

В. М. КЛЕЧКОВСКИЙ и Г. Н. ЖЕРДЕЦКАЯ

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ В ПОЧВАХ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

(Представлено академиком Н. А. Максимовым 19 XII 1950)

В состав почв входят в значительном количестве элементы, способные образовать с анионами фосфорной кислоты малорастворимые соли. Поэтому наиболее простым объяснением фактов поглощения фосфорной кислоты в почвах казалось представление о так называемом химическом или «осадочном» поглощении: вступая во взаимодействие с кальцием, алюминием или железом, фосфат-ионы образуют в почве малорастворимую соль (или соли) и благодаря этому переходят в состав твердой фазы почвы, поглощаются. Именно к такому виду относил поглощение фосфорной кислоты в почвах К. К. Гедройц<sup>(1)</sup>.

С развитием представления о почвенных коллоидах как об амфолитоидах, способных к обмену и катионов и анионов<sup>(2)</sup>, поглощение фосфат-ионов в почвах стали рассматривать как процесс, аналогичный обменной адсорбции катионов. Однако эта аналогия оказалась слишком упрощенной, и вопрос о природе поглощения фосфат-ионов в почвах, несмотря на большое число посвященных ему работ, и до настоящего времени остается далеко не ясным<sup>(3,4)</sup>. Вступая во взаимодействие с компонентами твердой фазы почвы, фосфат-ионы могут образовать различного типа связи<sup>(5)</sup>, природа которых носит явно химический характер, хотя бы реакция и ограничивалась поверхностью частиц адсорбента. Новые возможности для изучения этих вопросов возникли с появлением изотопного метода.

Если почву привести в соприкосновение с раствором фосфорнокислой соли, содержащей радиоактивный изотоп  $P^{32}$ , то последний будет вовлекаться в процесс поглощения независимо от того, является ли оно осадочным или обменно-ионным. Однако тип сорбционного процесса должен оказывать значительное влияние на отношение поглощенных почвой меченых фосфат-ионов к изотопному обмену. А именно, можно ожидать, что обменно-сорбированные меченые фосфат-ионы могут быть наиболее легко вытеснены из твердой фазы почвы в растворе фосфат-ионами же, не содержащими радиофосфора. Процесс такого «изотопного вытеснения» можно представить, например, следующей схемой:



При достаточно высоких концентрации и объеме «вытесняющей» фосфорнокислой соли в результате изотопного обмена все или почти все количество обменно-сорбированного меченого фосфора может быть быстро вытеснено в раствор. Если же поглощение меченого фосфора было осадочным, т. е. если в процессе поглощения проис-

ходило новообразование самостоятельной твердой фазы малорастворимой соли с вхождением в ее состав меченого фосфора, то при последующем взаимодействии с фосфат-ионами, не содержащими  $P^{32}$ , изотопному обмену будет прежде всего подвергаться та часть сорбированного радиофосфора, которая находится на поверхности этих частиц, например:

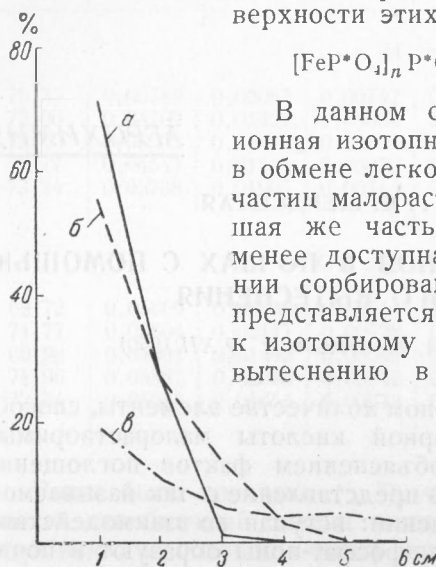


Рис. 1. Распределение меченого фосфора в колонке краснозема (в % от исходного количества  $P^{32}$ ). *а* — первичное распределение; *б* — распределение после пропускания через колонку 2 мл 1 *N* раствора фосфата, не содержащего  $P^{32}$ ; *в* — распределение после пропускания 30 мл того же раствора

В данном случае также имеет место обменно-ионная изотопная реакция, но с той разницей, что в обмене легко участвуют фосфат-ионы поверхности частиц малорастворимой фосфорнокислой соли, большая же часть фосфора, входящего в их состав, менее доступна для замещения. Поэтому о состоянии сорбированных в почве меченых фосфат-ионов представляется возможным судить по их отношению к изотопному вытеснению, т. е. по способности к вытеснению в раствор фосфорнокислой соли, не содержащей  $P^{32}$ .

