

УДК 631.413.3:631.445.2: [546.72+546.711]

КИНЕТИКА СОРБЦИИ И ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ГИДРОМОРФНОСТИ

А. И. КАРПУХИН, Е. В. ТРУБИЦИНА

(Кафедра почвоведения)

Железо и марганец являются типоморфными элементами для подзолистых почв разной степени гидроморфности. Поведение их в почве тесно связано с развитием подзолообразования и глееобразования, что в значительной степени определяет условия роста и развития сельскохозяйственных культур. Изучение кинетики сорбции железа и марганца почвами и кинетики их изотопного обмена позволяет судить о скорости этих процессов, прочности связи и возможности миграции данных элементов по профилю.

Объектами исследования были выбраны подзолистые почвы Московской области разной степени гидроморфности супесчаного и суглинистого механического состава: в районе Белый раст почва разреза № 1 — торфянисто-подзолисто-глеевая среднесуглинистая на тяжелосуглинистых покровных отложениях, горизонты A_1 — 12—21 и B_1 — 33—50 см; почва разреза № 2 — сильноподзолистая среднесуглинистая на покровных тяжелосуглинистых отложениях, горизонты A_1 — 4—9, B_1 — 38—58 см; в районе Вербилки почва разреза 0 — сильноподзолистая супесчаная на песчаных отложениях, горизонты A_1 — 4—6 и B_1 — 28—52 см; разреза 3 — перегнойно-торфянистая подзолисто-глеевая легкосуглинистая на песчаных отложениях, горизонты A_1 — 4—6 и $B_{1г}$ — 28—52 см.

Методика исследования

В хроматографические колонки в соответствии с разработанной на кафедре прикладной атомной физики и радиохимии Тимирязевской академии методикой засыпалось 0,2 г почвы, просеянной через сито 0,25 мм. Для определения кинетики сорбции железа

и марганца навеска промывалась $Fe_2^*(SO_4)_3$ при скорости 0,5—1,0 мл в 1 мин и содержание Fe в 1 мл 0,1 мг (или $Mn^*SO_4 \cdot 7H_2O$ в той же концентрации) до установления постоянной скорости счета, измеряемой на пересчетном приборе ПСТ-100 с применением счетчика Т-25-БФЛ и свинцового каллиматора. Равновесие, как правило, устанавливалось в течение часа. Для определения кинетики изотопного обмена почвы после завершения сорбции промывалась растворами $Fe_2(SO_4)_3$ или $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, содержащими 5 мг Fe или Mn в 1 мл. Промывание велось до тех пор, пока скорость счета не приближалась к фону. На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии с использованием уравнения Бойда [1].

Результаты исследования

Сорбция¹ железа и марганца из растворов $Fe_2(SO_4)_3$ и $MnSO_4$ при кислой реакции среды достигает 20 мг·экв на 100 г (табл. 1).

Так как по методике эксперимента отмывания почвы от механически задержанных ионов не проводилось, можно утверждать,

¹ При интерпретации данных следует учитывать, что кинетика сорбции и кинетика изотопного обмена могут описываться с определенной степенью приближения также уравнениями химической кинетики, экспоненциальной зависимостью. При строгом подходе скорость сорбции и изотопного обмена определяются различными видами кинетики, однако доля влияния каждой из этих форм кинетики в настоящее время неизвестна.

Т а б л и ц а 1
Сорбция Fe и Mn подзолистыми почвами
разной степени гидроморфности
(мг на 100 г)

Разрез и горизонт	Fe	Mn
Белый раст		
Разр. 1:		
A ₁	382,3	199,2
B _r	178,8	225,0
Разр. 2:		
A ₁	337,5	318,3
B ₁	287,2	442,6
Вербилки		
Разр. 0:		
A ₁	173,0	146,9
B ₁	79,7	78,6
Разр. 3:		
A ₁	174,5	127,1
B _{1r}	91,6	91,4

что значение физико-химической сорбции будет ниже. Однако изучение кинетики изотопного обмена показало, что Fe²⁺ и Mn²⁺ могут сорбироваться почвами в значимом количестве [3]. Данные об обменном поглощении Fe³⁺ единичны [2]. Большая сорбция железа наблюдается в верхних гумусированных горизонтах сравнимых почв и в почвах более тяжелого механического состава. Марганец тоже в большем количестве сорбируется почвами более тяжелого механического состава и в верхних гумусированных горизонтах супесчаных почв. Однако различия сорбции марганца в верхних и нижних горизонтах меньше, чем различия в сорбции железа. В суглинистых почвах в горизонтах

A₁ сорбируется меньше Mn²⁺, чем в горизонтах B. Это обусловлено тем, что марганец образует довольно неустойчивые комплексы с органическим веществом.

