

УДК 631.445.2:631.417.8

КИНЕТИКА И ДИНАМИКА СОРБЦИИ ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОДЗОЛИСТЫМИ ПОЧВАМИ РАЗНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО СОСТАВА

А. И. КАРПУХИН, И. С. КАУРИЧЕВ, Т. А. ЧЕПУРИНА
(Кафедра почвоведения)

Сорбционные процессы играют важную роль в превращениях вещества и энергии в почвах. Уже накоплены довольно значительные материалы, характеризующие сорбционные процессы для неорганических и отдельных органических соединений в почвенных объектах [1, 2, 4—7, 9—20]. Вместе с тем экспериментальные данные о сорбционных взаимодействиях железоорганических соединений недостаточно представлены в литературе.

При изучении природы, состава и свойств органо-минеральных производных водорастворимых органических веществ была определена роль этих соединений в формировании почв с элювиально-иллювиальным профилем, выявлены основные закономерности трансформации и миграции углерода и железа в профиле ряда почв [6, 14—19]. Некоторые исследователи [1—3, 16—18] указывают на особое значение органо-минеральных соединений комплексной природы в этих процессах.

В данном сообщении рассматриваются результаты изучения кинетики и динамики сорбции железоорганических соединений подзолистыми почвами легкого и тяжелого механического состава. К кинетическим параметрам сорбции относятся скорость взаимодействия соединений с образцами почв, а также время насыщения такими соединениями природных сорбентов. Определение их необходимо при изучении механизмов взаимодействия сорбтива с почвами [8—11, 13—15, 21—24]. Исследование динамики сорбции позволяет оценить масштабы перемещения углерода и железа, выделить миграционноспособные формы, определить состав и свойства, а также показать роль отдельных соединений в процессах почвообразования и питания растений [12, 16—19, 23].

Кинетика сорбции водорастворимых железоорганических соединений природных вод различными сорбентами

В качестве сорбентов были использованы: отдельные генетические горизонты подзолистых почв различного механического состава — супесчаные (стационар кафедры почвоведения ТСХА «Вербилки» Дмитровского района Московской области) и суглинистые (стационар «Белый Раст»); отдельные почвообразующие породы — покровный суглинок, морена, лесс, а также минерал — каолинит.

Сорбтивом служили водорастворимые железоорганические соединения природных почвенных вод, меченные радиоактивным изотопом ^{59}Fe .

Состав и свойства объектов подробно рассмотрены в более ранних работах [12, 13, 17, 18]. Кинетику сорбции изучали [12,

13, 16—19] статистическим методом. Для этого 1 г сорбента помещали в центрифужные пробирки, добавляли 10 мл раствора, содержащего меченые железоорганические соединения с концентрацией углерода 0,1 мг/мл и железа 0,1 мг/мл. Пробирки встряхивали на ротаторе и отбирали пробы через 15, 30 и 40 с, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 и 30 мин, 1, 3 и 6 ч до установления сорбционного равновесия.

О скорости сорбции судили по изменению в растворе концентрации углерода (по Тюрину, микрометод с фотометрическим окончанием) и активности меченого железа (измерение на радиометре ПП-8 «Волна» с торцевым счетчиком БФЛ-25).

Графики кинетики сорбции $F_t = f(t)$ приведены на рис. 1. Все полученные кривые сложные, что говорит о наличии нескольких элементарных процессов, идущих одновременно с разной скоростью, т. е. о смешанном механизме кинетики сорбции.

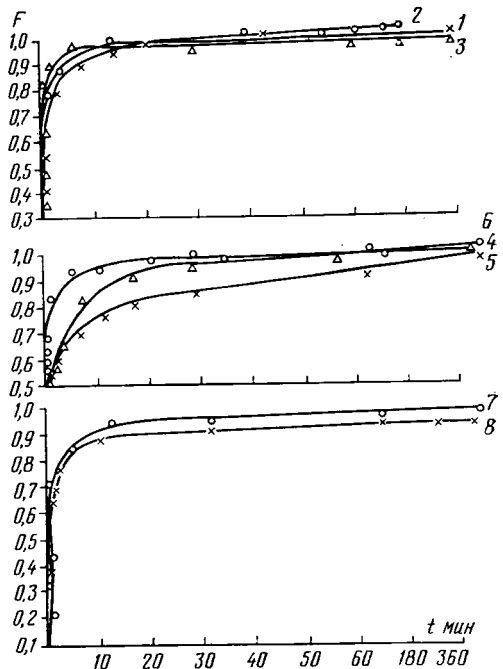


Рис. 1. Кинетика сорбции водорастворимых железоорганических соединений природных вод.

