

МИНЕРАЛОГИЯ ПОЧВ

УДК 631.4 : 549.905.8

В. А. КОВДА, А. И. ТРУБИН

**О ВЛИЯНИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА СИНТЕЗ
МИНЕРАЛА МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГРУППЫ**

Модельные эксперименты по синтезу минерала монтмориллонитовой группы из органо-минеральных соединений при почвообразовании показали, что в этих условиях триоктаэдрический минерал монтмориллонитовой группы синтезируется из органо-минеральных соединений и чистых окислов в кислой и щелочной средах.

При синтезе минерала из органо-минеральных соединений установлен факт вхождения гуминовых кислот в межпакетное расстояние синтезируемого минерала.

В процессе выветривания и почвообразования образуются значительные количества вторичных соединений, судьба которых различна. В соответствии с их геохимической подвижностью они включаются в новые циклы геологического, почвенного и биологического круговорота веществ и переживают сложную историю миграции, перераспределения, взаимодействия и аккумуляции при образовании генетических горизонтов почв и кор выветривания [10].

В числе подвижных продуктов выветривания, как правило, появляются соединения кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия и т. д. Многие из этих элементов по мере появления связываются с органическим веществом. Роль состава и количественного содержания органического вещества и органо-минеральных (включая и органо-глинистые) соединений как в миграции и аккумуляции веществ, так и в формировании почвенного профиля и трансформации веществ в коре выветривания отмечалась неоднократно [4, 18 и др.].

Валас и Лунт [20] показали, что некоторые внутрикомплексные соединения необратимо фиксируются на поверхности глинистых частиц.

По лабораторным данным Горбунов с соавт. [5] пришли к заключению, что образованию связи между глинистыми минералами и гуминовыми кислотами препятствуют одноименные отрицательные заряды; по их мнению, такая связь (поляризационная) возможна при высушивании почвы за счет уменьшения электрокинетического потенциала. Их опыты показали, что из глинистых минералов больше гуматов поглощают вермикулит и монтмориллонит, а из неглинистых много гуматов поглощают гипс, гидроокись алюминия, гидроокись железа, прокаленная окись алюминия, углекислый кальций (мел). Кварц и аморфный кремнезем гуматов не поглощали. Гуминовые кислоты не сорбируются на внутренних поверхностях глинистых минералов. К такому же выводу пришла Александрова [1] и ряд других авторов.

Таким образом, многими проведенными исследованиями неоспоримо доказывается взаимодействие гуминовых кислот с продуктами выветривания почвы.

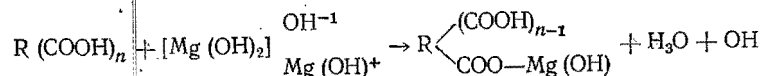
Один из авторов этой статьи указывал [10]: «Образование глинных минералов в остаточной коре выветривания, в элювиальных и иллювиальных горизонтах почв представляет собой одну из наиболее распространенных форм оглинения почв. Предпосылки для синтеза глинных минералов в автоморфном и гидроморфном почвообразовании всегда существуют, так как исходные компоненты — растворы кремнезема, соединения алюминия и железа — в почвенно-грунтовых и наземных водах всегда имеются».

Если большая часть продуктов выветривания почвы имеет жесткую необратимую связь с гуминовыми кислотами или их радикалами, то возможен ли неосинтез глинистых минералов из этих соединений в почвенных горизонтах? Для выяснения поставленного вопроса были проведены модельные эксперименты на примере синтеза магневого монтмориллонитового минерала. Магневая разновидность монтмориллонита была выбрана потому, что получение ее в лабораторных условиях уже опробовано [14, 15, 6].

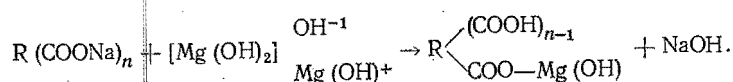
Исходными компонентами каждой реакционной системы были свежеполученный гель гидроокиси магния (1 г в пересчете на окись магния) и 2 г тонкорастертого порошка SiO_2 («Ч»). Перед составлением реакционных систем каждую навеску исходных компонентов помещали в раствор гумата натрия (0,25 г ГК заводского производства в 100 мл 0,05 n раствора NaOH) и выдерживали там для полного взаимодействия 3 дня.

