

УДК 631.437

Ю. Н. ВОДЯНИЦКИЙ, В. И. БАГИН

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ
С ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ СУГЛИНИСТОЙ ПОЧВОЙ**

Дерново-подзолистая суглинистая почва способна адсорбировать до 0,5% от массы почвы окислов железа: магнетита, маггемита и гидроокислов железа. После внесения в почву ферромагнетиков в ней увеличилось количество аморфного и кристаллического железа. Ферромагнетики, внесенные в дерново-подзолистую почву, снижают ее гидролитическую кислотность. Намагниченные ферромагнетики окисляются в почве более активно, чем обычные.

Известно, что железо агрегирует почвенные минералы, способствуя улучшению структуры тяжелых почв [14]. Искусственное нанесение железистых пленок на почвенные минералы при обработке их растворами солей железа показало, что железистые пленки прочно связываются с поверхностью частиц, даже таких инертных, как кварцевые [9]. При этом существенно улучшается агрегатный состав почвы: количество агрегатов >1 мм увеличивается в 4 раза и более [10]. Изменение структуры тяжелой почвы при нанесении железистых пленок на поверхность глинистых минералов могло бы иметь мелиоративное значение, если бы этот способ был экономически выгодным и технологически простым. Использование растворов железа не удовлетворяет обоим требованиям. В связи с этим авторы провели исследования по возможной замене дорогих солей железа дешевыми, железосодержащими отходами теплоэнергетики — золой тепловых электростанций, в которой железо представлено в основном нерастворимыми кристаллическими формами.

Агрегирующее действие железа проявляется только в том случае, когда образуются цементирующие железистые пленки на поверхности глинистых минералов. В случае применения растворов солей железа они свободно пропитывают массу почвы, затем происходит дегидратация и образование железистых оболочек [15]. В случае применения кристаллического порошка окислов железа взаимодействие между почвой и железом может начаться только после перехода его в подвижную форму. Тогда почвенные минералы смогут адсорбировать железо, после чего возможен процесс образования пленок. Наиболее легко переход железа в подвижную закисную форму происходит в условиях гумидного климата. Этот процесс в основном зависит от окислительно-восстановительного потенциала почвенного раствора Eh . При уменьшении Eh во время избыточного увлажнения почвы железо переходит в закисные формы и становится более подвижным. При подсыхании почвы начинается обратный процесс: Eh увеличивается, а железо переходит в относительно стабильные окисные формы [6].

Еще более заметные превращения железа в почве происходят при сезонных изменениях. Лукашев и Ковалев [12] обнаружили в торфяниках следующее изменение форм железа: летом железо находится в основном в форме сидерита $FeCO_3$ и гидрогетита $\alpha FeO \cdot OH \cdot nH_2O$, а зимой в виде магнетита Fe_3O_4 , маггемита γFe_2O_3 и гематита αFe_2O_3 . Зимой железистые минералы переходят в более магнитные формы благо-

даря возрастанию окислительного потенциала среды. Измерения магнитной восприимчивости, проведенные нами в полевых условиях в Шатурском районе Московской обл. показали, что аналогичные сезонные изменения в составе железистых минералов происходят также и в минеральных почвах. Летом магнитная восприимчивость (χ) пахотного горизонта дерново-подзолистой супесчаной почвы на возвышенном участке поля составляла $(40-50) \cdot 10^{-6}$, а зимой на том же участке χ увеличилась до $(60-80) \cdot 10^{-6}$, т. е. более чем в 1,5 раза по сравнению с летом.

Ввиду активного превращения железа в почве можно предполагать, что вновь введенное кристаллическое железо в некоторых условиях может взаимодействовать с почвой и выполнять агрегирующую мелиоративную роль.

Бабанин [1] по изменению магнитной восприимчивости выявил, что в кислой почве кристаллические ферромагнетики (магнетит и маггемит) окисляются быстрее, чем в щелочной. Наличие органических веществ ускоряет распад ферромагнетиков.

