

МИНЕРАЛОГИЯ ПОЧВ

УДК 631.412

Н. И. ГОРЕБУНОВ, Д. С. ОРЛОВ

**ПРИРОДА И ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
С МИНЕРАЛАМИ ПОЧВЫ**

Обсуждаются вопросы природы и прочности связи гумуса и его компонентов с минералами, связи молекул органического вещества между собой и с катионами. Природа связи рассматривается с различных позиций: соотношения размеров органических молекул и межслоевых растений в структуре минералов, форм химической связи и электронной структуры молекул. Приведены экспериментальные данные о распределении гумуса между различными категориями ила, различающимися по степени пептизируемости. Уделено внимание влиянию орошения на деструкцию органических веществ.

Вследствие большого влияния органического вещества на физические и химические свойства почвы, на почвенное плодородие и его значение для диагностики почв органическое вещество изучено довольно подробно. В сводных статьях и монографиях [1—3, 8—19] обсуждены вопросы биохимии органического вещества, группового, фракционного и элементного состава гумуса, закономерности образования и распространения гумусовых веществ в зональных почвах, аккумуляция и разложение гумуса в различных условиях.

Несмотря на обширную информацию, далеко не все вопросы решены до конца; вместе с тем перед наукой возникают новые вопросы. Очень мало разработан вопрос о механизмах образования органо-минеральных соединений (ОМС), имеющий важное значение в свете практических задач рационального использования земель при орошении и других мелиоративных воздействиях, а также охраны и рекультивации почв. Его полное решение требует использования современных методов и подходов [8, 12—14] и соответственно участия специалистов разных профилей — биохимиков, физико-химиков, минералогов.

В связи с развитием орошения возникают новые вопросы, в частности об изменении органических веществ, минералов и ОМС под влиянием избыточного увлажнения [4, 6, 15, 16]. Не менее важное значение приобретает изучение скорости накопления и закрепления гумуса в породах при выносе их на поверхность в результате добычи полезных ископаемых. Заслуживает внимания оценка устойчивости органических компонентов ОМС при длительной распашке почв, при складировании гумусового слоя и последующем использовании его для улучшения пород и нарушенных угодий.

В этой статье обсуждаются только некоторые вопросы, касающиеся природы и прочности связи компонентов ОМС, поглощения минералами молекул гумусовых кислот, и на этой основе рассматриваются распределение гумусовых веществ между категориями ила, различающимися по степени пептизируемости и агрегированности и изменение органического вещества под воздействием антропогенных факторов.

Факторы и условия, от которых зависит прочность, связи в ОМС, неоднородны и их можно разделить на 5 групп:

1. Структурно-геометрические условия: межслоевые расстояния в минералах, размеры и форма молекул органических веществ, их конденсатов, микрорельеф поверхности минералов.

2. Природа сил связи: собственно химическая связь (ионная, ковалентная, невалентная «орбитальная», координационная) и межмолекулярная, или вандерваальсова связь, включающая ориентационную, индукционную и дисперсионную. Несколько особое положение занимает водородная связь.

3. Химический состав реагирующих минеральных и органических веществ, особенно состав поверхностей взаимодействующих частиц.

4. Состояние органических и минеральных веществ: степень пептизации, дисперсности, окристаллизованности, старения, состояние геля или золя, гидрофобность и гидрофильность, присутствие и размер защитных пленок.

5. Условия среды: реакция раствора, окислительно-восстановительный потенциал, воздействие орошения, осушения, замораживания, температура, режим влажности, состав растворов.

Перечисленные факторы и условия частично изучены [17]. Образование ОМС изучали в различных планах. В одних работах определяли величину поглощения гумусовых веществ внешней и внутренней поверхностями минералов, в других — природу поглощения с позиции форм химической связи, в третьих — роль ОМС в структурообразовании.

Работами ряда авторов показано, что гуминовые кислоты и фульвокислоты поглощаются практически только экстраламеллярно, т. е. на поверхности минералов. Проникновение их в межслоевые пространства набухающих минералов (монтмориллонит, бейделлит, вермикулит) маловероятно из-за больших размеров молекул гумусовых кислот и незначительной толщины межслоевых пространств [1, 3, 14, 17]. Так методами гельфильтрации, ультрацентрифугирования, светорассеивания [14] показано, что молекулы гуминовой кислоты имеют вытянутую форму, средний диаметр порядка 70 Å при соотношении осей от 1:2 до 1:6 и среднемолекулярные веса порядка нескольких десятков и даже сотен тысяч единиц. В то же время межплоскостное расстояние в сухом монтмориллоните по оси *C* составляет примерно 10 Å при толщине межслоевого пространства около 2,5 Å. В гидратированном на воздухе монтмориллоните межплоскостные расстояния увеличиваются до 14,7 Å, а при насыщении глицерином — до 17,8 Å.