После этого твердые фазы исходных компонентов были отделены от названного раствора и отмыты. Белый цвет геля гидроокиси магния после взаимодействия сменился темно-коричневым. Определения содержания углерода, выполненные Е. В. Ореховой по Тюрину [16] в исходном растворе гумата натрия и после взаимодействия его с гидроокисью магния показали, что последняя сорбировала 95% всего углерода, на долю свободносвязанного [13] приходилось лишь 1,5%. Окись кремния гумат натрия не сорбировала и окраску не меняла.

Рентгенографические снимки показали, что после взаимодействия гумата натрия с гидроокисью магния последняя своей бруситовой структуры не изменила. С учетом положений Броудбента, Отта [19] и Левашкевича [11] по измененному цвету гидроокиси магния и силе сорбции можно считать, что здесь произошла хемосорбция (специальных исследований форм связи не проводили). Механизм реакции, вероятно, можно представить следующей схемой:



или



Отмытые исходные компоненты тщательно между собой перемешивали и заливали раствором (0,1 г ГК на 100 мг 0,05 n NaOH) гумата натрия, последний в реакционную смесь вводили для дополнительного его взаимодействия с открывающимися в процессе расслаивания бруситовых агрегатов плоскостями гидроокиси магния. Опыты по синтезу ставили при pH 6 и 8. Для каждой реакционной системы проводили контрольные опыты, но без предварительной сорбции гумата натрия на исходных компонентах и без ввода ее в реакционный раствор. Нужно значение pH устанавливали добавлением по каплям в раствор реакционных систем HCl. Количество скоагулировавшего при низких значениях pH гумата

натрия не определяли. Все реакционные системы в процессе синтеза выдерживали при комнатной температуре и естественном освещении.

Контроль за процессом синтеза проводили рентгенографически на установке УРС-55А в камерах РКД-57,3 мм. Конечные продукты исследовали рентгендифрактометрически, термически, электронно-микроскопически на установках ДРОН-0,5, ОД-102, В242Е соответственно и химически.

На рентгенограммах 15-дневных продуктов контрольных и исследованных реакционных систем еще четко выделяется дифракционный спектр, характерный для гидроокиси магния. В 45-дневных продуктах этот спектр в реакционных системах с гуматом натрия несколько изменился, а в контрольных реакционных системах он стал значительно слабее. Рентгенограммы 60-дневных продуктов реакционных контрольных систем имеют четкие широкие линии, характерные для монтмориллонитовых минералов. Подобные же рефлексы, но менее выраженные, наблюдаются и на рентгенограммах синтезированных продуктов, исходные компоненты которых предварительно сорбировали гумат натрия. Здесь следует отметить, что значение рН реакционных систем в конечных исследованных и контрольных продуктах несколько сместилось в сторону подщелачивания. Так, начальная величина рН реакционных систем, равная 6, сместилась к 8, а рН 8 к 8,5. Увеличение значений рН в процессе синтеза вызывало, естественно, переход в раствор ранее скоагулировавшего при низких значениях рН гумата и дополнительного его взаимодействия как с исходными продуктами синтеза, так и с агрегатами синтезируемого минерала.

По окончании синтеза твердые фазы отделяли от растворов, отмывали, после высушивания выдерживали в эксикаторах с относительной влажностью, равной 50%, и подвергали всем выше названным исследованиям. В полученных образцах остатки непрореагировавших исходных компонентов не отделяли. Присутствие одного из исходных компонентов — окиси кремния — отмечается в некоторых образцах в виде мелких отдельных белых вкраплений в сплошной коричневой массе синтезированного продукта.