Важным фактором является доза ферромагнетика. Каждый минерал обладает ограниченной способностью адсорбировать ионы железа. По данным Келлерман и Цюрупы [9], при температуре 25° мусковит адсорбировал 1,7% Fe_2O_3 , каолинит — 2,46% Fe_2O_3 , бентонит — 3,76% Fe_2O_3 . По данным Кирина и Осипова [11], бентонит адсорбировал 2,8% Fe_2O_3 , каолинит — 2,46% Fe_2O_3 , а гидрослюда из-за высокого содержания железа (8,95% Fe_2O_3 и 2,4% FeO) не смогла его адсорбировать. Следовательно, ферромагнетик целесообразно вносить в слабоожезленную почву.

С учетом этих соображений опыты проводили на образцах пахотного горизонта дерново-подзолистой суглинистой почвы Ленинского района Московской обл. Величина pH почвы (солевой) составляет 6,2, гидролитическая кислотность — 2,0 мг·экв/100 г почвы. Содержание гумуса высокое — 3,1%; содержание железа — 3,2% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$.

Ферромагнетики выделяли из угольной золы Московской ТЭЦ-22 с помощью магнитного сепаратора 138Т-СЭМ в магнитном поле напряженностью 200 э. В результате магнитной сепарации содержание окислов железа увеличилось в концентрате с 15 до 50%.

Нормальное намагничивание ферромагнетика характеризуется резким ростом остаточной намагниченности I_r в поле до 2000 э, что свидетельствует о наличии магнитомягких минералов — магнетита или маггемита. Вместе с тем отсутствие насыщения I_r в поле до 7000 э свидетельствует о присутствии в магнитной фракции магнито жестких ферромагнетиков — гидрогетита или гематита.

Разрушающее поле остаточной намагниченности насыщения $H^1_{с.}$ ферромагнетика, равное 330 э, означает преобладание тонкодисперсных магнитомягких окислов железа. Об этом же свидетельствует полное размагничивание ферромагнетика в переменном магнитном поле с низкой напряженностью (500 э).

Термомангнитный анализ подтвердил, что ферромагнетики представлены магнитомягкими магнетитом и маггемитом и магнито жестким гидроокислом железа — гидрогетитом. Количество магнетита, определенное по намагниченности I_s образца в постоянном поле напряженностью 2500 э, составляет 5,6% (табл. 1).

Величина магнитной восприимчивости изученной почвы близка к значениям χ дерново-подзолистых почв Московской обл. [4] и Удмуртской АССР [13]. Намагниченность насыщения, измеренная в поле 2500 э, близка к I_s дерново-подзолистой почвы Удмуртии — $0,6-0,8 \cdot 10^{-2}$ гс. Это подтверждает то, что магнитные характеристики однотипных почв для образцов, отобранных в один и тот же сезон (летом), весьма стабильны.

Таблица 1

Некоторые магнитные характеристики почвы и концентрата

Объект	Магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6}$	Намагниченность насыщения, $I_s \cdot 10^{-2}$, гс	Разрушающее поле, H_{CS}^1 , гс	Количество магнетита, %
Почва	2,0	0,9	—	0,006
Ферромагнетик	1600	540	330	5,6

Таблица 2

Гидролитическая кислотность почвы с ферромагнетиками, мг·экв/100 г почвы, и содержание железа по Тамму, % *

Вариант	Гидролитическая кислотность			Содержание железа		
	мин.	макс.	ср.	мин.	макс.	ср.
Почва	1,94	2,35	2,05	0,46	0,69	0,60
Ферромагнетик, 0,1%	1,94	2,02	1,80	0,51	0,74	0,63
	1,98	2,21	2,08	0,64	0,70	0,66
», 0,25%	1,86	2,02	1,93	0,64	0,67	0,66
	1,90	2,16	2,04	0,65	0,74	0,70
», 0,4%	1,67	2,02	1,80	0,66	0,84	0,73
	1,74	1,82	1,80	0,65	0,82	0,74
», 0,5%	1,75	1,94	1,80	0,74	0,80	0,77
	1,70	1,82	1,75	0,74	0,78	0,76
	НСР _{0,95} =0,08			НСР _{0,95} =0,03		

* Во всех таблицах в числителе результаты анализа почвы с намагниченным ферромагнетиком, в знаменателе — с обычным ферромагнетиком.