В следующих опытах было показано наличие такого вытеснения при кратковременном взаимодействии почвы, содержащей сорбированный меченый фосфор, с раствором «не меченой» фосфорнокислой соли. Навески почвы по 1 г настаивались в течение 20 мин. с 5 мл раствора меченой  $P^{32}$  фосфорнокислой соли натрия (общая концентрация 0,001 мг  $P_2O_5$  в 1 мл,  $pH = 6,0$ , активность от 35 до 45 тыс. импульсов в минуту в 1 мл), после чего производилось отсасывание

раствора, а затем промывание водой почвы на нуч-тигле, причем в каждом 5 мл фильтрата с помощью счетчика импульсов определялось содержание радиофосфора. Отмывание водой продолжалось до тех пор, пока количество радиофосфора, переходящего в последовательные порции фильтрата, не стабилизировалось на некотором низком уровне. Вслед затем через отмытую водой навеску почвы, содержащую сорбированный меченый фосфор, пропускался порциями по 5 мл 0,01 *N*, а затем 0,1 *N* раствор фосфорнокислой соли, не содержащей  $P^{32}$ .

Данные, приведенные в табл. 1, показывают явное наличие изотопного вытеснения поглощенных почвами меченых фосфат-ионов. По сравнению с концентрацией радиофосфора, найденной в последних порциях фильтрата при отмывании водой, содержание его в таком же объеме фильтрата при последующих обработках почвы раствором не содержащей  $P^{32}$  фосфорнокислой соли повышалось в опытах с черноземом и дерново-подзолистой почвой в несколько раз, а в опыте с красноземом (при вытеснении 0,1 *N* раствором) в десятки раз.

Из следующего сопоставления можно видеть, что изотопному вытеснению подвергается значительная часть сорбированных почвой фосфат-ионов (тыс. импульсов в минуту на 2 г почвы):

Краснозем                      Чернозем

Всего найдено в 50 мл фильтрата при вытеснении поглощенного радиофосфора раствором фосфорнокислой соли, не содержащей $P^{32}$ . . . . .	23,36	12,46
Найдено в почве после вытеснения . . . . .	37,60	5,76

Вытеснение поглощенного почвами меченого фосфора  
в раствор фосфорнокислой соли, не содержащей  $P^{32}$

Условия опытов	Краснозем (Батуми)	Дерново- подзол. почва (ТСХА)	Чернозем (Каменная Степь)
Количество $H_2O$ , необходимое для стабилизации содержания $P^{32}$ в фильтрате, в мл . .	20—25	90—100	95—100
Содержание меченого фосфора в последних 5 мл фильтрата, в мг $P_2O_5$ . . . . .	0,000017	0,000059	0,000052
То же в импульсах в минуту . . . . .	72	204	236
Содержание радиофосфора в 5 мл фильтрата при вытеснении 0,01 N раствором фосфата, не содержащего $P^{32}$ (импульсы в минуту)			
1—5 мл . . . . .	462	1192	1215
6—10 " . . . . .	493	1336	1896
11—15 " . . . . .	577	1017	1564
16—20 " . . . . .	652	606	1266
21—25 " . . . . .	712	не опр.	974
То же при последующем вытеснении 0,1 N раствором фосфата, не содержащего $P^{32}$			
1—5 мл . . . . .	2553	3540	1776
6—10 " . . . . .	4971	1170	1656
11—15 " . . . . .	4991	645	944
16—20 " . . . . .	4639	420	659
21—25 " . . . . .	3311	не опр.	517
Найдено в почве после вытеснения (импульсы в минуту по расчету на 2 г почвы) . .	37600	не опр.	5760

В этих опытах изотопное вытеснение не доводилось до конца, поэтому оставшееся в почве количество меченого фосфора нельзя отнести целиком к фракции, не способной к обмену. О наличии такой фракции и ее количественном выражении по отношению к общей сорбционной емкости можно получить представление по данным изучения реакции изотопного вытеснения в динамических условиях, в хроматографической колонке, сорбентом в которой служит почва. Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапон (6)