Таблица 1

Результаты химического анализа синтезированных монтмориллонитовых продуктов, % на прокаленную навеску (И. К. Кобзева)

Контрольные и исследуемые синтезированные монтмориллонитовые продукты	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Емкость поглощения, мг-эква/100 г по [18]
Контрольный продукт, рН 6	59,86	0,07	0,16	2,0	30,0	55
Исследуемый продукт, рН 6	64,67	0,34	0,63	2,66	21,0	62
Контрольный продукт, рН 8	59,85	0,07	0,13	1,87	29,84	45
Исследуемый продукт, рН 8	57,42	0,22	0,51	1,69	22,70	75

Из табл. 1 видно, что в контрольных и исследованных продуктах синтеза основными компонентами, слагающими кристаллическую решетку, являются кремний и магний; кальций, алюминий и железо, содержащиеся в незначительных количествах, привнесены в системы за счет загрязненности используемых реактивов и исходных продуктов. Несоответствие отношений окиси кремния к окиси магния в конечных продуктах синтеза по сравнению с исходными составами можно объяснить тем, что реакционный раствор насыщался кремнием не только за счет растворения стенок сосуда (на что указывает матовый налет на последних),

а также за счет кремния, внесенного с органическим веществом. Увеличение данного отношения, вероятно, возможно также и за счет некоторого перехода магния в раствор реакционной системы.

Значения емкости поглощения синтезированных продуктов, определенных по методу Блэка [18], сравнимы с ее значениями для минералов монтмориллонитовой группы и находятся в пределах 62—75 мг·эquiv/100 г для первых продуктов и 45—55 мг·эquiv/100 г для вторых соответственно.

Термический анализ (рис. 1) синтезированных продуктов (скорость нагревания 10°/мин, навеска 300 мг) показал, что в области температур 50—250° с максимумом при 140—150° отмечается хорошо выраженный

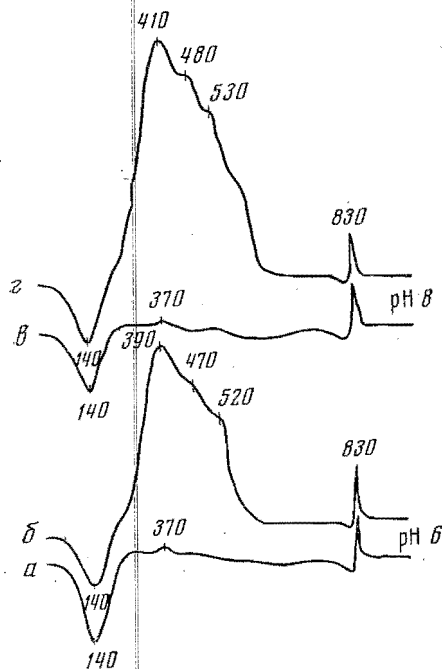


Рис. 1. Дифференциальные термические кривые синтезированных продуктов

а — контрольный, pH 6; б — с гуматом натрия, pH 6; в — контрольный, pH 8; г — с гуматом натрия, pH 8

первый эндотермический эффект, соответствующий потере сорбированной и межслоевой воды в количестве 12,5—16%. С повышением температуры происходит выделение остаточного количества вышеуказанной воды, в основном гидроксильной воды.

Грим [7] считает, что для монтмориллонитов потеря гидроксильной воды не начинается и не заканчивается внезапно (за исключением гекторита) при максимуме потери в зависимости от катионов, заполняющих октаэдрический слой в пределах 500—700°. С увеличением замещения алюминия на железо и магний максимум второго эндотермического эффекта смещается в сторону низких температур. К 800° монтмориллониты практически обезвоживаются.

Синтезированные монтмориллонитовые продукты при термическом анализе не дают четко выраженного максимума потери гидроксильной воды. У них весь эффект как бы растянут («размазан») со слабым прогибом в интервале температур 400—700°. Данное явление, вероятно, можно объяснить различной (в силу «свежести» продуктов) энергией связи гидроксидов в их кристаллической решетке.

Третий слабый, но хорошо выраженный эндотермический эффект обусловлен как процессом разрушения обезвоженной кристаллической решетки монтмориллонита, так и дополнительной потерей гидроксильной воды, связанной с магнием, который находится в октаэдрической координации [3, 7].

Некоторые данные дифференциального термического анализа контрольных и исследуемых продуктов (Аналитик Ю. Н. Кожухарь)

Синтезированные продукты	Потери веса, %				Органическое вещество в пересчете на углерод
	до 250°	250°—400°	400°—700°	700°—800°	
Контрольный продукт, рН 6	16	2,5	5	1,5	7,5
Исследуемый продукт, рН 6	12,5			1,5	
Контрольный продукт, рН 8	15	1,5	4,5	1,5	12
Исследуемый продукт, рН 8	13			1	

На кривых нагревания всех синтезированных продуктов при температуре выше 800° наблюдается хорошо выраженный экзотермический эффект раскристаллизации энстатита (проверялось рентгendifрактометрически) из разрушенного синтезированного минерала монтмориллонитовой группы, а также из непрореагировавших исходных компонентов синтеза.

