

УДК 631.415.3:551.525

РАСТВОРИМОСТЬ МАРГАНЕЦ- И ЖЕЛЕЗОГУМУСОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЧВЕННОГО РАСТВОРА

А. И. КАРПУХИН, А. М. ГАСАНОВ, В. А. ГАЛУШКО, Т. С. ГОНЧАРУК

(Кафедра почвоведения)

Растворимость соединений железа и марганца, их выпадение в осадок в значительной степени зависят от природы иона, т. е. от заряда ядра и валентного состояния электронов, что, в свою очередь, определяет гидратирующую способность, комплексообразование, подверженность гидролизу и многие другие свойства. Наличие в системе органических соединений влияет на агрегатное состояние ионов железа и марганца. Внешние условия также сказываются на фазовых превращениях последних в почвах [1, 3—7, 10, 11].

Применение систематизированной гелевой хроматографии (СГХ) и других физико-химических методов позволило установить как факт прочного связывания ионов железа и марганца органическими лигандами по комплексному типу, так и сложный молекулярно-массовый состав (ММС) металлорганических и неорганических соединений данных элементов в зависимости от содержания металла в системе, реакции среды, соотношения масс металла и углерода С:Мп(Fe), состава и свойств органических веществ [3—5, 8, 9].

Целью настоящей работы являлось изучение процессов ассоциации — диссоциации, растворения и осадкообразования, протекающих при различной температуре в водных растворах гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК) в присутствии ионов железа Fe^{3+} и марганца Mn^{2+} . Литературные сведения по этому вопросу носят фрагментарный характер.

В качестве источника ГК и ФК использовали образцы, взятые из верхних горизонтов (A_0A_1) дерново-подзолистой почвы (Калининская область). Препаративное выделение ГК и ФК осуществляли по общепринятой методике с применением катионита КУ-2 в Н-форме.

По данным гелевой фильтрации, среднеэффективные молекулярные массы (ММ) ФК составляли 340, 500, 750, 2200, а ГК — 660, 4680 и $>10\ 000$; ММ неорганических форм железа и марганца удовлетворительно совпадали со значениями, приведенными в работах [2, 4].

Модельные опыты, в которых изучали влияние разных температур на растворимость Fe^{3+} и Mn^{2+} с ГК и ФК при различной насыщенности системы органическим веществом, проводили в интервале температуры 20—40°. Соотношения углерода к металлу С:Мп(Fe) задавались от 0,01 до 100,0.

Во всех вариантах опыта (в общем объеме 10 мл) исходная концентрация металла составляла 0,1 мг/мл, а содержание углерода гумусовых кислот возрастало с 0,001 до 10,0 мг/мл в зависимости от соотношения С:Мп(Fe). При отсутствии металла гумусовые кислоты в растворе находились в состоянии золя. Для вариантов с ФК значения рН растворов при 20° находились в пределах 6,0—6,4, а для ГК — 6,4—7,0. Концентрацию железа и марганца в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре, углерода — микрометодом Тюрина.

Исследование влияния разных температур на растворимость марганецгуминовых соединений показало, что содержание Мп в растворе при повышении температуры возрастало (табл. 1), кроме вариантов, в которых исходные соотношения С:Мп составляли 0,01 и 100,00. В этих случаях растворимость Мп с возрастанием температуры не увеличивалась. При всех заданных температурных режимах содержание ионов металла (Mn^{2+}) в растворе оставалось постоянным и составляло

Растворимость (%) соединений Mn с ГК при разной температуре

Исходное соотношение С:Мn	20°			30°			40°		
	Mn	C	C:Mn	Mn	C	C:Mn	Mn	C	C:Mn
	В растворе								
0,01	60	Не обн.	—	60	Не обн.	—	60	Не обн.	—
0,1	60	45	0,08	60	50	0,08	70	83	0,12
1,0	40	15	0,36	50	15	0,31	80	17	0,22
10,0	30	20	6,83	40	23	5,88	90	24	2,70
100,0	90	2	2,39	90	5	5,28	90	7	8,18
	В осадке								
0,01	40	100	0,03	40	100	0,03	40	100	0,03
0,1	40	55	0,14	40	50	0,13	30	17	0,06
1,0	60	85	1,43	50	85	1,69	20	83	4,13
10,0	70	80	11,36	60	77	12,75	10	76	75,68
100,0	10	98	979,50	10	95	952,50	10	93	926,40

60 и 90 % от внесенного количества соответственно при минимальном и максимальном соотношении С : Мn.

Во всех вариантах опыта соотношение С гуминовых кислот к Мn в растворе изменялось от 0 до 6,83 при 20° и от 0 до 8,18 при 40°. Этот же показатель в осадке, вычисленный по экспериментальным данным, незначительно выше значения, полученного исходя из общего содержания С и Мn в системе раствор — осадок и близок к таковому в исследуемом интервале температур. Исключение составляют варианты с максимальным (100) исходным соотношением С : Мn. Данный показатель возрастает до 926,5—979,5 и незначительно изменяется при повышении температуры от 20 до 40°.