Кроме воды, имеющей размер молекул порядка 2,76 Å, в такие промежутки легко проникают катионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ и такие низкомолекулярные соединения, как этиленгликоль и метиленовая синь. Таким образом, произвольное, неориентированное проникновение гумусовых кислот в межплоскостные пространства исключено. Только при условии плоской молекулы с толщиной порядка 5—8 Å можно допустить вхождение гумусовых кислот в пространства между пакетами. Такая картина не представляется реальной и не подтверждается экспериментом; ранее нам удалось наблюдать только небольшое расширение монтмориллонита при действии фульвокислот в кислой среде [17]. Такое же расширение вызывали аминокислоты и моносахара. Наиболее вероятно, что в межплоскостные промежутки входят только концы боковых цепей гумусовых кислот, образуя достаточно прочные минерало-органические соединения, или гумусовые кислоты подвергаются предварительной частичной деструкции в кислой среде и появляющиеся свободные аминокислоты и моносахара легко поглощаются интерламеллярно. Из этих представлений следует, что гуминовая кислота и продукты ее частичной деструкции могут, естественно, закрывать входы в межслоевые пространства.

Ввиду ограниченных возможностей даже такие высокодисперсные минералы, как монтмориллонит, поглощают адгезионно только около 1% гуминовой кислоты (табл. 1). Более высокие данные, встречающиеся в литературе, следует отнести за счет явлений осаждения гуминовой кислоты или образования нерастворимых гуматов кальция, если опыты проводились с небессоленными образцами монтмориллонита. В то же время в нативных почвах и коллоидах содержание гумуса достигает 5—6 и даже 10—12%, а в более крупных фракциях — 1,5—4%. Возникает воп-

Таблица 1

Поглощение гуминовой кислоты минералами, породами и почвами, %

Объект	Поглощено	
	при максимальном насыщении и отмывании водой	из равновесного раствора при концентрации ГК 132 мг/100 мл
Асканит-Mg	0,82	Не опред.
Асканит-Са	Не опред.	1,90
Гумбрин	»	1,48—2,40
Вермикулит	1,06	0,48
Каолинит	0,19	Не опред.
Каолинит-Са	Не опред.	0,30
Мусковит	0,38	0,20
Биотит	Не опред.	0,32
Хлорит	0,55	Не опред.
Кварц	0	0,1
SiO ₂ аморфная	0	Не опред.
Десмин	0,41	»
Гипс	35,8	»
Кальцит	0,34	0,30
Al (ОН) ₃	0,3—2,2	Не опред.
Fe (ОН) ₃	0,8	»
Покровный суглинок	Не опред.	0,69
Лёссовидный суглинок	»	0,53
Дерново-подзолистая почва		
гор. А ₁	»	0,58
гор. В ₁	»	0,77
то же	0,33	Не опред.
Чернозем, гор. А	Не опред.	0,67
Краснозем	0,58	Не опред.
Песок ожелезненный	0,2—0,3	»

рос, как увязать эти данные с уровнем поглощения гуминовой кислоты минералами? Это, видимо, связано с тем, что удельный вес органических веществ в воде приближается к удельному весу гидратированных глинистых минералов. Поэтому при разделении фракций можно ожидать совместного осаждения органических и минеральных веществ. Отсюда следует, что гумусовые вещества в нативных почвах могут и должны находиться по крайней мере частично в свободном состоянии по отношению к глинистым минералам, и было бы ошибочно предполагать, что гумус в механических фракциях почвы всегда представлен только минерало-органическими соединениями. Неоправданно, следовательно, отождествление ОМС и механических фракций почвы.

В общем виде поглощение гумусовых кислот минералами хорошо описывается уравнением вида:

$$y = ax^b,$$

где y — количество ГК, поглощенной минералом, % к навеске; x — равновесная концентрация ГК в растворе, мг/мл; a и b — константы, зависящие от типа минерала и вида гумусовых веществ. Значения a колеблются от 0,05 до 0,50, b — от 0,30 до 1,00. Уравнение позволяет количественно оценить взаимодействие гумусовых кислот с минеральными компонента-

ми почв и пород, приводящее к увеличению агрегированности почв и повышению устойчивости гумуса, что особенно важно при экстремальных условиях орошения (затопления) почв или складирования гумусового слоя.

Количество адсорбированной гуминовой кислоты и прочность ее связи с минеральной частью почвы при прочих равных условиях зависят от суммарной поверхности минералов и находящихся на поверхности кристаллической решетки обменных катионов. Молекулы гуминовой кислоты занимают, видимо, не всю внешнюю поверхность минерала, а располагаются мозаично на наиболее активных местах. Это доказывается тем, что если минерал (как и естественная почва) насыщен гуминовой кислотой, то она не мешает проникновению в интерламеллярные положения глицерина и катионов.

Какова же природа связи гумусовых веществ с минералами, а также связей молекул и агрегатов гумусовых веществ между собой и с катионами? Можно полагать, что в реальных, природных почвах в образовании ОМС участвуют многие виды связей. Однако их экспериментальную разграничение до сего дня остается чрезвычайно сложным. Значительную роль играет, несомненно, собственно химическая связь, которую подразделяют на валентную (ионную и ковалентную), невалентную «орбитальную» и координационную. Чаще других рассматривается роль валентных и координационных связей.