Потери веса продуктов в процессе нагревания приведены в табл. 2. Термические кривые продуктов, синтезированных в присутствии органического вещества, не отличаются от контрольных, за исключением области температур, при которых окисляется органическое вещество, т. е. 250—600°, и меньшей потерей веса в области первого и третьего эндотермических эффектов, что можно объяснить более низкой степенью их раскристаллизации, с одной стороны, и замещением части воды межпакетных пространств исследуемых продуктов органическими молекулами — с другой.

Рентгendifрактограммы (Си-излучение, нефльтрованное; скорость вращения счетчика 1 град/мин) для всех продуктов были получены с ориентированных препаратов, выдержанных при 50% относительной влажности. Ориентацию проводили как под прессом между шлифованными поверхностями, так и методом осаждения из суспензий. Использование пресса давало лучшие ориентированные препараты. На рис. 2, А приведены рентгendifрактограммы ориентированных (методом осаждения) исходных продуктов синтеза и свежеполученной их смеси в реакционном растворе, и на рис. 2, Б — рентгendifрактограммы продуктов синтеза, ориентированных под прессом.

Из рис. 2, А видно, что рентгendifрактограмма свежеполученной смеси представляет кривую фазовой смеси исходных компонентов. Она имеет характерные рефлексы для гидроокиси магния [12] и широкий размытый «горб» в области 8—10 Å, характерный для отражения от агрегатов окиси кремния «белого» Си-излучения [3].

На дифрактограммах синтезированных контрольных и исследуемых продуктов (рис. 2, Б) отражений, соответствующих исходным компонентам, нет. Все полученные продукты в области малых углов имеют сильный четкий рефлекс со значениями d/n 14,0—14,5 Å для контрольных продуктов и 16,4—16,8 Å для исследуемых. При насыщении продуктов этиленгликолем эти рефлексы смещаются к 17—18 и 20—21 Å соответственно. Целочисленных серий от первых базальных рефлексов ни в естественном состоянии, ни в насыщенных этиленгликолем на дифрактограммах не отмечается. Кроме названных рефлексов на дифрактограммах отмечаются слабые широкие отражения с d/n 4,48—4,53, 3,25, 3,33, 2,56 Å и отражение 060, равное 1,528 Å. Браун [3] считает, что в силу размытости отражений НКО-монтмориллонитовых минералов зна-