Предварительные опыты показали, что ферромагнетики быстрее окисляются в почве, после того как они намагничены практически до насыщения [5]. В связи с этим в почву вносили как обычные, так и намагниченные ферромагнетики в дозах 0,1; 0,25; 0,4 и 0,5% $Fe_2O_3 + FeO$ от массы почвы. Опыты проводили в полиэтиленовых сосудах емкостью 4,5 кг, повторность опытов 4-кратная.

Рассмотрим влияние ферромагнетиков на кислотность почвы. Теоретически и экспериментально доказано, что некоторые железистые соединения имеют щелочную реакцию и высокую буферность в кислой среде [20]. Пойнамперума с соавт. [18] установил, что при затоплении почв редукция окислов железа ведет к постепенному образованию $Fe_3(OH)_8$, благодаря чему рН кислых почв возрастает до 6,5—7.

Влияние минералов на рН системы зависит от степени их растворимости. В чистой воде железистые минералы мало растворимы. Однако их растворимость сильно возрастает при наличии в водном растворе минеральных и органических кислот. Известно, что гуминовые и особенно фульвокислоты, разрушая железистые минералы, освобождают ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} и образуют с ними органо-минеральные соединения. Увеличение рН при взаимодействии органических кислот с железом наблюдалось в ряде опытов.

Так, в опыте с анаэробным взаимодействием корешков риса с гидроокисью железа рН (водный) увеличивалась до 5,75—6,1, тогда как без $Fe(OH)_3$ составляла всего 5,0—5,35 [16].

В другом опыте, когда к бедной песчаной почве с низким содержанием реакционно способного железа добавляли органическое вещество и $Fe(OH)_3$, рН раствора увеличивалась значительно больше, чем при добавлении в почву одного органического вещества. Через 14 суток в опыте с $Fe(OH)_3$ величина рН раствора составляла 6,67, тогда как в опыте без гидроокиси железа она равнялась 5,26 [17].

Опыты Даратана [7] по компостированию железистых минералов (гетита, магнетита и др.) с органическим веществом показали значительное подщелачивание раствора: величина рН возрастала от 6,6 до 8,4. Таким образом, можно было ожидать, что внесение ферромагнетиков окажет на кислотности почвы.

Из данных табл. 2 видно, что гидролитическая кислотность достоверно снижается по сравнению с контролем во всех вариантах, кроме двух — с обычным ферромагнетиком в дозе 0,1 и 0,25%.

Следовательно, взаимодействуя с почвой, ферромагнетик действительно уменьшает ее кислотность. При низких дозах отмечено достоверное различие в кислотности между внесением намагниченного и обычного ферромагнетика; это означает, что намагниченный ферромагнетик в почве гидратируется быстрее, чем обычный.

Рассмотрим данные по содержанию подвижного железа в вытяжке Тамма (табл. 2). Количество подвижного железа в модифицированной почве закономерно возрастает с дозой ферромагнетика. Это подтверждает то, что внесенное кристаллическое железо в почве окисляется и гидратируется.

Для уточнения соотношения между магнитными и немагнитными формами железа в почве были выполнены магнитные исследования. Прежде всего при помощи терромагнитного анализа определены магнитные минералы почвы. При терромагнитном анализе изучается зависимость остаточной намагниченности насыщения образца I_{rs} от температуры его нагрева. По перегибам кривых определяют точки Кюри T_c или температуры фазовых превращений T_p .

