можно предположить, что ионы железа несиликатных форм вступают во взаимодействие с органическими лигандами, и, приобретая высокую миграционную способность, вымываются из почвы.

Содержание железа, связанного с органическим веществом, после проведения опыта возросло в вариантах с лимонно-кислым железом и при внесении железа с фенолом. В варианте с железофульватными соединениями содержание железоорганических форм снизилось во всех трех горизонтах. Очевидно, что по мере продвижения металлогумусового комплекса по профилю колонки происходит перераспределение ионов железа между органическими адендами и почвой.

Для количественной оценки трансформации мигрирующих соединений в варианте с меченым железом почвенные образцы из колонок также последовательно обрабатывали селективными реактивами Меру — Джексона, Баскомба и Тамма. Полученные материалы свидетельствуют о возможности перехода ионов железа из одной формы в другую (табл. 6). В 1-м варианте опыта большее количество железа обнаружено в несиликатной форме, причем максимум его отмечен в горизонте  $A_0A_1$ . В варианте с лимонно-кислым железом основная масса  $^{59}\text{Fe}$  осталась в составе железоорганических комплексов. Приведенные данные могут качественно характеризовать устойчивость используемых комплексов. Сравнивая последний вариант эксперимента с двумя предыдущими, можно сказать, что ионное железо обладает слабой миграционной способностью (табл. 6).

Т а б л и ц а 4

Фракционный состав железа  
(% от внесенного)

Почва	Свободное	Органо-минеральное	Аморфное
Подзолистая	1,6	86,1	12,3
Дерново-подзолистая	2,7	78,6	18,7
Чернозем	0,5	79,6	20,2
Краснозем	1,2	83,6	15,2

Т а б л и ц а 5

Фракционный состав  
мигрирующих форм железа (%)

Горизонт	Несиликатное		Связанное с органическим веществом	
	вариант			
	1	2	1	2
Исходное содержание				
$A_0A_1$	0,18		0,05	
$A_2$	0,09		0,02	
В	0,38		0,04	
Лимонно-кислое железо				
$A_0A_1$	0,30	0,24	0,07	0,08
$A_2$	0,07	0,07	0,01	0,01
В	0,11	0,12	0,02	0,03
Фенол+железо				
$A_0A_1$	0,31	0,37	0,09	0,15
$A_2$	0,07	0,09	0,02	0,02
В	0,12	0,16	0,02	0,04
Фульватное железо				
$A_0A_1$	0,13	0,13	0,03	0,03
$A_2$	0,03	0,04	0,01	0,01
В	0,04	0,04	0,02	0,01

## Миграция и трансформация железа

Горизонт	Несиликатное	Связанное с органическим веществом	Аморфное	Осталось в колонке, % от внесенного
Фенол + железо				
A <sub>0</sub> A <sub>1</sub>	1,05	0,1	Сл.	3,34
A <sub>2</sub>	0,32	0,66	0,66	
B	Сл.	0,41	0,41	
Лимонно-кислое железо				
A <sub>0</sub> A <sub>1</sub>	Сл.	0,65	Сл.	3,09
A <sub>2</sub>	»	0,20	0,80	
B	0,24	1,20	Сл.	
Ионное железо				
A <sub>0</sub> A <sub>1</sub>	9,74	0,54	0,12	20,42
A <sub>2</sub>	2,51	4,34	2,54	
B	0,09	0,23	0,31	

## Выводы

1. Оценка прочности связи железосульфатных соединений с помощью ионообменной хроматографии и метода определения кинетики изотопного обмена железа показала наличие нескольких групп комплексов с  $pK$  4—6; 10—13 и 26—28.

2. Наибольшей миграционной способностью в модельном профиле подзолистой почвы отличается железо железосульфатных соединений ( $R_f$  0,286). Минимальное количество железа перемещается по профилю чернозема ( $R_f$  0,077).

3. Внесенное железо в основном (80—95 %) находится в форме органоминеральных соединений.

4. Модельными опытами с использованием  $^{59}Fe$  установлена возможность перехода ионного железа в соединения комплексной природы с органическими лигандами. При этом они обладают высокой миграционной способностью и вымываются из колонки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. — 2. Антипов-Каратаев И. И., Цюрюпа И. Г. О формах и условиях миграции веществ в почвенном профиле. — Почвоведение, 1961, № 8, с. 1—12. — 3. Гарнецкий В. А., Кобазев Е. И., Рачинский В. В., Фурман А. О. Вариант автоматической установки для записи выходных кривых распределения меченых веществ при хроматографическом анализе. — Изв. ТСХА, 1963, вып. 4, с. 224—229. — 4. Карпунин А. И., Фокин А. Д. Применение гелевой хроматографии для изучения фульвокислот и железосульфатных соединений. — В сб.: Особенности почвенных процессов дерново-подзолистых почв. М.: ТСХА, 1977, с. 102—114. — 5. Кауричев И. С., Ноздрюнова Е. М. Условия образования и масштабы миграции органоминеральных соединений в

почвах таежно-лесной зоны. — Изв. ТСХА, 1969, вып. 3, с. 103—110. — 6. Кауричев И. С., Карпунин А. И., Степанова Л. П. Изучение водорастворимых железоорганических соединений подзолистых и дерново-подзолистых почв. — В сб.: Особенности почвенных процессов дерново-подзолистых почв. М.: ТСХА, 1977, с. 5—21. — 7. Рачинский В. В. Практикум по применению изотопов и излучений в сельском хозяйстве. Вып. VII. Применение метода меченых атомов в почвоведение и мелиорации М.: ТСХА, 1969. — 8. Фокин А. Д. Исследование динамики переноса закисного и фульватного железа в колонках подзолистой почвы (опыты с изотопом  $^{59}Fe$ ). — Изв. ТСХА, 1968, вып. 3, с. 142—148. — 9. Фокин А. Д., Карпунин А. И. Исследование состава комплексных соединений фульвокислот с железом. — Изв. ТСХА, 1972, вып. 1, с. 132—137.

Статья поступила 9 ноября 1983 г.

## SUMMARY

Link strength evaluation of ferrolfulvate compounds with the help of ion-exchange chromatography method and isotope-exchange kinetics determining method showed existence of several groups of complexes with  $pK$  4—6; 10—15; 26—28. Ferrolfulvate compounds ( $F_r$  0.286) are characterized by the highest migration ability in the model profile of podzolic soils. Iron added is mainly (80—95 %) in the form of organomineral compounds.