

Д. В. ХАН

**К ВОПРОСУ О СВЯЗИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
С МИНЕРАЛАМИ ПОЧВЫ**

(Представлено академиком Б. Б. Польшовым 29 IX 1951)

Содержание так называемой нерастворимой фракции (гумин) в составе органического вещества почвы составляет в зависимости от почвенных типов примерно от 20 до 42% по отношению к общему гумусу.

Под нерастворимой фракцией гумуса понимается та часть органического вещества почвы, которая не растворяется разведенной щелочью после удаления органического вещества, растворимого в спиртобензоле, и декарбонирования. Указанная фракция очень мало изучена. Поэтому о природе ее мнения различных исследователей расходятся.

Шпренгель (7) предложил фракцию, нерастворимую в углекислых щелочах, назвать гумусовым углем. Берцелиус (6) считал, что гумин является модификацией гуминовой кислоты. По Бертелло и Андре (10) гумин есть ангидрид гуминовой кислоты. Этот взгляд поддерживал Оден (9). Фукс (8) допускал, что гумин является редуцированным ангидридом гуминовой кислоты. И. В. Тюрин (3) считает, что гумин тесно связан с глинистой фракцией и представляет собою в основном сложный комплекс, аналогичный по составу с комплексом гумусовых веществ. Это положение, особенно его физико-химическая часть, получило дальнейшее развитие в исследованиях автора настоящей статьи (5) и Н. Г. Зырина (1), считающих, что гумин относится к группе гуминовых кислот, но очень прочно связан с глинами типа монтмориллонита.

Таким образом, можно считать, что нерастворимость части органического вещества почвы обусловлена, главным образом, связью ее с глинистыми минералами в виде трудно растворимых органо-минеральных соединений.

Задачей настоящей работы является попытка подойти, в частности, к изучению условий образования прочных органо-минеральных соединений путем взаимодействия гуминовой кислоты с различными глинистыми минералами. Прочность указанных соединений исследовалась в зависимости от состава поглощенных оснований минералов и различной реакции среды гумата. В качестве объектов были использованы монтмориллонитовые глины (асканит, бентонит, гумбрин) и каолин. Для опытов минералы были тщательно растерты в ступке фарфоровым пестиком и пропущены через сито с диаметром ячеек 0,25 мм. Для вытеснения поглощенных катионов минералы обрабатывались 0,02 N соляной кислотой, после чего в минералы вводились соответствующие катионы путем обработки исходной навески 0,5 N растворами соответствующих хлоридов. В результате были приготовлены: асканит, бентонит, гумбрин и каолин, насыщенные H, Ca, Fe, Al. Избыток соли отмывался дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор. Отмытые минералы высушивались при температуре не более 40° в сушильном шкафу.

Препараты органо-минеральных соединений готовились таким образом: навеска растертых минералов взаимодействовала с раствором гумата аммония до предельного насыщения гуминовой кислоты минералами. Перед внесением в суспензию минералов новой порции гумата из стакана удалялся равновесный раствор. Избыток раствора гумата в случае предельного насыщения им минералов отфильтровывался через тигель Нуча № 4. После этого насыщенные минералы промывались водой и высушивались на водяной бане.

Для изучения прочности связи гуминовой кислоты с минералами приготовленные препараты органо-минеральных соединений обрабатывались 0,1 N щелочью. Эта обработка продолжалась до полного выделения растворимой части гуминовой кислоты из поглощенного состояния. Учет извлекаемой и неизвлекаемой частей гуминовой кислоты из минералов производился по углероду методом Кюпа.

Данные о результатах взаимодействия суспензии минералов с гуминовой кислотой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Прочность связи гуминовой кислоты с минералами в зависимости от состава их поглощенных оснований (рН 6,8)

Минералы (глины)	рН в растворе гумата аммония	Катионы, которыми насыщены минералы	Колич. гумин. к-ты, поглощ. 100 г минерала по углероду, в г	Остаток не извлеч. щелочью поглощ. гумин. к-ты по углероду		Колич. извлекаемой щелочью гумин. к-ты по углероду	
				в 100 г минерала	в % к общ. колич.	в 100 г минерала	в % к общ. колич.
Асканит	6,80	H	2,60	0,90	35	1,70	65
		Ca	2,30	0,83	24	1,47	76
		Fe	3,60	1,02	30	2,58	70
		Al	3,77	1,10	29	2,67	71
Бентонит	6,80	H	2,27	1,00	49	1,17	51
		Ca	2,12	0,98	46	1,13	54
		Fe	2,72	0,94	34	1,78	66
		Al	2,65	0,96	32	1,79	68
Гумбрин	6,80	H	0,83	0,63	76	0,20	24
		Ca	0,70	0,55	70	0,25	30
		Fe	1,58	0,76	48	0,82	52
		Al	1,62	0,81	50	0,81	50
Каолин	6,80	H	0,53	0,20	38	0,33	62
		Ca	0,54	0,24	45	0,30	55
		Fe	0,60	0,22	37	0,38	63
		Al	0,65	0,26	40	0,39	60

Из данных табл. 1 видно, что минералы, насыщенные катионами Fe и Al, поглощают большее количество гуминовой кислоты по сравнению с теми же минералами, насыщенными катионами H и Ca. По поглощению гуминовой кислоты первое место во всех случаях занимает асканит, далее следуют бентонит, гумбрин и каолин.