При первичном нагреве контрольной почвы (рис. 1, А) фиксируется 3 точки перехода при $T=75$, 150—175 и 350°. Точки перегиба при $T=75$ и 150—175° связаны с температурами Кюри гидроокислов железа (гидрогетитов), которые при нагревании до более высоких температур (300—350°) превращаются в слабомагнитный гематит и поэтому не фиксируются в дальнейшем ни на первичной, ни на вторичной кривых терромагнитного анализа. Точка перегиба при $T=350^\circ$ обусловлена превращением маггемита в гематит [2].

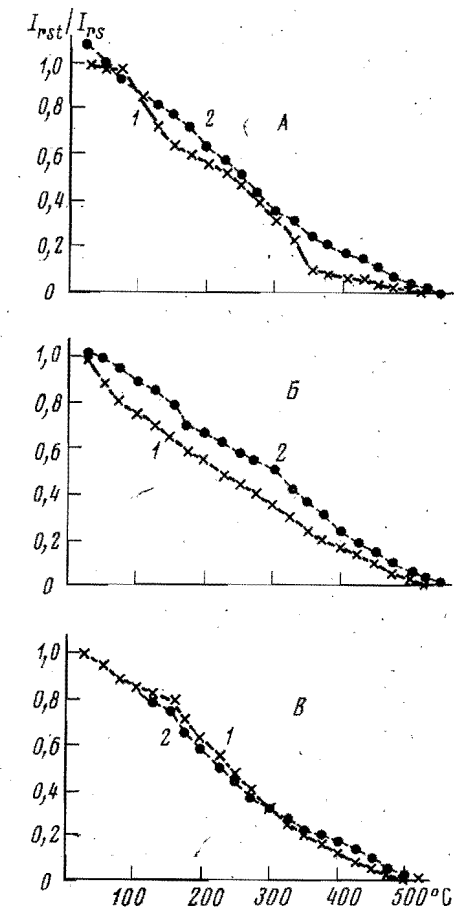


Рис. 1. Терромагнитные кривые контрольной почвы (А) с 0,1% намагниченного ферромагнетика (Б) и с 0,1% обычного ферромагнетика (Б)

1 — первичный нагрев, 2 — вторичный

Переход гидроокислов железа и маггемита в гематит должен сопровождаться уменьшением вторичной величины I_{rs} . Однако этого не произошло: величина вторичной I_{rs} на 4% больше первичной. Поэтому можно предположить две возможности: либо вновь образовавшийся гематит за счет нагревания в восстановительной среде (гумус) восстанавливается до магнетита, либо при нагревании почвы происходит пре-

вращение парамагнитных железосодержащих соединений в магнитные окислы железа. Оба эти процесса приводят к увеличению I_s , при вторичном нагреве. Это увеличение I_s , по-видимому, компенсирует ее уменьшение в результате превращения гидрогетита и маггемита в гематит. Что более вероятно: восстановление гематита или распад парамагнитных соединений железа? На наш взгляд, наиболее вероятным в данном случае является распад парамагнитных соединений железа, а именно сидерита FeCO_3 . Согласно ранее выполненным исследованиям [3], при температурных превращениях сидерита образуются тонкодисперсный магнетит ($T_p = 300^\circ$) и нестехиометрический магнетит ($T_c = 500\text{--}550^\circ$); эти точки фиксируются на повторной кривой. Вместе с тем при восстановлении гематита образуется стехиометрический магнетит с точкой Кюри 585° , которой нет на повторной кривой. Следовательно, в исходной почве имеются следующие минералы: нестехиометрический магнетит, маггемит, гидрогетит и, возможно, сидерит.