1 — покровный суглинок; 2 и 3 — подзолистая почва тяжелого механического состава, соответственно горизонты А₂ и В; 4 — морена; 5 и 6 — подзолистая почва легкого механического состава, соответственно горизонты А₀А₁ и В; 7 — лесс; 8 — каолинит.

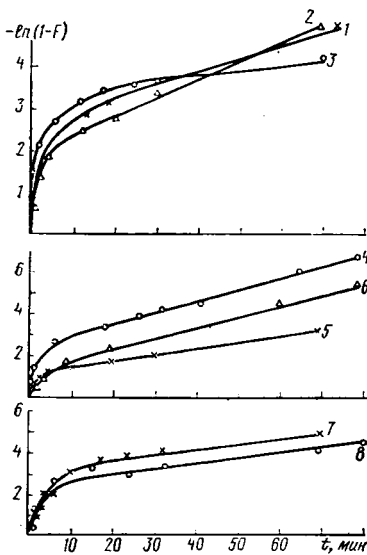


Рис. 2. Логарифмическая форма кинетических кривых сорбции водорастворимых железоорганических соединений природных вод. Обозначения те же, что на рис. 1.

Логарифмические кривые кинетики сорбции железоорганических соединений по форме близки к экспонентам (рис. 2).

Поэтому важно было установить, можно ли экспериментальные кривые математически описать как сумму экспоненциальных кривых:

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

где n — число экспонент, на которые может быть разложена экспериментальная кинетическая кривая; i — номер экспоненты; β_i — эмпирическая константа кинетики сорбции, соответствующая i компоненте; $F_{i,\infty}$ — эмпирические константы, причем для этих констант должно соблюдаться условие

$$\sum_{i=1}^n F_{i,\infty} = 1.$$

$$F_{i,\infty} = 1.$$

По тангенсам углов наклона прямолинейных участков кривых были найдены значения констант кинетики сорбции (табл. 1), которые позволяют составить представление о числе разнообразных сорбционных групп, участвующих в процессе, их количественном соотношении, а в итоге в совокупности с другими показателями могут дать некоторую информацию о механизме сорбции, его сложности, параметрах кинетики сорбции.

Разложение экспериментальных кинетических кривых графическим способом показало наличие двух сорбционно-кинетических групп: у первой (относительно «медленной») константа кинетики сорбции в пределах 10^{-4} с $^{-1}$, у второй («быстрой») — 10^{-1} — 10^{-2} с $^{-1}$. В рассмотренных сорбционных процессах преобладают сорбционно-кинетические группы с константами кинетики сорбции 10^{-4} — 10^{-5} с $^{-1}$ (80%), и именно они лимитируют время установления равновесия $t_{равн}$. Поэтому для его расчета использовали именно эти значения констант кинетики сорбции (табл. 1).

Полученные значения $t_{равн}$ для выбранных сорбентов находятся в интервале от 3 до 13 ч. Минимальное значение $t_{равн}$ характерно для горизонта A_0A_1 подзолистой почвы стационара «Вербилки», максимальное — для покровного суглинка и иллювиального горизонта подзолистой почвы тяжелого механического состава стационара «Белый Раст».

Время установления равновесия зависит также от механического состава почвы. Так, в случае легкого механического состава иллювиального горизонта подзолистой почвы $t_{равн} \approx 5$ ч, а тяжелого — $t_{равн} = 13,3$ ч.

Поскольку $t_{равн}$ колеблется от 3 до 13 ч, можно предположить, что лимитирующей стадией кинетики сорбции на исследуемых сорбентах является внутренняя диффузия железоорганических соединений внутрь частиц сорбента. В связи с этим экспериментальные кинетические кривые были подвергнуты дальнейшей графико-математической обработке с использованием

Т а б л и ц а 1

Некоторые кинетические параметры сорбции водорастворимых железоорганических соединений различными сорбентами