Среди названных форм ионной связи принадлежит значительное место; это связь, несомненно, существует между анионной частью гумусовых кислот и катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, как это имеет место в гуматах натрия, кальция, магния. Эта связь широко распространена, известны ее энергия и радиус действия; она аналогична связи между катионами и анионами в простых слоях. В зависимости от вида катиона образующиеся гуматы обладают разными свойствами, в частности имеют в присутствии воды разный электрокинетический потенциал, по-разному пептизируются. В натриевых солонцах, например, присутствуют гуматы натрия, которые легко пептизируются, легко передвигаются и не способствуют образованию почвенной структуры. В черноземах, наоборот, преобладают гуматы кальция и магния, способствующие формированию структурных агрегатов.

Ковалентная связь также распространена очень широко и характерна для построения основного скелета молекул специфических и неспецифических гумусовых веществ и многих минеральных компонентов. Ее особенность состоит в том, что в простейшем случае соединяющиеся атомы предоставляют по одному неспаренному электрону и в результате формируется двухэлектронная связь. Взаимодействующие атомы имеют при этом общую электронную оболочку, в предельном случае связь неполярна и локализована по отношению к паре взаимодействующих атомов. Полное смещение электронного облака к одному из атомов обуславливает появление обобщенной выше полярной ионной связи. Невалентным «орбитальным» связям, для которых в отличие от ковалентных связей характерна делокализация электронов вдоль всей молекулы или значительной ее части, также принадлежит немалая роль в химии почв; в частности, ее значение возрастает при увеличении числа двойных сопряженных связей (и увеличении длины сопряжения) в ходе гумификации.

Координационная связь, которую можно рассматривать как частный случай невалентной связи, часто считается одной из главных при органо-минеральных взаимодействиях в почве. Для нее характерно наличие центрального атома и координированных вокруг него лигандов, причем делокализация связей имеет уже объемный характер в отличие от сопряженных линейных систем. В классическом понимании координационная связь соответствует донорно-акцепторной связи за счет электронной пары одного из атомов. Такие связи, как следует из ряда эксперимен-

тальных работ [8], возникают при взаимодействии ионов железа и алюминия с гумусовыми веществами почвы.

Водородная связь по своему характеру ближе к межмолекулярным взаимодействиям, но она образуется и между атомами одной и той же молекулы. Водородная связь может существовать как между молекулами органических веществ, так и между органическими и минеральными соединениями. Природа этой связи обычно удовлетворительно объясняется электростатическим взаимодействием. Считается, что атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом, не имеет симметричной электронной оболочки. Пара электронов оттягивается в сторону электроотрицательного атома, а противоположная сторона атома водорода (по линии продолжения связи) становится сильно положительной.

Отсюда возникает возможность взаимодействия этого атома водорода с другим электроотрицательным атомом. Поэтому водородная связь возникает преимущественно с участием атомов O, N, F, S. В почвенных условиях такая связь образуется между группами $-\text{COOH}$ и $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ и $-\text{OH}$; $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$; $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ и т. п. Она, несомненно, существует, и это показано методами инфракрасной спектроскопии по смещению полосы валентных колебаний гидроксильных групп, между молекулами гумусовых кислот, находящихся в твердом состоянии. Большую роль эта связь должна играть и при возникновении минерало-органических соединений за счет гидроксильных групп и кислородных атомов на сколах минералов.

Есть основания полагать, что в почвах первый слой адсорбированных на минералах органических молекул удерживается ионными, ковалентными или водородными связями, а следующие слои — водородными связями и межмолекулярными силами.

Межмолекулярное взаимодействие, или связь силами Ван-дер-Ваальса раньше объясняли только взаимным притяжением молекул, у которых положительно и отрицательно заряженные части взаимно смещены и образуют жесткие или лабильные диполи. Исследования Ф. Лондона и других ученых показали, что эта связь гораздо сложнее и включает несколько явлений. В настоящее время при образовании межмолекулярных связей различают действие электростатических, индукционных и дисперсионных сил.

Связь за счет электростатических сил (поляризационная) возникает между постоянными диполями (мультиполями), и ее параметры определяются законом Кулона. Индукционная связь возникает между дипольной (мультипольной) и нейтральной молекулой, когда в последней происходит смещение зарядов под влиянием постоянного диполя (мультиполя).

Особый интерес вызывает дисперсионная связь (или лондоновское взаимодействие), возникающая в результате статистических флуктуаций распределения электронов в молекуле. При движении электронов в молекуле в каждый конкретный момент времени положительные и отрицательные заряды распределены неравномерно. Иными словами, возникает диполь, хотя в среднем для электрически симметричной молекулы он равен нулю. Тем не менее этот мгновенный диполь индуцирует диполь в другой молекуле и взаимодействие между мгновенными диполями двух молекул вызывает их притяжение. Такое взаимодействие называют дисперсионным. Особенность дисперсионной связи состоит, во-первых, в универсальности, так как она действует между любыми молекулами, во-вторых, она действует на далеком расстоянии до 200 Å, т. е. значительно больше, чем при других формах связи.

Обзор форм связи показывает, что с позиций квантовой химии природа связи органического вещества с минералами и другими органическими соединениями должна быть разнообразной, но практические границы между различными видами связи в почвах найти трудно, тем более что

формы связи зависят от многих причин и условий. Принимая во внимание, что все известные виды связи могут участвовать в образовании ОМС, неверно было бы в то же время утверждать, что роль и значение каждого из видов связи в различных почвах остаются постоянными. Преобладание того или иного вида связи зависит от типа гумуса, состава катионов (по характеру взаимодействия с гумусом в одну группу можно объединить катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, в другую — алюминий и железо), реакции среды, минералогического состава и истории развития почвы.