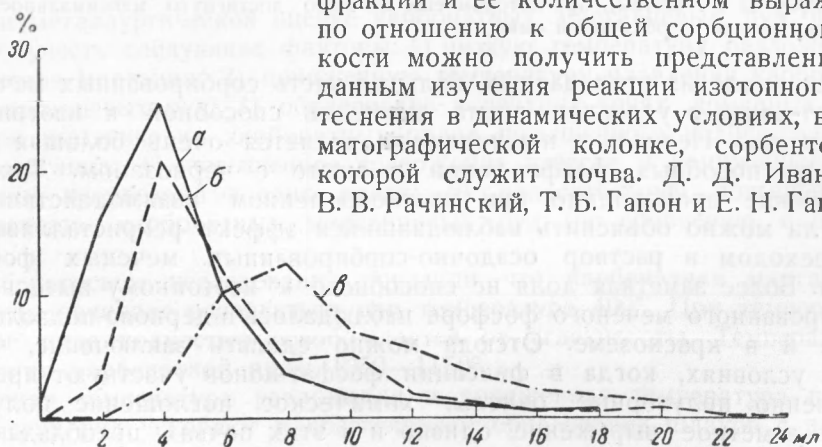


Рис. 2. Активность последовательных порций элюата при вытеснении сорбированного радиофосфора из разных почв раствором фосфата, не содержащего  $P^{32}$  (в % от исходного количества  $P^{32}$ ). а — дерново-подзолистая почва; б — чернозем; в — краснозем

применяли хроматографический метод для изучения сорбции меченых фосфат-ионов на хроматографической окиси алюминия, но они не использовали реакции изотопного вытеснения, а производили элюцию раствором щелочи.

Методика наших опытов была следующей. Через колонку почвы высотой в 6 см, помещенную в тонкостенной стеклянной трубке, пропускался порциями по 2 мл раствор меченой  $P^{32}$  фосфорнокислой соли. Колонка экранировалась свинцовой ширмой со щелью в 1 см и с помощью счетчика импульсов производились измерения распределения радиофосфора по высоте колонки. Первичное распределение во всех случаях характеризовалось наибольшей величиной сорбции в верхнем слое колонки. При увеличении объема пропущенного раствора содержание радиофосфора в верхнем слое достигало некоторого максимума, соответствующего величине сорбционной емкости почвы.

У взятых для наших опытов чернозема и дерново-подзолистой почвы эта величина оказалась равной 0,6 мг, а у краснозема  $> 2,4$  мг  $P_2O_5$  на 1 г почвы. После определения сорбционной емкости через колонку, содержащую поглощенный меченый фосфор, пропускался раствор фосфорнокислой соли, не содержащей  $P^{32}$ , и после каждой порции в 2 мл производились измерения распределения активности по высоте колонки и определялось содержание радиофосфора в элюате. Опыт заканчивался после прекращения уменьшения активности верхнего слоя колонки и выхода радиофосфора в элюат. На рис. 1 и 2 представлены результаты части этих опытов, отчетливо показывающие способность к изотопному вытеснению сорбированного почвой меченого фосфора. Если отнести количество радиофосфора, оставшееся в верхнем слое колонки после вытеснения, к величине сорбционной емкости для разных почв, то получим такие данные:

	Вытеснено в %	Осталось после вытеснения в %
Подзолистая почва . . . . .	60	40
Чернозем . . . . .	88	12
Краснозем * . . . . .	73	27

\* За 100% для краснозема принято фактическое содержание поглощенного меченого фосфора в верхнем слое колонки (отвечающее 2,4 мг  $P_2O_5$  на 1 г почвы), при котором еще не было достигнуто максимальное насыщение сорбционной емкости.

Как видно из этих данных, большая часть сорбированных меченых фосфат-ионов в условиях опыта оказалась способной к изотопному вытеснению. Несколько неожиданной является очень большая доля обменно-способных фосфат-ионов в опыте с черноземом. Так как вытеснение происходило при кратковременном взаимодействии, то вряд ли можно объяснить наблюдавшийся эффект рекристаллизацией и переходом в раствор осадочно-сорбированных меченых фосфат-ионов. Более заметная доля не способного к изотопному вытеснению сорбированного меченого фосфора наблюдалось в дерново-подзолистой почве и в красноземе. Отсюда можно сделать заключение, что в таких условиях, когда в фиксации фосфат-ионов участвуют преимущественно полуторные окислы, химическое поглощение получает более заметное выражение, однако и в этих почвах преобладающая роль все же остается за процессами обменной сорбции.

Поступило  
7 IX 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. К. Гедройц, Учение о поглонительной способности почвы, 1922. <sup>2</sup> С. Маттсон, Почвенные коллоиды, 1938. <sup>3</sup> Н. И. Горбунов, Природа поглонительной способности почв, 1948. <sup>4</sup> Д. Л. Аскинази, Фосфатный режим и известкование почв с кислой реакцией, 1949. <sup>5</sup> В. М. Ключковский, Докл. ТСХА, в. 11 (1950). <sup>6</sup> Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапон, ДАН, 60, № 7 (1948).