Влияние оглеения на сорбцию железа и марганца для почв суглинистого и супесчаного механического состава неоднозначно. Очевидно, при оглеении изменяется состав органического вещества почв, чаще увеличиваются его емкость и комплексобразующая способность, в результате возрастает сорбция железа в оглеенных разрезах — 0 и 1 (горизонты A₁). В минеральной части в процессе оглеения происходит разрушение минералов, освобождаются новые сорбционные места, но одновременно часть мест может блокироваться органическим веществом. ППК насыщается Fe²⁺, Mn²⁺ и сродство к этим катионам уменьшается. Увеличение доли многовалентных ионов в ППК вследствие индуктивного эффекта приводит к уменьшению плотности заряда ацидоидов и снижению емкости поглощения катионов. Суммарный эффект, определяемый воздействием на ППК всех перечисленных факторов, не может быть однозначен для почв различного механического и минерального состава. У суглинистых почв емкость по отношению к Fe³⁺, Mn²⁺ при оглеении ниже. У супесчаных оглеенных и неоглеенных почв различия значений сорбции незначительные. Несколько большая емкость у оглеенных почв может быть объяснена привнесом илестических частиц, т. е. несколько более тяжелым механическим составом этих почв.

В табл. 2 и 3 представлены коэффициенты диффузии сорбции и изотопного обмена железа и марганца для изучаемых почв.

Кинетика сорбции Fe³⁺ и Mn²⁺, кинетика их изотопного обмена позволяют судить о скорости изучаемых процессов, степени экстра- и интрамицеллярности поглощения. Медленные сорбция и изотопный обмен свидетельствуют о более прочной сорбции элементов почвой и об их интрамицеллярном

Т а б л и ц а 2

Кинетика сорбции и изотопного обмена Fe и Mn в подзолистых почвах
разной степени гидроморфности (среднее значение D в см²/с)

Разрез и горизонт	Кинетика сорбции		Изотопный обмен	
	Fe	Mn	Fe	Mn
Вербилки				
Разр. 0:				
A ₁	5,11·10 ⁻⁷	4,10·10 ⁻⁶	3,31·10 ⁻⁷	9,84·10 ⁻⁶
B ₁	9,24·10 ⁻⁷	2,18·10 ⁻⁵	3,84·10 ⁻⁶	2,19·10 ⁻⁵
Разр. 3:				
A ₁	1,22·10 ⁻⁶	2,23·10 ⁻⁶	2,76·10 ⁻⁶	1,07·10 ⁻⁵
B ₁	4,05·10 ⁻⁶	8,46·10 ⁻⁶	2,53·10 ⁻⁶	1,54·10 ⁻⁷
Белый раст				
Разр. 1:				
A ₁	2,38·10 ⁻⁷	5,31·10 ⁻⁷	1,06·10 ⁻⁶	7,84·10 ⁻⁶
B	6,87·10 ⁻⁷	3,80·10 ⁻⁷	1,23·10 ⁻⁶	3,68·10 ⁻⁶
Разр. 2:				
A ₁	3,76·10 ⁻⁷	9,38·10 ⁻⁷	1,44·10 ⁻⁶	3,23·10 ⁻⁵
B ₁	3,94·10 ⁻⁷	3,83·10 ⁻⁷	9,01·10 ⁻⁷	1,63·10 ⁻⁶

Кинетика сорбции и изотопного обмена Fe и Mn в подзолистых почвах
разной степени гидроморфности (см²/с)