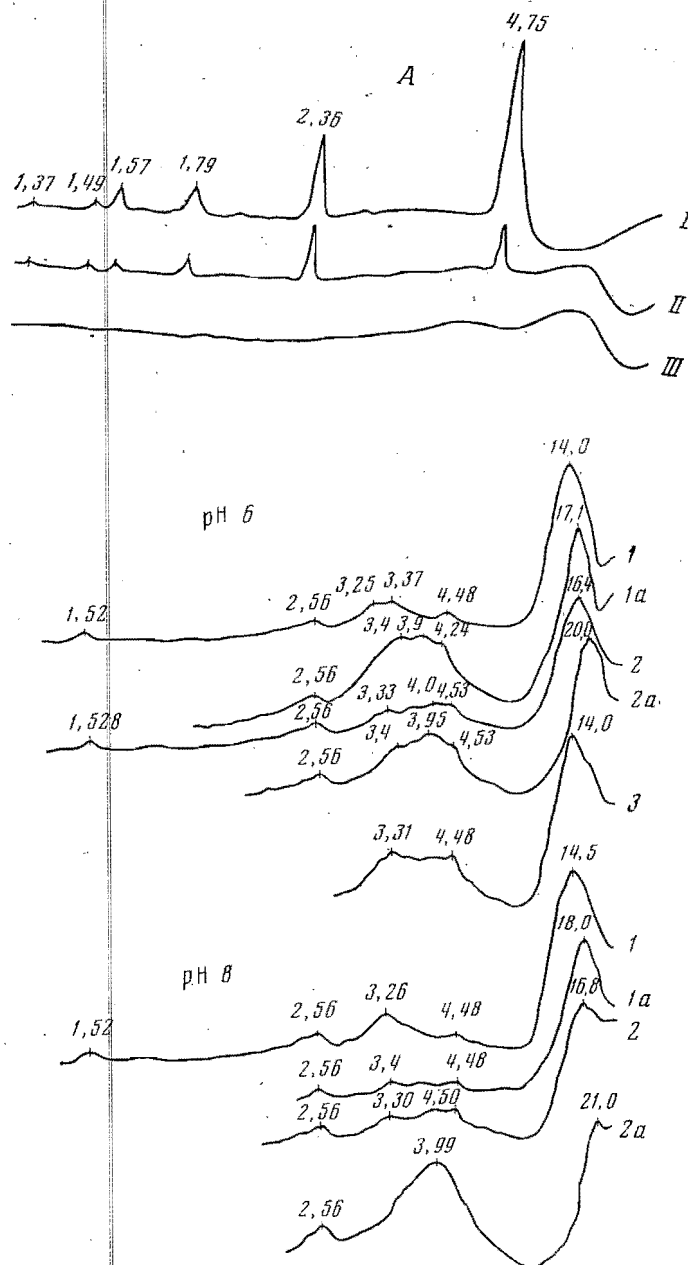


Рис. 2. Рентгendifфрактограммы исходных продуктов, их свежеполученной смеси (А) и синтезированных продуктов (В)

Для А: I — гидроокись магния, II — свежеполученная смесь гидроокиси магния и окис кремния, III — окис кремния; для В: 1 — контрольный, 1а — то же, насыщенный этиленгликолем, 2 — с гуматом натрия, 2а — то же, насыщенный этиленгликолем, 3 — обработанный H_2O_2

чения параметров «а» и «b» их кристаллических решеток, определенные по рентгendifфрактограммам, несколько не точны. Вышеназванные параметры, вычисленные для исследуемого продукта (рН 6) по отражению 060 имеют значения 5,29 и 9,17 Å соответственно, что характерно для триоктаэдрических монтмориллонитов [3, 7].

С целью установления более точного расположения первых базальных отражений на диффрактограммах синтезированных продуктов была

произведена графическая их перестройка с вычетом фона. Построенные рефлексы показали в основном те же значения d/n . Незначительные смещения 0,1—0,2 Å, учитывая принцип построения пика, по нашему мнению, не существенны.

Установление качественных и количественных изменений параметров кристаллической решетки минерала от различных форм сорбции на ней органических молекул и энергии их взаимосвязей являются предметом дальнейших исследований.

Таким образом, на основании данных рентгендифрактометрических, термических, химических и электронномикроскопических анализов можно считать, что во всех реакционных системах с гуматом натрия и без него синтезировался триоктаэдрический минерал монтмориллонитовой группы. Иными словами можно считать, что синтез монтмориллонитового минерала в условиях почвообразования из органико-минеральных соединений возможен. Процесс синтеза длится примерно одно и то же время независимо от того, сорбировался ли ранее на исходных продуктах гумат натрия или нет.

Сравнение дифрактограмм, полученных с контрольных продуктов и с продуктов, синтезированных в среде раствора гумата натрия, показывает, что межпакетные расстояния их различны как в естественном состоянии, так и в сольватированном этиленгликолем.

В естественном состоянии у монтмориллонитовых продуктов, синтезированных в среде с гуматом натрия, толщина пакетов на 2,3—2,4 Å больше, чем в контрольных, а в сольватированных этиленгликолем — примерно на 3 Å. Если считать, что полностью дегидратированный монтмориллонитовый пакет имеет толщину 9,5 Å, то пакеты в исследуемых продуктах увеличены на 6,9—7,3 Å в естественном состоянии и на 10,5—11,5 Å в продуктах, сольватированных этиленгликолем.

Так как единственным отличием реакционных систем, в которых синтезировались монтмориллонитовые продукты с увеличенными размерами межплоскостных расстояний, от контрольных является присутствие гумата натрия, то естественно предположить, что это увеличение происходит за счет «защемления» в процессе синтеза в межпакетном пространстве молекул гумата натрия. Для проверки этого предположения исследуемые образцы были обработаны перекисью водорода с последующим рентгендифрактометрированием. На рис. 2, Б видно, что толщина слоя после подобной обработки стала характерной для H-форм монтмориллонитового минерала, т. е. наше предположение подтвердилось.