Заметное увеличение соотношения С : Мn в осадке с повышением температуры зафиксировано еще при исходных соотношениях 1,0 и 10,0. Так, при 30 и 40° соотношения возросли соответственно в 1,2—2,9 и в 1,1—6,7 раза по сравнению с вариантами, в которых была установлена температура 20°.

Особенно четко влияние температуры на содержание металла в растворе прослеживается на примере железогуминовых соединений (табл. 2). Во всех вариантах с соотношениями между С гуминовых кислот и Fe содержание последнего в растворе по мере повышения тем-

Таблица 2

Растворимость (%) соединений Fe с ГК при разной температуре

Исходное соотношение С:Fe	20°			30°			40°		
	Fe	C	C:Fe	Fe	C	C:Fe	Fe	C	C:Fe
	В растворе								
0,01	2	Не обн.	—	69	41,0	0,006	93	35,5	0,004
0,1	3	» »	—	70	2,6	0,004	78	4,7	0,01
1,0	6	» »	—	35	2,8	0,080	54	16,0	0,29
10,0	10	» »	—	56	3,9	0,700	68	4,4	0,65
100,0	15	16	106,67	75	0,7	0,930	84	1,1	1,31
	В осадке								
0,01	98	100	0,01	31	59,0	0,02	7	64,5	0,09
0,1	97	100	0,10	30	97,4	0,32	22	95,3	0,42
1,0	94	100	1,06	65	97,2	1,49	46	84,0	1,83
10,0	90	100	11,11	44	96,1	21,84	32	95,6	29,88
100,0	85	84	98,82	25	99,3	397,20	16	98,9	618,30

Растворимость (%) соединений Мп с ФК при разной температуре

Исходное соотношение С:Мп	20°			30°			40°		
	Мп	С	С:Мп	Мп	С	С:Мп	Мп	С	С:Мп
В растворе									
0,01	20	Не обн.	—	40	Не обн.	—	70	100	0,01
0,1	10	»	»	20	20	0,10	70	45	0,06
1,0	10	15	1,50	20	26	1,28	70	58	0,83
10,0	10	10	9,90	30	32	10,58	90	42	4,61
100,0	40	28	70,00	50	5	10,06	90	9	10,15
В осадке									
0,01	80	100	0,01	60	100	0,02	30	Не обн.	—
0,1	90	100	0,11	80	80	0,10	30	55	0,18
1,0	90	85	0,94	80	74	0,93	30	42	1,40
10,0	90	90	10,00	70	68	9,75	10	58	58,47
100,0	60	72	119,92	50	95	189,94	10	91	908,69

пературы от 20 до 40° увеличивалось. Соотношение С:Fe в растворе в варианте с заданным соотношением 100,0 при 20° возросло незначительно и составило 106,7. В остальных вариантах при повышении температуры (30 и 40°) этот показатель или не изменился, как, например, в случае заданного соотношения 0,01, или уменьшился в 10—15 раз по сравнению с исходными соотношениями 0,1; 1,0; 10,0 и в 100—120 раз в варианте с максимальным заданным значением.

В осадке соотношение между С гуминовых кислот и Fe во всех вариантах больше заданных, причем при 20° различия между исходными и рассчитанными соотношениями, очевидно, минимальны. Соотношение С:Fe, сложившееся в осадке при 20°, наиболее сильно (в 6,2—9,0 раза) возросло в результате повышения температуры до 40°. При температуре 30° соотношение увеличилось менее значительно — в 1,4—4,0 раза. Наибольшие изменения соотношения последовательно фиксировались при максимальной заданной насыщенности системы органическим веществом.

Для соединений Мп с ФК также отмечается возрастание содержания металла в растворе при увеличении температуры от 20 до 40° (табл. 3).

Характер изменения соотношений между С фульвокислот и Мп (в фазах системы раствор — осадок) сходен с таковым в эксперименте с марганецгуминовыми соединениями. Так, почти во всех вариантах опыта с увеличением температуры соотношение С:Мп возрастает в осадке и уменьшается в растворе.

Необходимо отметить удовлетворительное совпадение заданных соотношений С:Мп с этим показателем в растворе после образования осадка. Исключение составляют варианты с исходными соотношениями С:Мп 0,01 и 100,0.

При увеличении температуры от 20 до 40°, как и в предыдущих экспериментах, растворимость железофульватных соединений повышается (табл. 4). Эта тенденция прослеживается при всех заданных соотношениях С:Fe. Соотношения между С фульвокислот и Fe, формирующиеся в растворе в результате взаимодействия, после образования осадка оказались значительно меньше заданных и в большинстве вариантов уменьшались при повышении температуры (30 и 40°). Значения этих соотношений в осадке при 20° практически совпадали с заданными соотношениями.