Сорбент	Константы кинетики сорбции β , с $^{-1}$	Полупериод равновесия $T_{1/2}$	Время установления равновесия $t_{равн}$, ч	Диффузионный коэффициент D , см 2 /с
Подзолистая почва легкого механического состава				
Горизонт A_0A_1	$4,15 \cdot 10^{-4}$	0,47	3,10	$1,10 \cdot 10^{-7}$
Горизонт В	$2,65 \cdot 10^{-4}$	0,72	4,79	$3,30 \cdot 10^{-8}$
Подзолистая почва тяжелого механического состава				
Горизонт A_2	$3,22 \cdot 10^{-4}$	0,60	3,99	$6,30 \cdot 10^{-8}$
Горизонт В	$9,73 \cdot 10^{-5}$	1,99	13,28	$7,70 \cdot 10^{-10}$
Лесс	$1,69 \cdot 10^{-4}$	1,37	9,09	$6,40 \cdot 10^{-9}$
Морена	$3,126 \cdot 10^{-4}$	0,62	4,11	$2,20 \cdot 10^{-8}$
Покровный суглинок	$1,85 \cdot 10^{-4}$	1,04	6,92	$1,70 \cdot 10^{-9}$
Каолинит	$1,50 \cdot 10^{-4}$	1,28	8,50	$4,50 \cdot 10^{-11}$

уравнения Бойда [6] для сферических зерен сорбента:

$$F_t = \frac{4\pi r_0^2 x C_0}{3} \times \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(1 - Bn^2t) \right], \quad (2)$$

где r_0 — радиус частиц сорбента; x — коэффициент распределения; C_0 — концентрация сорбтива на границе зерна; n — номер члена в функции; B — константа, равная $\pi^2 D/r_0^2$, где D — коэффициент внутренней диффузии.

В практике используются таблицы зависимости $F_t = f(Bt)$. Если экспериментальная кривая подчиняется уравнению Бойда, то между Bt и t должна соблюдаться прямая пропорциональная зависимость [24].

Для всех кривых функций в нашем опыте была получена линейная зависимость Bt от t . Это позволяет сделать вывод, что кинетика сорбции на участке «медленной» кинетики определяется диффузионным процессом.

По тангенсам углов наклонов кривых были рассчитаны константы B , а затем и коэффициенты внутренней диффузии D . Значения последних — 10^{-7} – 10^{-11} (табл. 1), что соответствует значениям коэффициентов внутренней диффузии сложных молекул в твердых телах [9, 11, 13, 14, 15, 21, 24]. Самые низкие значения D характерны для каолинита и горизонта В подзолистой почвы тяжелого механического состава, самые высокие — для образцов почв из горизонта A_0A_1 стационара «Вербилки».

Динамика сорбции водорастворимых железоорганических соединений природных вод

Динамику сорбции мы изучали в природных условиях с применением радиоактивного изотопа ^{59}Fe . Объектами исследования

служили catena подзолистых почв тяжелого механического состава различной степени гидроморфности (стационар «Белый Раст») и catena почв легкого механического состава (стационар «Вербилки»). Катены почв каждого стационара представлены подзолистой почвой (плато), подзолистой глееватой (средний участок полого склона), подзолистой глеевой (нижняя часть склона), торфяно-подзолисто-глеевой (низина у подножия склона).

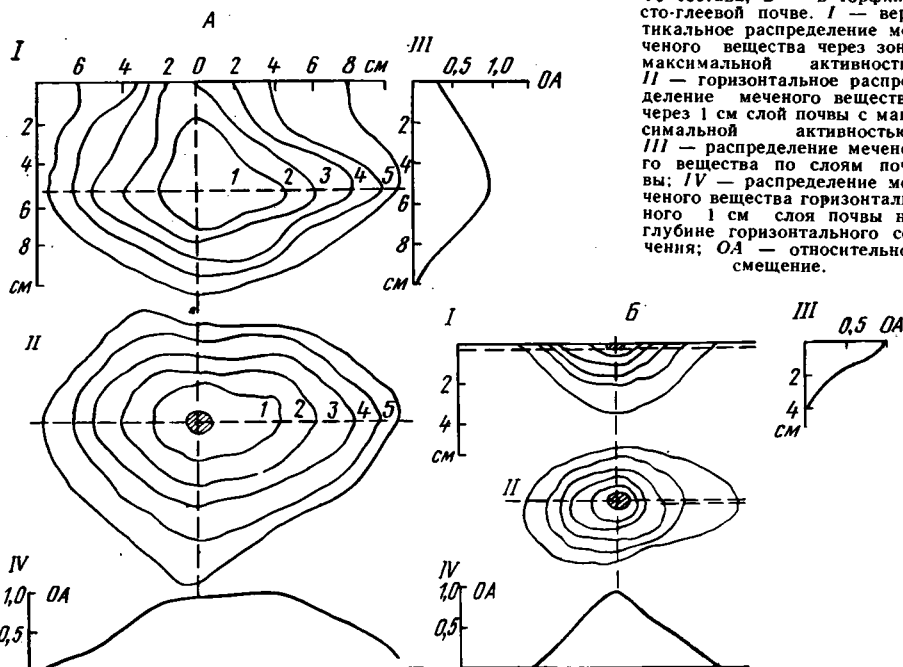
Металлоорганические водорастворимые соединения получали путем внесения ^{59}Fe в водорастворимые органические вещества природных почвенных вод, взятых из естественных микрозападин целинного лесного участка.