Данные, приведенные в этой же таблице, показывают, что значительное количество поглощенной гуминовой кислоты децинормальной щелочью обратно из минералов не извлекается. Общее количество неизвлекаемой части гуминовой кислоты составляет по аскалиту от 29 до 35%, по бентониту от 32 до 49%, по гумбрину от 48 до 76%, по каолину от 37 до 40%. Наибольшее количество поглощенной гуминовой кис-

лоты извлекается из минералов, насыщенных катионами Fe и Al. Исключением в этом отношении является каолин, из которого было извлечено около 60% гуминовой кислоты, независимо от состава поглощенных оснований. Но общее содержание неизвлекаемой части гуминовой кислоты в каолине незначительно. Содержание неизвлекаемой фракции для одного и того же минерала, насыщенного разными катионами, колеблется в небольших пределах. Поэтому можно заключить, что между прочно связанной гуминовой кислотой и валентностью насыщенных катионов определенной закономерности не наблюдается.

Таблица 2

Прочность связи гуминовой кислоты с минералами в зависимости от состава их поглощенных оснований (рН 5,2)

Минералы (глины)	рН в растворе гумата аммония	Катионы, которыми насыщены минералы	Колич. гумин. к-ты, поглощ. 100 г минерала по углероду, в г	Остаток не извлек. щелочью гумин. к-ты по углероду		Колич. извлекаемой щелочью гумин. к-ты по углероду	
				в 100 г минерала	в % к общ. колич.	в 100 г минерала	в % к общ. колич.
Асканит	5,20	H	1,51	1,30	86	0,21	14
		Ca	1,36	1,23	89	0,13	11
		Fe	3,60	1,98	56	1,62	44
		Al	3,90	1,82	46	2,08	54
Бентонит	5,20	H	1,40	0,80	72	0,30	28
		Ca	0,95	0,77	81	0,18	19
		Fe	3,50	2,01	60	1,49	40
		Al	3,70	1,78	49	1,92	51
Каолин	5,20	H	0,24	Очень незначит. колич.			
		Ca	0,22				
		Fe	0,30				
		Al	0,35				

Данные табл. 2 показывают, что поглощение гуминовой кислоты различными минералами в более кислых условиях происходит в той же закономерности, что и в первом варианте; но здесь (за исключением каолина) количество неизвлекаемой щелочью фракции гуминовой кислоты оказалось значительно больше, чем в нейтральной среде. Содержание нерастворимой фракции составляет для асканита от 46 до 89%, для бентонита от 50 до 81%; количество неизвлекаемой щелочью гуминовой кислоты для каолина оказалось весьма незначительным. Наибольшее количество извлекаемой фракции гуминовой кислоты обнаружено в минералах, насыщенных железом и алюминием.

Таким образом, в результате изучения поглотительной способности гуминовой кислоты различными глинистыми минералами мы можем прийти к следующим выводам.

Асканит, бентонит и гумбрин, насыщенные железом и алюминием, поглощают большее количество гуминовой кислоты в сравнении с теми же минералами, насыщенными водородом и кальцием. Отмеченной разницы не наблюдается для каолина.

Реакция среды, при которой происходит взаимодействие гуминовой кислоты с минералами, оказывает существенную роль на величину поглощения гуминовой кислоты. В условиях кислой среды асканит и бентонит поглощают наибольшее количество гуминовой кислоты. Каолин, наоборот, поглощает больше гуминовой кислоты в нейтральной среде.

Поглощение гуминовой кислоты вышеуказанными минералами обуславливается во всех случаях образованием непрочных и прочных органо-минеральных соединений.

Образование непрочных органо-минеральных соединений связано с поглощением гуминовой кислоты на поверхности минералов через катионы, поглощенные минералами. Эта форма связи является менее прочной и легко разрушается при действии щелочи даже слабой концентрации.

Прочные органо-минеральные соединения образуются в результате связи функциональных групп гуминовой кислоты, главным образом, с железом или алюминием, входящими в кристаллическую решетку минерала. В этом случае гуминовая кислота настолько прочно связана с минералом, что даже при неоднократной обработке щелочью не извлекается.

Какое же количество гуминовых кислот может быть прочно связано с минералами в почвах? Полученные нами в опытах с минералами монтмориллонита — асканитом и бентонитом — данные позволяют дать на это приблизительный ответ. Если допустить, что фракция $< 0,001$ мм состоит целиком из монтмориллонитовых глин, то по содержанию этой фракции в различных почвах, учитывая гуминовую кислоту, прочно связанную с асканитом и бентонитом, насыщенными H, Ca, Fe и Al, можно высчитать количество прочно закрепленной гуминовой кислоты в этих почвах. Для подзола при содержании в нем фракции $< 0,001$ мм 9 г получается количество прочно связанной гуминовой кислоты от 0,10 до 0,17 г; для чернозема при содержании в нем фракции $< 0,001$ мм 35 г — от 0,30 до 0,70 г; для краснозема при содержании в нем фракции $< 0,001$ мм 40 г — от 0,32 до 0,80 г.

Таким образом, на долю прочно связанных с минералами типа монтмориллонита гуминовых кислот падает большая часть всего количества нерастворимых соединений гумуса.

Поступило
21 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Зырин, Вестн. Моск. ун-та, № 1 (1948). ² И. В. Тюрин, Органическое вещество почвы, 1937. ³ И. В. Тюрин и Е. Л. Гуткина, Тр. почв. ин-та, 23, 41, 1940. ⁴ И. В. Тюрин, Почвоведение, № 5—6 (1931). ⁵ Д. В. Хан, Докл. Всес. акад. с.-х. наук им. Ленина, № 7—8 (1945). ⁶ J. Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, 8, 1839. ⁷ C. Sprengel, Chemie f. Landwirte, Göttingen, 1831. ⁸ W. Fuchs, Die Chemie der Kohle, Berlin, 1931. ⁹ S. Oden, Kolloidchem. Beihefte, 11, H. 3—9 (1919). ¹⁰ Berthelot et André, цит. по (3). ¹¹ Н. А. Качинский, Методы механического и микроагрегатного анализа почв, 1943.