Сочетание видов связи и прочность образующихся соединений обуславливают многие важнейшие свойства и признаки почв, в том числе их структуру, подвижность минеральных компонентов, микроагрегатный состав.

К числу важнейших свойств, зависящих от вида и прочности связей, относится пептизируемость почвенных компонентов. Ниже мы подробнее рассмотрим пептизируемость почвенного ила как одно из проявлений разнокачественности связей в ОМС почвы.

По степени пептизируемости и прочности связи ила в почвенных агрегатах его можно разделить на 3 категории: воднопептизируемый (ил *A*), агрегированный (ил *B*), прочносвязанный (ил *B1*). После выделения всех категорий ила остаток мы обозначаем через *B*. Воднопептизируемый ил выделяется после взбалтывания навески почвы, просеянной через сито с отверстиями 1 мм, с водой при широком отношении почва: вода. Это делается в пробирках диаметром 4 см и высотой 22 см. Навеска почвы зависит от механического состава объектов и колеблется от 5 до 20 г. После 10-кратного взбалтывания суспензию оставляют на 10 час., а затем верхний слой суспензии до глубины 10 см сливают в двухлитровый сосуд. При таких условиях с суспензией отделяется фракция < 2 мк. Взмучивание образца с водой и последующее сливание суспензии проводится до ее просветления от 5 до 10 раз и только в содовых солонцах эту операцию приходится повторять более 10 раз. Собранный в приемник ил *A* коагулируют несколькими каплями HCl. Избыток раствора удаляют, ил высушивают, взвешивают и вычисляют его количество в процентах.

В категорию *A* попадают наиболее высокодисперсные и гидрофильные минеральные, органо-минеральные и органические частицы размером < 2 мк. Сюда же попадают легкорастворимые хелатные соединения гумуса с железом и алюминием, низкомолекулярные органические кислоты и их растворимые соли. Соотношение этих компонентов в почвах зависит от механического и минералогического состава ила, количества и природы органического вещества, состава поглощенных оснований, реакции почвы, окислительно-восстановительных и других условий. В то же время способность перечисленных компонентов к пептизации определяется видами и прочностью их связи с остальной частью почвы. Под действием воды при взбалтывании пептизируются преимущественно свободные высокодисперсные набухающие частицы, компоненты с ионными связями, диссоциация которых приводит к появлению стабилизирующей частицы заряда, и компоненты, удерживаемые на поверхности агрегатов за счет индукционных и дисперсионных сил.

От количества и качества воднопептизируемого ила зависят его передвижение по профилю, образование твердой корки при высыхании, липкость, связность, порозность, количество связанной воды. По содержанию воднопептизируемого ила можно сравнивать между собой почвы и генетические горизонты. Методика выделения этой категории ила в какой-то мере имитирует условия при орошении почв или при выпадении дождя. Таким образом, характер связи в ОМС может объяснить благоприятные и неблагоприятные физические свойства почв, особенно подвергающихся орошению и другим агротехническим воздействиям.

Чтобы выделить ил *Б*, оставшуюся после выделения ила *А* навеску переносят в фарфоровую чашку, слегка подсушивают и разминают во влажном состоянии, разрушая структурные агрегаты. Для ускорения разрушения агрегатов в полужидкую пасту добавляют 5 капель 10%-ного аммиака. Размятый образец помещают в ту же пробирку, взбалтывают с водой и отмучивают агрегированный ил *Б* также до просветления суспензии. Как следует из названия, этот ил характеризует в известной степени оструктуренность почв. В эту категорию ила попадают набухающие и ненабухающие минералы, гуматы двух- и трехвалентных катионов, денатурированные под влиянием высушивания, замораживания и старения, органические вещества и ОМС. Сюда же попадают частицы, связанные в агрегаты застаревшими и окристаллизованными пленками несиликатных полуторных окислов.