Горизонт	Кинетика сорбции		Изотопный обмен	
	Fe	Mn	Fe	Mn
Вербилки Разр. 0				
A ₁	D ₁ =9,92·10 ⁻⁷ D ₂ =4,55·10 ⁻⁷ D ₃ =8,07·10 ⁻⁷ D ₄ =1,74·10 ⁻⁷ D ₅ =2,36·10 ⁻⁷ D ₆ =4,03·10 ⁻⁷	D ₁ =3,23·10 ⁻⁶ D ₂ =4,97·10 ⁻⁶ D ₃ =н. д.	D ₁ =н. д. D ₂ =5,79·10 ⁻⁷ D ₃ =4,35·10 ⁻⁷ D ₄ =2,68·10 ⁻⁷ D ₅ =4,12·10 ⁻⁸	D ₁ =1,14·10 ⁻⁵ D ₂ =8,27·10 ⁻⁶
B ₁	D ₁ =9,43·10 ⁻⁷ D ₂ =4,46·10 ⁻⁷ D ₃ =1,23·10 ⁻⁶ D ₄ =1,08·10 ⁻⁶	D ₁ =2,18·10 ⁻⁵	D ₁ =4,18·10 ⁻⁶ D ₂ =3,04·10 ⁻⁶ D ₃ =4,31·10 ⁻⁶	D ₁ =2,19·10 ⁻⁵
Разр. 3				
A ₁	D ₁ =3,63·10 ⁻⁶ D ₂ =1,05·10 ⁻⁷ D ₃ =1,05·10 ⁻⁷ D ₄ =7,78·10 ⁻⁷	D ₁ =2,24·10 ⁻⁶ D ₂ =2,22·10 ⁻⁶	D ₁ =1,16·10 ⁻⁶ D ₂ =7,88·10 ⁻⁶ D ₃ =3,52·10 ⁻⁷ D ₄ =1,66·10 ⁻⁶	D ₁ =1,52·10 ⁻⁵ D ₂ =н. д. D ₃ =6,29·10 ⁻⁶
B ₁	D ₁ =7,29·10 ⁻⁶ D ₂ =8,01·10 ⁻⁷	D ₁ =8,46·10 ⁻⁶	D ₁ =9,37·10 ⁻⁶ D ₂ =6,40·10 ⁻⁷ D ₃ =1,06·10 ⁻⁶ D ₄ =1,45·10 ⁻⁶	D ₁ =1,54·10 ⁻⁷
Белый раст Разр. 1				
A ₁	D ₁ =2,74·10 ⁻⁷ D ₂ =2,34·10 ⁻⁷ D ₃ =2,28·10 ⁻⁷ D ₄ =2,74·10 ⁻⁷ D ₅ =2,23·10 ⁻⁷ D ₆ =1,97·10 ⁻⁷	D ₁ =1,25·10 ⁻⁶ D ₂ =5,93·10 ⁻⁷ D ₃ =6,08·10 ⁻⁷ D ₄ =7,30·10 ⁻⁸ D ₅ =1,31·10 ⁻⁷	D ₁ =2,90·10 ⁻⁶ D ₂ =3,23·10 ⁻⁶ D ₃ =4,87·10 ⁻⁷ D ₄ =3,50·10 ⁻⁷ D ₅ =2,73·10 ⁻⁷ D ₆ =1,34·10 ⁻⁷ D ₇ =2,42·10 ⁻⁸	D ₁ =1,02·10 ⁻⁵ D ₂ =5,48·10 ⁻⁶
B _Г	D ₁ =1,80·10 ⁻⁶ D ₂ =2,01·10 ⁻⁷ D ₃ =5,09·10 ⁻⁷ D ₄ =2,37·10 ⁻⁷	D ₁ =1,85·10 ⁻⁷ D ₂ =2,35·10 ⁻⁷ D ₃ =7,21·10 ⁻⁷	D ₁ =1,75·10 ⁻⁶ D ₂ =1,45·10 ⁻⁶ D ₃ =4,35·10 ⁻⁷ D ₄ =1,29·10 ⁻⁶	D ₁ =5,31·10 ⁻⁶ D ₂ =4,39·10 ⁻⁶ D ₃ =1,34·10 ⁻⁶
Разр. 2				
A ₁	D ₁ =7,82·10 ⁻⁷ D ₂ =3,05·10 ⁻⁷ D ₃ =3,51·10 ⁻⁷ D ₄ =3,87·10 ⁻⁷ D ₅ =5,48·10 ⁻⁸	D ₁ =3,83·10 ⁻⁷ D ₂ =1,05·10 ⁻⁶ D ₃ =1,38·10 ⁻⁶	D ₁ =3,25·10 ⁻⁶ D ₂ =1,77·10 ⁻⁶ D ₃ =1,67·10 ⁻⁷ D ₄ =5,62·10 ⁻⁷	D ₁ =9,11·10 ⁻⁶ D ₂ =1,54·10 ⁻⁵ D ₃ =н. д.
B ₁	D ₁ =2,49·10 ⁻⁸ D ₂ =1,03·10 ⁻⁶ D ₃ =1,22·10 ⁻⁷ D ₄ =3,71·10 ⁻⁷ D ₅ =4,24·10 ⁻⁷	D ₁ =3,05·10 ⁻⁷ D ₂ =2,41·10 ⁻⁷ D ₃ =6,08·10 ⁻⁷ D ₄ =3,34·10 ⁻⁷ D ₅ =4,25·10 ⁻⁷	D ₁ =6,57·10 ⁻⁷ D ₂ =4,07·10 ⁻⁶ D ₃ =3,65·10 ⁻⁷ D ₄ =9,86·10 ⁻⁷ D ₅ =2,92·10 ⁻⁸ D ₆ =1,06·10 ⁻⁷ D ₇ =9,13·10 ⁻⁸	D ₁ =9,07·10 ⁻⁶ D ₂ =3,96·10 ⁻⁶ D ₃ =1,02·10 ⁻⁶ D ₄ =4,56·10 ⁻⁷