Как отмечалось выше, результаты валового анализа показывают, что в монтмориллонитовых продуктах, полученных в контрольных реакционных системах, отношение окиси кремния к окиси магния равно 2, а в продуктах, синтезированных с гуминовой кислотой, оно несколько больше. Наблюдается некоторый дефицит магния, что должно повлечь за собой увеличение числа пустот в октаэдрическом слое кристаллической решетки [15]. Увеличение пустот в кристаллических решетках подтверждается увеличением емкости поглощения (табл. 1). Конечно, подобное повышение емкости поглощения может вызываться и присутствием в продуктах сравнительно большого количества (7,5—12% по С, табл. 2) органического вещества.

Бетехтин [2] кристаллическую структуру гидроокиси магния (брусита) рассматривает как типично слоистую. В ней в качестве аниона участвует гидроксильная группа (ОН)', уложенная по принципу плотнейшей гексагональной упаковки. Один слой брусита состоит из двух плоских листов, сложенных ионами гидроксила параллельно плоскости (0001), и слоя катионов магния, который занимает все октаэдрические пустоты между двумя листами ОН. При таком расположении каждый катион магния находится между двумя листами ОН между шестью гидроксильными анионами и связан с тремя ионами (ОН)' одного листа и тремя

ионами (ОН)' другого листа. Подобные тройные слои сцеплены друг с другом слабыми остаточными силами связи. Так как гидроокись магния электрически нейтральна, то в начале сорбции гидроокисью магния молекул гумата натрия последние, вероятно, удерживаются на поверхности бруситовых слоев за счет водородных связей. В дальнейшем в процессе стадийной диссоциации гидроокиси магния в бруситовых агрегатах появляются положительные заряженные участки $Mg(OH)^+$, которые, замещая обменный катион в функциональных группах гумата натрия, образуют с последней жесткую химическую связь. Диссоциация гидроокиси магния может проходить не только послойно, но и вглубь, по «разломам» агрегата. Поэтому в зависимости от размеров «разлома» в целостности агрегатов возможно проникновение функциональных групп гумата натрия в глубь последних.

В процессе диссоциации бруситовые агрегаты расслаиваются на отдельные слои. В зависимости от размеров молекул гумата натрия и агрегатов отдельных слоев гидроокиси магния на каждой плоскости 0001 последних возможна сорбция одной или нескольких молекул.

После образования химической связи между «зацепленными» функциональными группами гумата натрия остаются еще недиссоциированные участки гидроксильных групп магниевых октаэдров и процесс синтеза монтмориллонитового минерала будет зависеть от скорости формирования на октаэдрическом слое тетраэдрических кремнекислородных слоев.

Контрольные рентгенограммы показывают, что постройка трехслойных монтмориллонитовых пакетов возможна и через стадию двухслойных пакетов (в процессе синтеза отмечается присутствие слабых 7 Å рефлексов, которых в конечном продукте нет).

Касаточкин и Ларина [8] по данным рентгеновских исследований изменения межсеточных расстояний и упорядоченности в гуматах Na и Ba делают заключения об отсутствии связей между углеродными сетками в щелочном растворе гуминовых кислот и подтверждают представление об истинном растворе гуминовых кислот в виде углеродных сеток с боковыми радикалами. На основании этих данных можно считать, что в зависимости от расположения функциональных групп относительно плоскости ядра (вдоль плоскости или под некоторым углом к ней) толщина молекулы гуминовой кислоты будет изменяться в пределах 2—10 Å (учитывая длины связей карбоксильных и C—H групп), т. е. будет иметь примерно ту величину, на которую изменилось межплоскостное расстояние синтезированных продуктов с гуматом натрия относительно полностью дегидратированного пакета.

Учитывая небольшую растворимость окиси кремния [10], при значениях pH в реакционных системах и сравнительно большую скорость расслаивания гидроокиси магния можно считать, что последний процесс будет проходить быстрее, нежели синтез монтмориллонитового минерала. Вероятно, сорбированный слой гумата натрия замедляет расслаивание гидроокиси магния, и процессы синтеза и расслаивания будут протекать несколько равномернее.