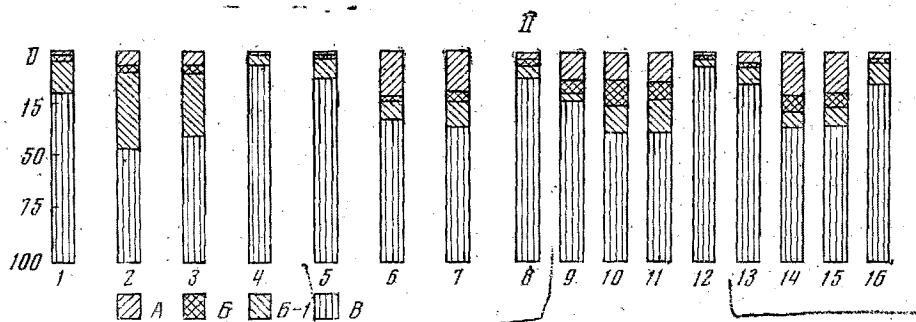
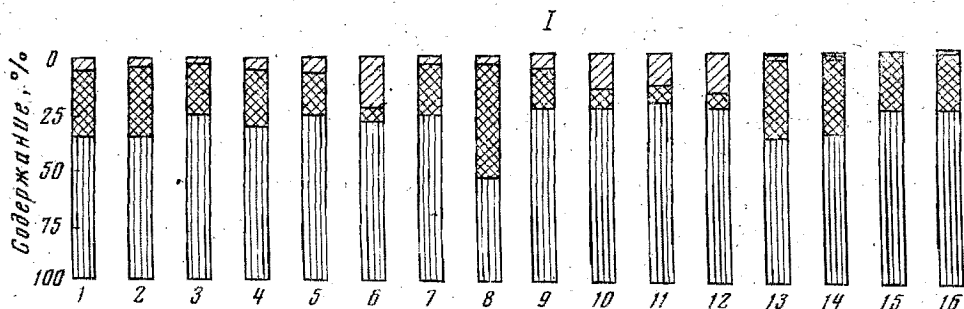
Частицы ила *Б* могут быть связаны с остающейся частью почвы и между собой водородными связями, затем межмолекулярными силами, преимущественно электростатического характера, и наконец ионными связями, нарушаемыми действием ионов аммония, избытком отрицательных зарядов за счет групп $\text{ОН}'$, а также гидролизом этих связей при интенсивном механическом воздействии на образец. При слабощелочной реакции нельзя исключить и частичный гидролиз наиболее лабильных ковалентных связей кислородсодержащих атомных групп.

После отмучивания илов *А* и *Б* из навески выделяют прочносвязанный ил *Б1*. Этот ил переходит в суспензию после воздействия на почву реактивом Джексона. Этот реактив состоит из 3 компонентов — лимоннокислого натрия, бикарбоната натрия и гидросульфита натрия. Первый компонент переводит в раствор окристаллизованные полуторные окислы, второй вызывает увеличение электрокинетического потенциала, пептизацию почв и гидролиз ряда органических веществ, третий восстанавливает нерастворимые окисные соединения железа, переводя их в растворимую двухвалентную форму. Обработка реактивом проводится следующим образом. После выделения илов *А* и *Б* навеску переносят в колбу, добавляют 40 мл 0,5 М раствора цитрата натрия и 5 мл 1л бикарбоната натрия. Смесь нагревают на бане до 80° и к ней добавляют 0,5 г гидросульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Смесь размешивают и ставят на кипящую баню на 15 мин. За это время растворяются несиликатные и частично силикатные полуторные окислы. Чтобы растворимую часть отделить от осадка, добавляют воду и после центрифугирования сливают жидкость над осадком, повторяя операцию 3—4 раза. Затем осадок переносят в пробирку, взбалтывают с водой и отмучивают прочносвязанный ил *Б1* тем же способом, каким отмучивали илы *А* и *Б*. Все потери в работе относят на остаток *В*.

Очевидно, что ил *Б1* удерживается в почве наиболее прочными связями. Исходя из характера воздействия на почву при его выделении здесь можно допустить преобладающее влияние ковалентных и невалентных координационных связей, которые могут нарушаться при одновременном воздействии щелочной среды, сильного комплексообразователя и восстановителя. Другие виды связи здесь не исключены, но они, очевидно, имеют подчиненное значение.

Результаты разделения илов по характеру и прочности связи удобно представить в графической форме (рисунок). Такое изображение наглядно и ассоциируется с характером распределения ила и остатка в почве. Кроме описанной методики мы применяли вариант с разрушением органического вещества 30%-ной H_2O_2 , когда наиболее активно разрушаются валентные и невалентные «орбитальные» связи органических компонентов ОМС.

При сравнении почв по содержанию илов выделенных категорий выявляются большие различия. Особенно наглядно это видно при анализе солонцов. В так называемых магниевых солонцах воднопептизируемого



Содержание илов разных категорий в некоторых почвах

I — почвы различных зон: 1 — солонец, Приволжская гряда, 0—10 см; 2 — то же, 30—35 см; 3 — солонец, орошаемый 10 лет, 0—10 см; 4 — то же, 10—20 см; 5 — солонец луговой, 2—11 см; 6 — то же, 11—12 см; 7 — солонец малонатриевый, 0—13 см; 8 — то же, 13—20 см; 9 — солонец содовый, Бараба, 0—4 см; 10 — то же, 27—37 см; 11 — солонец содовый, Армения, 0—3 см; 12 — то же, 30—32 см; 13 — чернозем (смолица), 10—20 см; 14 — то же, 50—60 см; 15 — лугово-черноземная почва, 0—20 см; 16 — то же, 20—40 см

II — много- и малонатриевые солонцы: 1 — солонец малонатриевый (16% от емкости), гор. А, 2—12 см; 2 — В₁, 14—22 см; 3 — В₂, 23—31 см; 4 — С, 110—120 см; 5 — солонец многонатриевый (30% от емкости), гор. А, 0—12 см; 6 — В₁, 12—29 см; 7 — В₂, 20—28 см; 8 — С, 110—120 см; 9 — солонец малонатриевый после удаления гумуса, гор. А, 2—12 см; 10 — В₁, 14—22 см; 11 — В₂, 23—31 см; 12 — С, 110—120 см; 13 — солонец многонатриевый после удаления гумуса, гор. А, 0—12 см; 14 — В₁, 12—19 см; 15 — В₂, 20—28 см; 6 — С, 110—120 см А — воднопептизируемый ил; Б — агрегированный (I) и после удаления гумуса (II); Б₁ — после обработки почвы по Джексоу, Б — остаток