Считается, что наиболее стабильным железистым минералом в условиях почвы является гетит [19]. Для ряда почв Европейской части СССР доказано, что гетитом представлено 90% железа, находящегося в почве [8]. Магнитометрические методы анализа железистых минералов дают только качественную картину. Магнитным методом можно определить только количество магнетита в образцах по величине их намагниченности насыщения. Такой анализ был выполнен. Результаты показали, что в данной почве находится всего 0,006% магнетита (табл. 1). В перерасчете на общее количество окислов железа количество магнетита составляет примерно 0,2%. Следовательно, магнетит, определяя магнитные свойства почвы, содержится в весьма небольших количествах. Учитывая невысокое содержание маггемита в почвах, можно предполагать, что основной формой железистых минералов в данной почве является гидрогетит.

В почве с внесенными ферромагнетиками во всех случаях обнаружен фазовый переход при $T = 75\text{--}100^\circ$, который обусловлен T_c гидрогетита. Фазовый переход в районе 150° отмечен только у 2 из 8 опытных образцов почвы. Наличие точки Кюри 525° связано с присутствием нестехиометрического магнетита. Превращение маггемита в гематит происходит при более высокой температуре ($T = 400\text{--}450^\circ$), чем в контрольной почве. Это является основным отличием в температурном анализе мелиорированной почвы от температурного анализа обычной почвы.

Следовательно, магнетизм исходной и модифицированной почвы обусловлен наличием одних и тех же магнитомягких ферромагнетиков — маггемита и нестехиометрического магнетита. Поэтому различие в магнитной восприимчивости почвы χ или намагниченности насыщения I_s будет связано с количеством данных минералов в почве [4].

Как показано на рис. 2, через 3 месяца магнитная восприимчивость почвы с ферромагнетиками сохранялась выше, чем в контроле. Подсчет показал, что через 3 месяца почва с обычным ферромагнетиком сохраняет 10—14% от величины магнитной восприимчивости, измеренной в момент внесения ферромагнетика в почву. Почва с намагниченным ферромагнетиком сохраняет лишь 5—9% от начальной магнитной восприимчивости.

Намагниченность насыщения почвы (рис. 3) возрастает с дозой ферромагнетика аналогично магнитной восприимчивости. Подсчет показывает, что через 3 месяца почва с обычным ферромагнетиком сохраняет 16—22% от начальной I_s , а почва с намагниченным ферромагнетиком всего 10—16% от начальной I_s . Все это указывает на то, что в дерново-подзолистой суглинистой почве ферромагнетики окисляются достаточно быстро. Причем намагниченные ферромагнетики окисляются быстрее обычных.

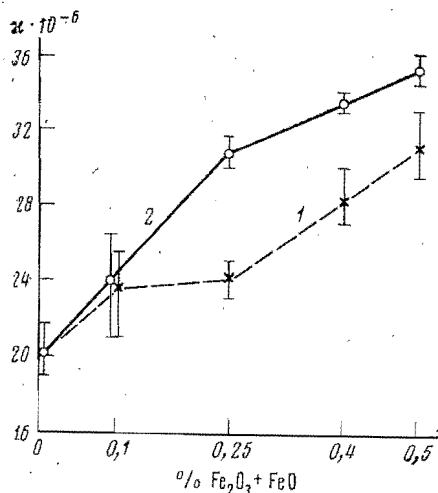


Рис. 2

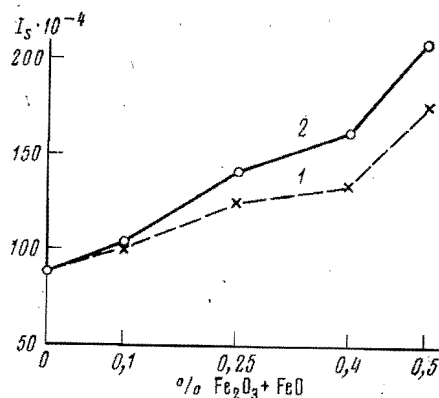


Рис. 3

Рис. 2. Магнитная восприимчивость почвы с намагниченным (1) и обычным ферромагнетиком (2)

Рис. 3. Намагниченность насыщения почвы с намагниченным (1) и обычным ферромагнетиком (2)

В дальнейшем опыты проводили в полевых условиях. В ту же суглинистую почву на опытных делянках внесли 3 и 6 т/га (0,1 и 0,2%) ферромагнетика, выделенного из золы Московской ТЭЦ-22. Опыты проводили в 4-кратной повторности.