В процессе образования трехслойных пакетов кремнекислородные тетраэдрические слои могут застраиваться как на «открытых» октаэдрических слоях гидроокиси магния, так и на частично диссоциированных октаэдрических слоях внутренних полостях, образованных «ядрами» и функциональными группами гумата натрия и плоскостью 0001 брусита. Естественно, что функциональные группы молекулы гумата натрия имеют некоторое произвольное направление (например, противоположные по нормали) относительно плоскости «сетки» и могут относительно нее сорбировать два слоя гидроокиси магния. Поэтому возможно образование трехслойных пакетов с двух противоположных (по нормали к плоскости «сетки») сторон. При подобном построении молекула гумата

натрия с образованием двух трехслойных пакетов оказывается «захороненной» в их межпакетном пространстве (рис. 3) и в силу рыхлости [10] строения углеродной сетки может уже дополнительно сорбироваться на кремнекислородных слоях физически. С дальнейшим ростом агрегатов монтмориллонитового продукта такое переслаивание в зависимости от условий может быть упорядоченно или неупорядоченно смешаннослойным; последнее вероятней всего.

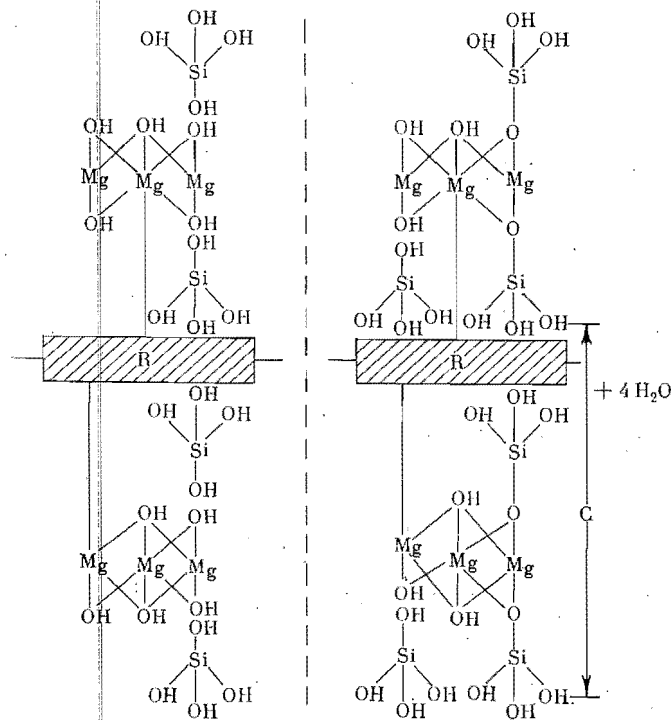


Рис. 3. Схема образования органо-глинных соединений

Владыченский [4] отмечал необратимое (вероятно, «захороненное») связывание гуминовых веществ глиной. По нашим данным, в синтезированных монтмориллонитовых продуктах имеется примерно 7,5—12% углерода, причем свободносвязанного — всего 0,1%. Количество свободносвязанного углерода говорит о прочной взаимосвязи в образовавшихся органо-глинных комплексах. О прочной связи говорят и такие факты, как трудности окисления перекисью водорода внутривпакетно сорбированных молекул гумата натрия. Лишь после многократных обработок цвет продуктов из темно-коричневого переходит в светло-серый, но в межпакетных пространствах молекулы гумата натрия полностью еще не окислены, что фиксируется дифрактометрически по значению отражения первого базального рефлекса. В литературе многими авторами отрицалась возможность вхождения гуминовых кислот в межпакетные пространства лабильных минералов. Возможно, эти авторы правы, если иметь в виду минералы монтмориллонитовой группы материнских пород, которые уже хорошо сформированы, и проникновение в их межпакетное пространство гуминовых кислот затруднено. Наши эксперименты показывают, что молекулы гуминовых кислот могут занимать межпакетное пространство в процессе образования минерала и закрепляются там настолько прочно, что необходимо 15—20-кратное воздействие перекисью водорода для их удаления. С удалением из межпакетов синтезированных продуктов молекул гумата натрия, возможно, происходит как ча-

стичное разрушение многослойных больших агрегатов, так и некоторое их расслоение на различные по толщине блоки, что наблюдается по некоторому уширению первого базального рефлекса у Н-форм минералов.