ила много меньше, чем в натриевых, а в последних много меньше, чем в содовых. Следовательно, решающую роль в пептизируемости солонцов играет поглощенный натрий и сильнощелочная реакция. Однако различия в содержании поглощенного натрия не всегда заметно сказываются на пептизации, так как различные порции ионов натрия неодинаково прочно связаны твердыми фазами почв: натрий минералов отдиссоциирует, как правило, меньше, чем натрий гумусовых веществ. Специальные опыты показали, что в гор. А мощного чернозема, предварительно на 11% насыщенного натрием, степень от диссоциации последнего составляла 10—32%, тогда как в гор. В серой лесной почвы она не превышала 5—8%. Пептизация зависит также от органического вещества и несиликатных полуторных окислов, поэтому в черноземах и красноземах воднопептизируемого ила мало.

Минералогический состав илов А и Б может быть различен. Это вызвано разным характером связей в ОМС. Монтмориллонит, если он не связан с гумусом, попадает в ил А, а связанный с гумусом — в ил Б. На этой основе можно понять причины специфического распределения минералов по профилю. Большого передвижения в профиле механических элементов следует ожидать в том случае, если много ила А и мало Б, а также в почвах легкого механического состава. Количество ила А уменьшается в гипсованных солонцах по сравнению с негипсованными. Орошение, особенно длительное, обычно вызывает повышение количества ила А, такой же эффект наблюдается при оглеении. Высушивание и замораживание, наоборот, снижают содержание ила А.

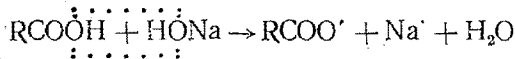
Приведенные примеры убедительно говорят в пользу изложенного подхода к изучению почвенного ила. Он не заменяет определения общего содержания ила при механическом анализе, но существенно дополняет этот традиционный прием изучения почв. Некоторые типичные примеры результатов анализа солонцов приведены в табл. 2. Оказалось, что абсолютные количества илов и их соотношения неодинаковы, и не исключено, что после проведения массовых анализов выявится возможность по этим признакам разделить почвы и горизонты на группы. Существен-

Таблица 2

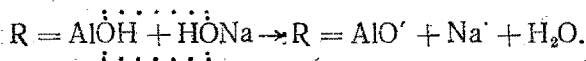
Содержание гумуса в илах А и Б

Почва. Пункт	Горизонт и глубина, см	Содержание илов, %		Гумус в илах			
				% к илу		мг/100 г почвы	
		А	Б	А	Б	А	Б
Солонец (неорошаемый). Приволжская гряда	А 0—10	5,6	29,1	6,50	1,14	360	330
	В ₁ 30—35	3,4	31,7	1,53	0,76	50	240
Солонец (орошается 10 лет) Там же	А 0—10	2,8	21,7	2,94	1,43	80	310
	В ₁ 10—20	5,6	25,0	1,64	1,43	90	350
Солонец луговой. г. Кипель	А 2—11	6,9	18,5	6,99	7,29	480	1350
	В ₁ 11—22	22,8	5,3	3,99	5,05	910	270
Солонец малонатриевый. Куйбышевская обл.	А 0—13	3,0	22,5	5,05	4,09	150	920
	В ₁ 13—20	3,9	50,0	3,49	2,74	140	1370
Солонец содовый. Зап. Сибирь	А 0—4	8,5	17,6	8,47	5,79	710	1010
	В ₁ 27—37	18,7	8,5	5,69	4,09	1060	340
Солонец содовый. Армения	А 0—3	15,9	7,5	1,15	2,15	180	160
	В ₁ 30—52	20,9	6,5	1,09	2,19	220	140
Чернозем (смолища). Болгария	А 10—20	3,5	37,0	3,55	2,79	120	1030
	В ₁ 50—60	4,4	35,5	2,99	2,79	130	970

но, что почти во всех почвах количество воднопептизируемого ила меньше, чем агрегированного. Следовательно, ил и коллоиды почв в основном скоагулированы необратимо и удерживаются связями более прочными, чем обычные адсорбционные силы. Исключение составляют содовые солонцы, где воднопептизируемый ил преобладает над агрегированным. Главным фактором пептизации здесь являются гидроксильные ионы, повышенная концентрация которых вызывает резкое увеличение электрокинетического потенциала. Вероятный механизм повышения заряда состоит в соединении иона OH' с водородом, который всегда присутствует в органических и минеральных коллоидах. Схему увеличения заряда можно представить в следующем виде:



или



Не исключен и другой механизм, например, изменение форм соединений алюминия и железа. С позиций форм связи существенно, что содержание гумуса в илах и его распределение между илом А и Б неодинаково и зависит от особенностей почвы. В содовом солонце (Бараба) в гор. А гумус попадает преимущественно в ил Б, а в гор. В₁ — наоборот. Аналогичная закономерность наблюдается в луговом солонце. В черноземе (смолища) гумус сосредоточен в иле Б. В большинстве образцов наблюдается тенденция к сосредоточению гумуса в иле Б, который, очевидно, и обуславливает агрегированность почвы. Вместе с тем необходимо подчеркнуть и самостоятельную роль полоторных окислов как структурооб-

разователей. Например, из данных табл. 3 следует, что количество воднопептизируемого и агрегированного илов в большей мере зависит от R_2O_3 , чем от гумуса.