поглощении, образовании внутрикомплексных соединений. Коэффициент диффузии сорбции и изотопного обмена колеблется от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-8}$ см²/с (методика эксперимента не позволяет установить наличие более медленных стадий процесса). Для горизонтов A₁ и почв суглинистого механического

состава характерна более медленная скорость сорбции и изотопного обмена Fe³⁺, чем соответственно для горизонта B₁ и супесчаной почвы. Для минеральных горизонтов оглеенных почв значение D несколько выше. Скорость сорбции и изотопного обмена марганца выше, чем железа, что соответствует

большей прочности связи и комплексобразующей способности последнего. Скорость сорбции и изотопного обмена марганца в почвах более тяжелого механического состава ниже, чем в супесчаных. В гумусовых горизонтах последних скорость этих процессов выше, чем в горизонте В, а в почвах более тяжелого механического состава и в горизонте В_г — ниже. Наблюдается тенденция к уменьшению скорости сорбции и изотопного обмена марганца в глеевых иллювиальных горизонтах. Кинетические кривые рассматриваемых процессов оказались сложными; в них выделялось несколько разнокачественных мест (табл. 3). Значения сорбции и кинетические параметры в определенной степени коррелируют друг с другом.

Выводы

1. Сорбция железа и марганца подзолистыми почвами Московской области достигает 80—450 мг на 100 г, коэффициент диффузии сорбции и изотопного обмена колеблется от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-8}$ см²/с.
2. Железо в большом количестве сорбиру-

ется почвами более тяжелого механического состава и в верхних гумусированных горизонтах всех сравниваемых почв. Марганец также сильнее сорбируется почвами более тяжелого механического состава и в верхних горизонтах супесчаных почв; в суглинистых почвах сорбция его в горизонте В выше, чем в гумусированном.

3. Сорбция Fe³⁺ и Mn²⁺ почвами суглинистого механического состава при оглеении уменьшается.

4. Скорость сорбции и изотопного обмена Fe³⁺ в горизонтах А₁ меньше, чем в горизонтах В, в неоглеенных горизонтах она меньше, чем в оглеенных, а в почвах суглинистого механического состава — меньше, чем в супесчаных.

5. Скорость сорбции и изотопного обмена Mn²⁺ выше, чем Fe³⁺. В почвах более тяжелого механического состава и гумусовых горизонтах этих почв скорость этих процессов для Mn²⁺ ниже, чем соответственно в почвах менее тяжелого механического состава и горизонте В. Скорость сорбции и изотопного обмена в глеевых иллювиальных горизонтах несколько меньше, чем в неоглеенных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпухин А. И., Савич В. И. Методика применения фактора кинетики в почвоведении. М.: ТСХА, 1980. — 2. Хелленурме. Изучение сорбции ⁵⁹Fe в почвах. — Сб. науч. тр. Эст. с.-х. акад., 1975, № 100, с. 57—67. — 3. Yoshida Minoru, Itoh Nobuyoshi. — Soil. Sci. and Plant nutr., 1975, vol. 21, N 3, p. 303—304.

Статья поступила 26 марта 1981 г.

SUMMARY

Sorption of iron and manganese by podzolic soils reaches 80—450 mg per 100 g. The rate of diffusion and isotope exchange varies within $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-8}$ cm²/s. Sorption of iron is higher, and the rate of diffusion is lower in soils of heavier texture, in upper humous horizons. Sorption and kinetics of sorption and isotope exchange of Mn²⁺ depend on the degree of soil humification and gleyification.