Для сравнительного изучения использовали также следующие органические вещества: фульвокислоты, лимонную кислоту, фенол, α -аланин, 2,4-D аминную соль, в которые предварительно был внесен ^{59}Fe . Для оценки роли металла в миграции комплексов в одном из вариантов опыта применяли цинром, меченный ^{65}Zn , и фербам, меченный ^{59}Fe . Водорастворимые железоорганические соединения вносили на поверхность почвы под подстилку и в горизонт В ранней весной в начале снеготаяния (апрель).

Осенью в местах внесения метки брали образцы естественных почвенных монолитов размером $30 \times 20 \times 20$ см. В них определяли распределение ^{59}Fe в трех измерениях по-слоюно через 1 см на радиометре ПП-8 «Волна» с торцевым счетчиком БФЛ-25 (в радиохимической лаборатории ТСХА).

За весенне-летний и осенний периоды 1979 г. значительной миграции железа из комплексов не обнаружено.

Рис. 3. Распределение железа из состава комплексов с водорастворимыми органическими веществами природных вод. А — в подзолисто-глеевой почве тяжелого механического состава; Б — в торфянисто-глеевой почве. I — вертикальное распределение меченого вещества через зону максимальной активности; II — горизонтальное распределение меченого вещества через 1 см слой почвы с максимальной активностью; III — распределение меченого вещества по слоям почвы; IV — распределение меченого вещества горизонтального 1 см слоя почвы на глубине горизонтального сечения; OA — относительное смещение.



Миграционная способность железоорганических соединений в подзолистых почвах тяжелого (в числителе) и легкого (в знаменателе) механического состава при внесении их на поверхность почв

Показатель	Водорастворимые органические вещества	Фульвокислоты	Лимонная кислота	Фенол	α -аланин	2,4-Д	Фербам	Цирам
Подзолистая почва, X_{H_2O} $\frac{61,0}{80,0}$								
X , см	$\frac{3,1}{13,5}$	$\frac{6,5}{12,1}$	$\frac{7,3}{14,1}$	$\frac{5,2}{12,3}$	$\frac{2,7}{11,0}$	$\frac{4,5}{12,2}$	$\frac{4,6}{11,9}$	—
R_f	$\frac{0,051}{0,169}$	$\frac{0,107}{0,151}$	$\frac{0,120}{0,176}$	$\frac{0,085}{0,154}$	$\frac{0,044}{0,137}$	$\frac{0,073}{0,153}$	$\frac{0,075}{0,149}$	— 162
S , см ²	$\frac{98,7}{82,4}$	$\frac{90,9}{72,3}$	$\frac{89,8}{64,9}$	$\frac{96,3}{78,0}$	$\frac{120,0}{86,1}$	$\frac{92,4}{76,9}$	$\frac{102,5}{86,5}$	— 100,3
V , см ³	$\frac{207,3}{124,7}$	$\frac{198,5}{112,8}$	$\frac{232,9}{118,1}$	$\frac{192,1}{152,4}$	$\frac{126,4}{136,5}$	$\frac{188,0}{144,7}$	$\frac{272,1}{149,5}$	— 168,4
Подзолистая глееватая, X_{H_2O} $\frac{65,0}{85,0}$								
X , см	$\frac{5,2}{14,2}$	$\frac{7,6}{15,6}$	$\frac{7,4}{15,9}$	$\frac{6,3}{15,1}$	$\frac{4,0}{14,3}$	$\frac{5,4}{13,7}$	$\frac{5,3}{15,3}$	— 14,9
R_f	$\frac{0,080}{0,167}$	$\frac{0,117}{0,183}$	$\frac{0,114}{0,178}$	$\frac{0,097}{0,168}$	$\frac{0,061}{0,161}$	$\frac{0,083}{0,180}$	$\frac{0,081}{0,180}$	— 0,175
S , см ²	$\frac{134,0}{76,2}$	$\frac{125,6}{98,4}$	$\frac{104,5}{79,5}$	$\frac{113,5}{69,8}$	$\frac{132,0}{72,9}$	$\frac{140,9}{69,7}$	$\frac{120,4}{74,6}$	— 92,1
V , см ³	$\frac{156,0}{200,3}$	$\frac{141,2}{136,7}$	$\frac{132,7}{232,5}$	$\frac{138,4}{128,6}$	$\frac{140,1}{129,7}$	$\frac{192,4}{126,3}$	$\frac{148,3}{196,8}$	— 216,1
Подзолисто-глеевая, X_{H_2O} $\frac{75,0}{95,0}$								
X , см	$\frac{7,8}{16,8}$	$\frac{7,9}{17,0}$	$\frac{7,7}{17,6}$	$\frac{6,8}{16,3}$	$\frac{4,5}{14,7}$	$\frac{5,9}{16,1}$	$\frac{6,0}{13,9}$	— 16,5
R_f	$\frac{0,104}{0,177}$	$\frac{0,105}{0,177}$	$\frac{0,103}{0,185}$	$\frac{0,091}{0,172}$	$\frac{0,060}{0,155}$	$\frac{0,079}{0,169}$	$\frac{0,080}{0,146}$	— 0,174
S , см ²	$\frac{94,5}{84,3}$	$\frac{98,6}{82,5}$	$\frac{105,7}{128,1}$	$\frac{86,4}{94,7}$	$\frac{97,7}{86,4}$	$\frac{79,8}{92,5}$	$\frac{80,3}{82,9}$	— 88,7
V , см ³	$\frac{148,9}{248,0}$	$\frac{180,4}{164,1}$	$\frac{173,5}{216,1}$	$\frac{120,7}{172,5}$	$\frac{146,6}{200,4}$	$\frac{131,9}{248,3}$	$\frac{140,3}{198,5}$	— 280,1
Торфяно-подзолистая почва тяжелого механического состава, X_{H_2O} 39,0								
X , см	4,5	6,7	7,4	5,8	3,2	4,5	4,9	—
R_f	0,115	0,172	0,190	0,149	0,082	0,115	0,126	—
S , см ²	129,4	134,6	128,4	139,0	144,5	136,8	128,7	—
V , см ³	199,8	221,3	224,7	209,0	156,8	192,9	198,1	—