Как видно из табл. 3, гидролитическая кислотность почвы в полевом опыте при внесении ферромагнетика уменьшается, причем в большей степени, чем в вегетационных сосудах. При дозе 0,1% намагниченный ферромагнетик снижал кислотность сильнее, чем обычный ферромагнетик с достоверностью при 95% уровне значимости. Такое же различие установлено в вегетационных сосудах при низких дозах ферромагнетика (табл. 3).

Данные по уменьшению гидролитической кислотности почвы с ферромагнетиком подтвердились также увеличением pH почвенного раствора.

Из данных табл. 4 видно, что через 3 месяца магнитная восприимчивость и остаточная намагниченность обработанной почвы выше, чем контрольной. Следовательно, и в полевых условиях за этот срок ферромагнитные минералы окислились не полностью. Вместе с тем при дозе

Таблица 3

Гидролитическая кислотность почвы с ферромагнетиками, мг-экв/100 г почвы

Вариант	Июль			Сентябрь			Октябрь			Среднее за 3 месяца
	мин.	макс.	ср.	мин.	макс.	ср.	мин.	макс.	ср.	
Почва	1,53	2,10	1,90	2,18	2,86	2,50	2,35	2,74	2,60	2,33
Ферромагнетик, 0,1%	1,46	1,86	1,70	1,82	2,16	2,00	1,50	1,78	1,64	1,78
	1,63	2,07	1,90	1,94	2,74	2,28	1,30	2,92	2,10	2,10
», 0,2%	1,63	2,16	1,92	1,90	1,98	1,94	1,25	2,11	1,73	1,92
	1,86	1,94	1,90	1,56	2,16	1,96	1,53	1,74	1,65	1,84
	НСР _{0,95} =0,13			НСР _{0,95} =0,24			НСР _{0,95} =0,30			

Таблица 4

Некоторые магнитные характеристики почвы с ферромагнетиками

Вариант	Магнитная восприимчивость, и · 10 ⁻⁶			Намагничен- ность на- сыщения, I _s · 10 ⁻⁴ , гс
	мин.	макс.	ср.	
Почва	16,0	22,0	18,0	63,0
Ферромагнетик, 0,1%	19,5	25,5	22,0	67,5
	17,5	26,0	21,5	67,5
», 0,2%	20,0	32,5	27,0	74,0
	25,5	37,5	31,5	95,0

0,2% отмечено ускоренное окисление намагниченных ферромагнетиков по сравнению с ненамагниченными, что полностью подтверждает лабораторный опыт.

Выводы

1. Магнетизм дерново-подзолистой суглинистой почвы Московской обл. обусловлен наличием маггемита и нестехиометрического магнетита. Кроме того, в почве имеются слабоманитные железистые минералы — гидрогетит и сидерит.

2. Исследуемая почва способна адсорбировать до 0,5% от массы почвы окислов железа в форме магнетита, маггемита и гидроокислов железа.

3. После внесения в почву ферромагнетиков в ней увеличилось количество аморфного железа и кристаллического железа в форме маггемита и магнетита.

4. Ферромагнетики, внесенные в дерново-подзолистую почву, уменьшают ее гидролитическую кислотность.

5. Намагниченные ферромагнетики окисляются в дерново-подзолистой почве более активно, чем обычные.