Следует подчеркнуть, что на фоне общего увеличения данного показателя с повышением температуры до 30 и 40° наибольшие его изменения в осадке отмечены при исходных соотношениях 10,0 и 100,0. Так, при повышении температуры до 30 и 40° соотношение С фульвокислот к Fe увеличилось по сравнению с заданным соответственно в 1,2—7,6 и 1,9—3,8 раза.

Растворимость (%) соединений Fe с ФК при разной температуре

Исходное соотношение С:Fe	20°			30°			40°		
	Fe	С	С:Fe	Fe	С	С:Fe	Fe	С	С:Fe
В растворе									
0,01	Не обн.	Не обн.		40	14,0	0,003	94	40,5	0,004
0,1	» »	» »		52	2,3	0,004	97	46,0	0,05
1,0	» »	» »		52	33,0	0,63	94	73,0	0,78
10,0	» »	» »		23	7,0	3,04	88	8,1	0,92
100,0	5,4	0,5	9,26	50	0,8	1,60	74	1,1	1,49
В осадке									
0,01	100	100	0,01	60	86,0	0,015	6	59,5	0,10
0,1	100	100	0,10	48	97,7	0,20	3	54,0	1,80
1,0	100	100	1,00	48	67,0	1,39	6	27,0	0,28
10,0	100	100	10,00	77	93,0	12,07	12	91,9	76,58
100,0	94,6	99,5	105,18	50	99,2	198,40	26	98,9	380,38

Таким образом, увеличение растворимости металлогумусовых соединений сопровождается изменением заданного соотношения между С кислот (ГК, ФК) и металлом. При этом в растворе уменьшается соотношение С:Мп(Fe) в основном за счет увеличения концентрации ионов металла. При максимальной насыщенности изучаемых металлоорганических систем гумусовыми кислотами наиболее существенно уменьшаются заданные соотношения С к металлу в растворе. Это можно объяснить классическими примерами из общей химии — растворимость соединений повышается с возрастанием температуры. Однако необходимо помнить, что почва — это очень сложная многофазная и многофункциональная система и изменение температуры не только «механически» влияет на интенсивность растворения, но и вызывает изменения структуры органических веществ, состояния неорганических соединений и может накладывать отпечаток на многие другие процессы [1, 6, 10, 11].

Выводы

1. Растворимость марганец- и железогумусовых соединений возрастает при увеличении температуры системы от 20 до 40°.
2. Растворимость металлогумусовых солей зависит от соотношения между С (ГК, ФК) и металлом (Мп, Fe) в системе, состава и свойств органической и неорганической частей изучаемых соединений, температурного режима. Металлогумусовые соли по степени уменьшения растворимости можно расположить в следующей последовательности: фульваты Fe > фульваты Мп > гуматы Fe > гуматы Мп.
3. Соотношения между С гумусовых кислот и металлом — С:Мп(Fe) — в растворе, сложившиеся после образования осадка при температуре 20—40°, меньше, а в осадке — больше заданных.
4. При повышении температуры системы соотношение между С гумусовых кислот и металлом в растворе уменьшается, в осадке — увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зонн С. В. Железо в почвах. М.: Наука, 1982.
2. Карпухин А. И. Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях. М.: ТСХА, 1984.
3. Карпухин А. И., Гасанов А. М., Гончарук Т. С. Гель-хроматографические исследования соединений железа в почве. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 4, с. 84—91.
4. Карпухин А. И., Юдин С. А. Изучение фракционного состава железа подзолистых почв с помощью сефадексов. — В сб.: Актуальные вопросы генезиса и плодородия почв. М.: ТСХА, 1983, с. 60—85.
5. Карпухин А. И., Юдин С. А., Гладков А. А. Миграция и трансформация железоорганических

соединений в подзолистых почвах (модельные опыты с применением ^{59}Fe). — Изв. ТСХА, 1984, вып. 4, с. 82—87. — 6. Кауричев И. С. Особенности генезиса почв временного избыточного увлажнения. — Автореф. докт. дис. М., 1965. — 7. Пономарева В. В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование. Л.: Наука, 1980. — 8. Степанова Л. П. Водорастворимые железоорганические соединения природных почвенных вод южнотаеж-

ной зоны, их состав и устойчивость. Автореф. канд. дис. М., 1976. — 9. Шестаков Е. И. Взаимодействие ионов марганца с водорастворимым органическим веществом и фульвокислотами подзолистых почв. Автореф. канд. дис. М., 1984. — 10. Borggard O. — *Leoderma*, 1981, vol. 26, 1/2, p. 121—124. — 11. Nelson L. — *J. Plant. Nutrit.*, 1982, vol. 5, N 10, p. 1241—1257.

Статья поступила 1 апреля 1985 г.

SUMMARY

Raising temperature from 20 to 40° has resulted in higher solubility of metallohumic compounds which is also determined by the ratio: C:Mn, by the composition of organic and mineral parts of the compound in question. Under raising the temperature the ratio C:Mn changes both in solution and in sediment.