В верхнем слое почвы (всего несколько сантиметров) меченое вещество образовало лишь небольшой «затек» глубиной 4 см. Причем основная масса меченого вещества (78,5 %) была сосредоточена в слое почвы 0—2 см.

На рис. 3 показано вертикальное *I* и горизонтальное *II* распределение метки в виде изолиний, соединяющих точки с приблизительно одинаковой активностью. Сечение *I* сделано через зону с максимальной активностью, *II* — через слой почвы толщиной 1 см также с максимальной удельной активностью. Кривые *III* суммарной окончательной активности отдельных слоев почвы показывают вертикальное распределение меченого вещества, кривые *IV* — относи-

тельную активность горизонтального слоя 1 см на глубине горизонтального сечения.

Наибольшая миграционная способность характерна для комплексов железоорганических соединений, внесенных на поверхность подзолисто-глеевой почвы.

Максимальной активностью обладает слой почвы мощностью 1 см на глубине 6 см, минимальной — на глубине 10 см (рис. 3). Видимо, в условиях сложной полидисперсной почвенной системы при наличии большого количества агрессивных низкомолекулярных веществ и почвенной микрофлоры железоорганические соединения подвергаются сложной физико-химической трансформации. В результате, с одной стороны, возможно образование стабильных на-

Миграционная способность железоорганических соединений в почвах
тяжелого (в числителе) и легкого (в знаменателе)
механического состава при их внесении под подстилку

Показа- тель	Контроль (без органи- ческих ве- ществ)	Водораство- римые орга- нические вещества	Фракции фульво- кислот		Фенол	Лимонная кислота	α -аланин
			мм > 700	мм < 700			
Подзолистая почва							
X , см	15,5	11,6	10,4	11,9	13,8	16,5	9,5
	25,1	20,6	11,9	19,7	13,8	28,4	12,5
R_f	0,254	0,190	0,170	0,195	0,226	0,270	0,155
	0,314	0,257	0,147	0,246	0,172	0,355	0,156
Подзолисто-глеевая почва							
X , см	16,7	16,9	13,2	17,4	18,7	25,6	12,9
	28,8	23,9	20,7	26,3	22,4	38,5	19,6
R_f	0,223	0,225	0,176	0,232	0,249	0,350	0,172
	0,303	0,252	0,218	0,277	0,236	0,405	0,206

сыщенных высокомолекулярных органо-минеральных соединений, теряющих свою подвижность и закрепляющихся в верхнем слое почвы, с другой — создание более мобильных комплексных соединений, которые вследствие большей миграционной способности проникают глубже.