Существенное значение вопрос о природе связей в ОМС имеет и в связи с развитием работ по орошаемому земледелию. Интенсивное развитие орошения в нашей стране обязывает изучить изменения, которые происходят в почве и ее компонентах при орошении.

В настоящее время установлено, что уже при кратковременном применении орошения увеличивается содержание воднопептизируемого ила,

Таблица 3

Влияние гумуса и полуторных окислов на содержание илов А, Б и остатка В в южном черноземе, %

Почва	Ил А	Ил Б	Остаток В
Чернозем южный, 0—20 см	2,8	5,2	92,0
То же, без гумуса	4,0	6,5	89,5
То же, без R_2O_3 (по Джексоу)	26,7	0,6	72,7
То же, без гумуса и R_2O_3 (по Джексоу)	29,0	0,5	70,5
То же, без R_2O_3 (по Тамму)	18,0	7,5	74,5
То же, без гумуса и R_2O_3 (по Тамму)	22,0	1,0	77,0

появляется твердая корка при высушивании, уменьшается скважность. При длительном орошении происходит передвижение воднопептизируемого ила и присутствующих в нем набухающих глинистых минералов [6], одновременно изменяется органическое вещество. Например, в южных и предкавказских черноземах наблюдалось уменьшение доли гуминовых кислот, связанных с кальцием, повышение подвижности гумуса в результате снижения содержания гумусовых кислот как свободных, так и связанных предположительно с полуторными окислами и глинистыми минералами. Содержание углеводов может снизиться в 1,5—2 раза, уменьшается окислительно-восстановительный потенциал [15, 16]. Однако в целом выводы по влиянию орошения на состав гумуса и характер его связи с минеральной частью почвы остаются пока неоднозначными, что, несомненно, связано с характером изученных орошаемых почв, оросительных вод, использования земель и культуры земледелия. При орошении жесткими водами можно ожидать резкое снижение подвижности гумуса и общее обогащение почвы органическими веществами. Снижение подвижности может вызвать и ионное железо. Противоположный эффект можно ожидать при орошении водами с преобладанием катионов натрия. Такие наблюдения позволяют думать, что при орошении изменения ОМС должны быть связаны прежде всего с нарушением (изменением) ионных и координационных связей.

Органо-минеральные соединения должны приниматься во внимание и при решении вопросов охраны и рекультивации почв. В связи с рекультивацией нарушенных промышленностью земель уже сейчас возникли две задачи: а) определить скорость накопления гумуса и его закрепления в форме ОМС при освоении пород под сельскохозяйственные культуры и б) изучить изменение гумусового слоя почвы при складировании его в бурты. Первая задача была решена путем определения гумуса в старых отвалах, насыпях и выемках при железных и шоссейных дорогах и на древних крепостных валах. Время пребывания этих пород на дневной поверхности было известно. Установлено, что в слое 0—10 см накапливается в год около 0,005—0,01% гумуса (табл. 4). С глубиной содержание его резко уменьшается. В первые годы естественного зарастания отвалов накопление гумуса идет интенсивно, затем процесс затухает. Путем посева трав аккумуляцию органического вещества можно ускорить в

2—3 раза. Разумеется, в разных зонах и на разных породах этот процесс должен иметь разную скорость. Разложение гумуса также идет медленно. Определение гумуса в пахотном слое южного чернозема и в захороненном 2300 лет назад на глубине 7 м слое показало, что за этот период было потеряно около 1% гумуса. Одновременно несколько увеличилась степень пептизации почв. Одна из причин длительной сохранности гумуса может быть связана с образованием устойчивых ОМС. Эти наблюдения показывают, что гумусовый слой можно сохранять в буртах долгие годы, а затем использовать для рекультивации пород путем нанесения и

Таблица 4

Скорость накопления гумуса в слое 0—10 см

Объект	Возраст	Гумус, %
Южный чернозем, Никополь	Современный	2,12
То же, могильник, глубина 7 м	2300 лет	0,81
Почва с Дмитровского супесчаного вала, Московская обл.	400 лет	2,72
	склон	3,33
нижняя часть склона	400 лет	3,63
Порода отвала, лёсс, Донецкая обл.	25 лет	1,2
Порода отвала, Московская обл.	110 лет	5,0
Глина монтмориллонитовая, Брянская обл.	Юра	2,7
То же, Московская обл.	Юра	3,7

последующей запашки, а также для улучшения малопродуктивных земель, если это экономически целесообразно.