Литература

1. *Бабанин В. Ф.* Магнитная восприимчивость основных почвенных типов СССР и использование ее в почвенных исследованиях. Автореф. дис. Изд. МГУ, 1972.
2. *Багин В. И.* Некоторые магнитные характеристики маггемита. Изв. АН СССР. Физика Земли, 1966, № 12.
3. *Багин В. И. и др.* Исследования магнитных свойств и эффекта Мессбауэра при температурных превращениях сидерита. Изв. АН СССР. Физика Земли, 1971, № 11.
4. *Вадюжина А. Ф., Бабанин В. Ф.* Магнитная восприимчивость некоторых почв СССР. Почвоведение, 1972, № 10.
5. *Водяницкий Ю. Н., Лукькова М. М.* Влияние ферромагнитной мелиорации почвы на доступность растениям элементов питания и урожай. Химия в с.-х., 1976, № 7.
6. *Возбуцкая А. Е.* Химия почвы. «Высшая школа», 1968.
7. *Дараган А. Ю.* Разложение железосодержащих минералов почвенными микроорганизмами. Почвоведение, 1971, № 12.
8. *Карпачевский А. О. и др.* Диагностика железистых минералов почв с помощью мессбауэровской спектроскопии. Почвоведение, 1972, № 10.
9. *Келлерман В. В., Цюрупа И. Г.* К вопросу о прочности связи железистых пленок с минералами, встречающимися в почве. Почвоведение, 1962, № 1.
10. *Келлерман В. В., Цюрупа И. Г.* О роли железа и органических веществ в оструктурировании глинистых компонентов почвы. Почвоведение, 1966, № 8.
11. *Кирич Б. М., Осипов Ю. Б.* Влияние адсорбированных пленок и частиц маггемита-магнетита и водно-физические свойства мономинеральных глин. В сб.: Вопросы инженерной геологии и грунтоведения, вып. 3. Изд. МГУ, 1973.
12. *Лукашев К. И., Ковалев В. А.* Некоторые особенности минерало-геохимической системы железа в современных торфяниках. ДАН СССР, т. 187, № 6, 1969.
13. *Лукин А. А., Румянцова Т. И.* Магнитные составляющие и магнитный гистерезис почв Удмуртской АССР. Тр. Ижевск. СХИ, вып. 16, 1967.
14. *Тюлин А. Ф.* Органо-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. Изд. АН СССР, 1958.

15. Тюлин А. Ф., Маломахова Т. А. Сравнительное изучение опытов покрытия грубо-дисперсных глинистых минералов полуторными окислами. Почвоведение, 1948, № 11.
16. Jeffrey J. M. O. Iron and the pH of Waterlogged Soils with Particular Reference to Paddy. Journal of Soil Sci., 1960, v. 11, p. 140—148.
17. Jeffery J. M. O. Defining the State of Reduction of a Paddy Soil. Journal of Soil Sci., 1961, v. 12, № 1.
18. Ponnampertuma F. N., Tianco E. M., Loy T. Redox equilibria in flooded Soils: I. The iron hydroxide system. Soil Sci., 1967, v. 103, p. 374—382.
19. Scheffer F., Welte E., Ludwig F. Zur Frage der Eisenoxyhydrate im Boden. Chem. Erde, 1957, H. 19, 51—64.
20. Van Breemen N., Wielemaker W. G. Buffer Intension and Equilibrium pH of Minerals and Soils: II. Theoretical and Actual pH of Minerals and Soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1974, v. 38, № 1.

Центральная экспериментально-исследовательская конструкторско-технологическая лаборатория химизации сельского хозяйства ЦЭЛХИМ МСХ СССР

Дата поступления
18.III.1977 г.

Yu. N. VODYANITZKY, V. I. BAGIN

INTERACTION OF FERROMAGNETIC MINERALS WITH A SODDY-PODZOLIC LOAMY SOIL

A soddy-podzolic loamy soil is able to adsorb iron oxides, magnetite, maghemite and iron hydroxides, in amounts up to 0,5% of the soil mass. After the application of ferromagnetic minerals the total amount of amorphous and crystalline iron increases in the soil. The applied ferromagnetic minerals decrease hydrolytic acidity of the soil. Magnetized ferromagnetic minerals oxidize in the soil more active than ordinary ferromagnetic minerals.