Для количественной характеристики миграционной способности комплексных соединений в горизонтальной плоскости была найдена величина BC (боковое смещение): $BC = m/n$, где m — отклонение центра максимума от вертикали, направленной из точки внесения; n — значение нисходящего перемещения центра максимума. BC подзолистой глеевой почвы было равно 0,66, подзолистой глееватой и подзолистой — 0,5. Перемещения комплексных соединений в горизонте В не обнаружено. По-видимому, происходит закрепление комплексных соединений илтистой фракцией горизонта В₁.

Определение фракционного состава железа показало, что оно находится в форме органо-минеральных соединений, причем 60—75% ^{59}Fe , внесенного в виде железоорганических комплексов, обнаружено в пирофосфатной вытяжке Баскомба [12]. В то же время 20—35% ^{59}Fe извлекалось реактивом Тамма, что может свидетельствовать о наличии некоторого количества в почве ^{59}Fe в виде свежесоздаваемых и аморфных форм.

Глубина распределения меченого железа в профиле изученных почв возрастает с увеличением степени гидроморфности. Однако в торфянисто-глеевой почве наблюдается минимальное перемещение метки. Последнее, вероятно, объясняется большой сорбционной емкостью грубогумусовой оторфованной подстилки и биогенным выносом. В составе мха обнаружено 24% ^{59}Fe , внесенного на поверхность торфянисто-глеевой почвы в виде комплексов; в подзолисто-глеевой почве биологический вынос не превышал 10%.

Для количественной оценки миграционной способности комплексных соединений находили также R_f — относительную скорость их миграции:

$$R_f = \frac{V}{U} = \frac{X_{\text{Fe}}^*}{X_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где V и U — среднестатистические скорости передвижения соответственно данного вещества и воды в одних и тех же данных условиях; X_{Fe}^* и $X_{\text{H}_2\text{O}}$ — расстояния, на которые переместились соответственно меченое вещество и вода за определенный промежуток времени.

При расчете R_f были использованы данные о передвижении воды в условиях стационара «Белый Раст», полученные при помощи изотопа ^{36}Cl [12, 22, 23].

Водорастворимые комплексные железоорганические соединения наиболее сильно мигрируют в профиле подзолисто-глеевой почвы ($R_f = 0,11$). С уменьшением степени гидроморфности катены миграция ослабляется (в подзолисто-глеевой — 0,075, в подзолистой — 0,038), минимальное значение $R_f = 0,019$ обнаружено в торфянисто-глеевой почве.

Распределение железа из различных органо-минеральных соединений в почвах тяжелого и легкого (табл. 2) механического состава и разной степени гидроморфности изучали в 1980 г. Соединения вносили на поверхность почвы.

В почвах легкого механического состава максимальное проникновение железа из состава органо-минеральных соединений изменялось от 11 (для α -аланина) до 14,1 см (для комплексных соединений железа с лимонной кислотой), относительная миграционная способность R_f — соответственно от 0,137 до 0,176. Площадь распределения железа по поверхности (S , см²) изменялась от 64,9 (для железозитарных комплексов) до 100,3 (для цирама); полусфера распределения (V , см³) колебалась от 112,8 (для комплексов с фульвокислотами) до 168,4 (для цинка в составе цирама). Цинк цирама обладает большей миграционной способностью, чем железо, находящееся в составе фербама, поскольку у него больше значения S и X .

В подзолистой глееватой почве легкого механического состава миграционная способность железа возрастает: R_f колеблется от 0,161 (для 2,4-D аминной соли) до 0,187 (для комплексов с лимонной кислотой). В подзолисто-глеевой почве легкого механического состава подвижность железа из рассмотренных комплексов, за исключением комплексов с водорастворимыми органическими веществами, несколько снижается и изменяется от 0,146 (для фербама) до 0,185 (для комплексов с лимонной кислотой). Во всех случаях комплексы железа с фульвокислотами и органическими веществами природных вод обладают большой подвижностью и незначительно уступают по миграционной способности комплексам с лимонной кислотой.

В подзолистых почвах тяжелого механического состава миграционная способность железа из состава органо-минеральных соединений ниже, чем в почвах легкого механического состава. Так, в автоморфной почве тяжелого механического состава максимальное проникновение меченого железа изменялось от 2,7 (для α -аланина) до 7,3 см (для комплексов с лимонной кислотой). Значения R_f колебались соответственно от 0,044 до 0,107, а значения S — от 89,8 (для комплексов с лимонной кислотой) до 120,0 см² (для α -аланина), V — от 126,4 (для α -аланина) до 272,1 см³ (для фербана).