Здесь возможна и другая картина: с изменением энергетического состояния минерального агрегата будет меняться форма и содержание гумата натрия, т. е. будет происходить превращение его молекул [10, 9].

Таким образом, в результате проведенных исследований можно считать, что: 1) синтез монтмориллонитовых минералов в условиях почвообразования возможен как из органо-минеральных соединений, так и из чистых (без органических веществ) продуктов выветривания почв; 2) синтез возможен как в кислых, так и в щелочных средах, последние более благоприятны; 3) в процессе синтеза происходит «защемление» молекул гумата натрия в межплоскостном пространстве формирующегося минерала; 4) межпакетно «захороненное» органическое вещество может быть дополнительным индикатором палеогеохимических условий почвообразовательного процесса; 5) при изменении энергетического состояния синтезированных агрегатов будет изменяться и межпакетно «захороненное» органическое вещество.

Литература

1. Александрова Л. Н., Надь М. О природе органо-минеральных коллоидов и о методах их изучения. Почвоведение, 1958, № 10.
2. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956.
3. Браун Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. «Мир», 1965.
4. Владыченский С. А. Непрочно связанные гуминовые вещества почвенных коллоидов как фактор агрономически ценной структуры почвы. Почвоведение, 1939, № 11.
5. Горбунов Н. И., Ерохина Г. Л., Шурина Г. Н. Связь минеральной части почв с гумусовыми веществами. Почвоведение, 1971, № 7.
6. Гранкуист У. Т., Поллак С. С. Синтез гекторита. В сб.: Вопросы минералогии глин. М., Изд. иностр. лит., 1962.
7. Грим Р. Е. Минералогия глин. М., Изд. иностр. лит., 1956.
8. Касаточкин В. И., Ларина Н. К. Исследование строения гуминовых кислот ископаемых углей. Докл. АН СССР, т. 114, № 1, 1957.
9. Клубова Т. Т. Роль глинистых минералов в преобразовании органического вещества и формировании порового пространства коллекторов. «Наука», 1965.
10. Ковда В. А. Основы учения о почвах, кн. 1 и 2. «Наука», 1973.
11. Левашевич Г. А. Взаимодействие гумусовых кислот с гидроокисями железа и алюминия. Почвоведение, 1966, № 4.
12. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, М., 1957.
13. Пономарева В. В. К методике изучения состава гумуса по схеме И. В. Тюрина. Почвоведение, 1957, № 8.
14. Трубин А. И. Синтез монтмориллонитов. Тр. V Пленума Всесоюз. комис. по исслед. и исполз. глин. Ашхабад, 1971.
15. Трубин А. И., Давыдова З. П. Синтез монтмориллонитовых минералов при нормальных термодинамических условиях. Изв. АН СССР. Серия ф-т, хим. и геол. наук, 1971, № 4.
16. Тюрин И. В. Новое видоизменение объемного определения гумуса с помощью хромовой кислоты. Почвоведение, 1931, № 5—6.
17. Хан Д. В. Органо-минеральные соединения и структура почвы. «Наука», 1969.
18. Black C. A. Methods of soil analysis, part II. Madison, 1965.
19. Broadbent E., Ott I. B. Soil organic matter-metal complexes, Soil Sci., v. 83, № 6, 1957.
20. Wallace A., Lunt O. Reactions of some iron, zinc and manganese chelates in Various soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., v. 20, № 4, 1956.

Институт агрохимии и почвоведения
АН СССР

Дата поступления
17.XI.1975 г.

**EFFECT OF HUMIC ACIDS ON THE SYNTHESIS OF A MINERAL OF
MONTMORILLONITE GROUP**

Model experiments on the synthesis of a mineral of montmorillonite group from organo-mineral compounds under conditions of soil formation showed that a trioctahedral mineral of the montmorillonite group is synthesized both from organo-mineral compounds and from pure oxides in acid and alkaline media.

It has been found that in case of synthesis from organo-mineral compounds an entry of humic acids into interlayers of the synthesized mineral occurs.