Групповой состав гумуса пород карьеров и терриконов своеобразен и не позволяет полностью отождествлять почвенный гумус и органическое вещество таких образований. В частности, во многих случаях (табл. 5) очень велико содержание фракции 3 гуминовых кислот, очень

Таблица 5

Состав органического вещества некоторых пород

Объект	Собщ	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты						Сгк:Сфк
		1	2	3	сумма	1а	1	2	3	4	сумма	
Глина, юра, Московская обл.	2,22	1,1	10,1	17,4	28,6	2,4	2,8	2,6	7,5	—	15,3	1,9
Глина, юра, Курская магнитная аномалия	4,10	0,9	1,0	2,6	4,5	0,7		Нет			0,7	6,4
Глина, юра, Брянская обл.	1,66	1,2	Нет	24,1	25,3	0,2	Нет	18,4	Нет		18,6	1,4
Аргиллит, Западный Донбасс	7,36	0,5	1,3	2,1	3,9	0,4		Нет			0,4	9,7
Почва из вала при железной дороге, Московская обл.	5,33	9,1	4,7	4,1	17,9	2,8	14,5	6,4	1,8	12,3	37,8	0,5
Гумус почвы могильника, Никополь	0,47	3,0	72,5	17,8	93,3	3,2	11,4	Нет		1,9	16,5	5,7

велик негидролизующий остаток и значительно выше, чем это свойственно почвам, отношение Сгк : Сфк. И хотя в этом направлении нужны дополнительные исследования, но уже сейчас можно предполагать очень высокую прочность связи между органическими и минеральными компонентами ОМС. Органическое вещество терриконов отличается большой подвижностью, ненасыщенностью, сильно пептизируется в воде. Такие

качества не могут способствовать улучшению свойств рекультивируемых земель и не позволяют распространять на органическое вещество пород общие приемы оценки качества и прочности ОМС.

Литература

1. *Александрова Л. Н.* Перегнойные вещества и процессы их взаимодействия с минеральной частью почвы. Автореф. дис. Л., 1953.
2. *Горбунов Н. И.* Перспективы изучения физико-химических свойств почв, почвенных коллоидов и минералов. Почвоведение, 1973, № 1.
3. *Горбунов Н. И.* Минералогия и коллоидная химия почв. «Наука», 1974.
4. *Горбунов Н. И.* Актуальные вопросы физической химии и минералогии солонцовых почв в связи с их мелиорацией. Почвоведение, 1976, № 8.
5. *Горбунов Н. И., Зарубина Т. Г.* Теоретические и практические вопросы рекультивации земель, нарушенных промышленностью. В сб.: Освоение нарушенных земель. «Наука», 1976.
6. *Горбунов Н. И., Бондарев А. Г., Рыбина В. В., Туник Б. М.* Минералогический состав и физико-химические свойства солонцов Волгоградского Заволжья. Почвоведение, 1975, № 5.
7. *Горбунов Н. И., Зарубина Т. Г., Запезалова И. С., Туник Б. М.* Рекультивация земель как часть проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. Почвоведение, 1976, № 1.
8. Гумусовые вещества почвы. Зап. Ленинградск. СХИ, т. 142. Л.—Пушкин, 1970.
9. *Кауричев И. С., Кулаков Е. В., Ноздрюнова Е. М.* О природе комплексных железисто-органических соединений в почве. Докл. сов. почвов. к VII Междунар. конгр. в США. Изд. АН СССР, 1958.
10. *Кононова М. М.* Органическое вещество почв. Изд. АН СССР, 1963.
11. *Лактионов Н. И.* Закономерности трансформации органических коллоидов в черноземах при их сельскохозяйственном использовании. Автореф. дис. Киев, 1974.
12. Методы изучения минералогического состава и органического вещества почв. Ашхабад, 1975.
13. Органическое вещество целинных и освоенных почв. «Наука», 1974.
14. *Орлов Д. С.* Гумусовые кислоты почв. Изд. МГУ, 1974.
15. *Орлов Д. С., Аниканова Е. М., Маркин В. А.* Особенности органического вещества орошаемых почв. В печати.
16. *Орлов Д. С., Аниканова Е. М., Садовникова Л. К.* Влияние орошения на содержание гумусовых веществ и углеводов в южных и предкавказских черноземах. Агрохимия, 1975, № 12.
17. *Орлов Д. С., Пивоварова И. А., Горбунов Н. И.* Взаимодействие гумусовых веществ с минералами и природа их связи. Агрохимия, 1973, № 9.
18. *Пономарева В. В.* Теория подзолообразовательного процесса. «Наука», 1964.
19. *Хан Д. В.* Органо-минеральные соединения и структура почвы. «Наука», 1969.

Почвенный институт им. В. В. Докучаева
Факультет почвоведения
МГУ

Дата поступления
8.X.1976 г.

N. I. GORBUNOV, D. S. ORLOV

NATURE AND STRENGTH OF THE BONDING OF ORGANIC SUBSTANCES WITH SOIL MINERALS

Problems concerning the nature and strength of the bonding of humus and its components with minerals and the bonding between molecules of humus substances, and humus acids with cations are discussed. The effect of organic molecules' size and their correlation with interlayerings in expanding minerals, the kinds of chemical bonding and intermolecular actions on the bonding of organic and mineral soil constituents are also considered.