В подзолистой глееватой почве тяжелого механического состава миграционная способность железа выше, чем в автоморфной: R_f изменяется от 0,061 (для α -аланина) до 0,117 (для комплексов железа с фульвокислотами).

Подвижность железа в подзолисто-глеевой почве более высокая, чем в подзолистой глееватой, только в варианте с водорастворимыми органическими веществами, в остальных вариантах она несколько ниже или такая же, как в глееватой. В торфяно-подзолистой почве этот показатель достигает максимального значения во всех вариантах опыта: R_f от 0,082 (для α -аланина) до 0,190 (для комплексов с лимонной кислотой).

При внесении железоорганических соединений под подстилку их миграционная способность возрастает (табл. 3) в почвах как легкого, так и тяжелого механического состава.

В подзолистой автоморфной почве тяжелого механического состава глубина проникновения железа изменяется от 9,5 см (для α -аланина) до 16,5 (для комплексов с лимонной кислотой); R_f — соответственно от 0,155 до 0,270. Железо при малом содержании носителя связывается быстро с органическими веществами [8, 23] в подзолистом горизонте исследуемой почвы.

В подзолисто-глеевой почве тяжелого механического состава подвижность железа выше, чем в автоморфной. Максимальная глубина проникновения колеблется от 13,2 см (для фракции фульвокислот с ММ 700) до 25,6 (для комплексов с лимонной кислотой); R_f — соответственно от 0,176 до 0,355. При этом комплексные соединения железа с фульвокислотами и во-

дорастворимыми органическими веществами природных вод обладают высокой миграционной способностью. Состав органических веществ влияет на подвижность меченого железа. Так, комплексы с фульвокислотами ММ < 700 более подвижны, чем с фракциями ММ > 700.

В почвах легкого механического состава миграционная способность железоорганических соединений, внесенных под подстилку, выше в большинстве вариантов. Максимальная глубина проникновения железа изменяется от 11,9 (для фракции фульвокислот с ММ 700) до 28,4 см (для комплексов с лимонной кислотой), R_f — соответственно от 0,098 до 0,234. Фракции фульвокислот здесь менее подвижны, чем в почвах тяжелого механического состава при той же степени гидроморфности.

В подзолисто-глеевой почве легкого механического состава обнаружена максимальная миграционная способность железа из органо-минеральных соединений: максимальная глубина проникновения меченого железа колеблется от 19,6 (для α -аланина) до 38,5 см (для комплексов с лимонной кислотой), R_f — соответственно от 0,265 до 0,521.

Выводы

1. Изучение кинетики сорбции железоорганических соединений природных вод подзолистых почв показало, что время установления сорбционного равновесия изменяется в широких пределах — от 3,9 до 13,3 ч — и определяется свойствами сорбента.

2. Графико-математический способ разложения экспериментальных кинетических кривых позволил установить наличие двух сорбционно-кинетических групп с константами кинетики $\beta_1 = 10^{-4}$ с⁻¹ и $\beta_2 = 10^{-1} \div 10^{-2}$ с⁻¹.

3. Для сорбционных групп с медленной кинетикой скорость сорбции железоорганических соединений природных вод определяется их проникновением внутрь части сорбента при коэффициенте внутренней диффузии $D = 10^{-7} \div 10^{-11}$ см²/с.

4. Миграционная способность железоорганических соединений природных почвенных вод зависит от степени гидроморфности почв. При внесении водорастворимых комплексов на поверхность R_f изменяется от 0,019 до 0,118 в следующем ряду: подзолисто-глеевые > подзолисто-глееватые > подзолистые без следов оглеения > торфяно-подзолистые.

5. Миграционная способность железа в почвах легкого механического состава выше, чем в почвах тяжелого механического состава.

6. Подвижность меченого железа из органо-минеральных соединений определяется составом и свойствами органических веществ.

7. При внесении железоорганических соединений под подстилку обнаружена максимальная подвижность меченого железа из органо-минеральных соединений. При этом в полугидроморфных подзолистых почвах она более высокая, чем в автоморфных и подзолисто-глеевых.

1. Александрова Л. Н. Орган. веществ почвы и процессы его трансформ. Л.: Наука, 1980. с. 287. — 2. Александрова Л. Н. Органо-минеральные соединения гумусовых кислот и условия их миграции в почве. — В сб.: Преобразование почв Черноземья при освоении. М.: ВАСХНИЛ / Почв. ин-т им. В. В. Докучаева, 1981, с. 51—61. — 3. Аристовская Т. В. Микробиология процессов почвообразования. Л.: Наука, 1980. — 4. Горбунов Н. И. Минеральная и коллоидная химия почв. М.: Наука, с. 315. — 5. Гукерт Н., Валла М., Жакен Ф. Адсорбция гуминовых кислот и полисахаридов на монтмориллоните. — Почвоведение, 1975, № 2, с. 41—47. — 6. Зверева Т. С., Базилинская М. В. О взаимодействии водорастворимого органического вещества с бентонитом. — Почвоведение, 1976, № 11, с. 137—143. — 7. Зонн С. В. Железо в почвах. М.: Наука, 1982. — 8. Карпухин А. И., Серегина И. Н. Кинетика образования органо-минеральных соединений железа. — В сб.: Орган. вещество и плодородие почв. ТСХА, 1983, с. 102—107. — 9. Карпухин А. И., Степанова Л. П. Изучение кинетики сорбции водорастворимых органических веществ. — Докл. ТСХА, 1976, вып. 218, с. 48—54. — 10. Карпухин А. И., Степанова Л. П. Изучение статки сорбции водорастворимых органических веществ. — Докл. ТСХА, 1977, вып. 223, с. 148—154. — 11. Карпухин А. И., Савич В. И. Методики применения фактора кинетики в почвоведении. ТСХА, 1980. — 12. Карпухин А. И., Шестаков Е. И., Чепурнина Т. А. Исследование миграции и трансформации железа в подзолистых почвах. — Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 49—54. — 13. Карпухин А. И., Трубицина Е. В. Кинетика сорбции и изотопного обмена железа и марганца в подзолистых почвах разной степени гидроморфности. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 5, с. 193—196. — 14. Карпухин А. И., Платонов И. Г., Плаксина Г. В. Кинетика сорбции органических веществ подзолистыми остаточно карбонатными почвами Архангельской области. В сб.: Генезис и плодородие почв. ТСХА, 1981, с. 15—20. — 15. Карпухин А. И., Кащенко В. С., Платонов И. Г., Шуваев В. А. Закономерности сорбции водорастворимых органических веществ подзолистыми почвами. — В сб.: Генезис и плодородие земледельческих почв. Гор. с.-х. ин-т 1983, с. 56—58. — 16. Кауричев И. С. Особенности генезиса почв временного избыточного увлажнения. — Автореф. докт. дис. ТСХА, 1965. — 17. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. Изучение водорастворимых железоорганических соединений подзолистых и дерново-подзолистых почв. В сб.: Особенности почвенных процессов дерново-подзолистых почв. ТСХА, 1977, с. 5—21. — 18. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. Водорастворимые железоорганические соединения почв таежно-лесной зоны. В сб.: Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978, с. 73—79. — 19. Кауричев И. С., Фокин А. Д., Карпухин А. И. Водорастворимые органо-минеральные соединения почв таежно-лесной зоны. — Докл. ТСХА, 1978, вып. 243, с. 35—42. — 20. Орлов Д. С., Пивоварова И. Н., Горбунов Н. И. Взаимодействие гумусовых веществ с минералами и природа их связи. — Агрохимия, 1979, № 9, с. 140—151. — 21. Рачинский В. В. Курс основ атомной техники в сельск. хоз-ве. М.: Атомиздат, 1974. — 22. Рачинский В. В., Фокин А. Д., Тормасов В. А., Талдыкин С. А. Исследование влагопереноса в подзолистых и дерново-подзолистых почвах в осенний и весенний периоды методом радиоактивных индикаторов. — Изв. ТСХА, 1980, вып. 2, с. 78—87. — 23. Фокин А. Д. Исследование процессов трансформации, взаимодействия и переноса органических веществ железа и фосфора в подзолистой точке. — Автореф. докт. дис. ТСХА, 1975. — 24. Boud T., Adamson A., Myers L. — J. Amer. Chem. Soc., 1947, vol. 69, N. 1, p. 2836—2848.

Статья поступила 15 ноября 1984 г.

SUMMARY

Studying the speed of sorption of ferrorganic compounds by podzolic soils has proved the existence of two sorption kinetic groups with the constants $\beta_1=10^{-4}$ and $\beta_2=10^{-1}+10^{-2} \text{ c}^{-1}$. Slow kinetics is due to the speed of organomineral compounds penetrating into a sorbent. Application of radioactive isotope ^{59}Fe in natural studies has shown that relative migration ability of iron depends both on mechanical composition and degree of hydromorphy of the soils in question, and on the composition and properties of ferrorganic compounds of this element.