

УДК 631.417.2:631.445.53

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ  
СОЛОНЦОВОГО КОМПЛЕКСА**

**И. Г. ПРАВДОЛЮБОВ, В. А. ЧЕРНИКОВ, В. Г. ВИТЯЗЕВ,  
Б. И. МАСЛЕННИКОВ**

**(Кафедра физической и коллоидной химии)**

О коллоидно-химических свойствах гуминовых кислот почв солонцового комплекса, различающихся по содержанию обменно-поглощенного натрия, судили по их набуханию, общей и внешней удельной поверхности и электрокинетическому потенциалу. Максимальные значения набухания, электрокинетического потенциала и удельной поверхности гуминовых кислот верхнего горизонта характерны для светло-каштановой почвы. Наибольшие значения набухания и электрокинетического потенциала гуминовых кислот иллювиальных горизонтов свойственны солонцам и прежде всего многонариевым.

Для растворов гумусовых веществ характерны многие свойства, присущие коллоидным системам: четко выраженный конус Тиндаля, наличие сравнительно высокомолекулярных фракций, не диффундирую-

щих через полупроницаемую мембрану, коагуляция при добавлении электролитов, проявление отрицательного заряда при электрофорезе, способность активно участвовать в обменном поглощении катионов из растворов электролитов и адсорбироваться на твердых поверхностях в малых количествах [1, 14, 15, 17, 20]. Коллоидно-химические свойства этих соединений во многом определяются особенностями химического строения их макромолекул. Гидрофильные свойства гуминовых кислот зависят от соотношения конденсированных ароматических систем углевода, придающего гидрофобность веществу, и количества боковых цепей, несущих гидрофильные группы. Водорастворимые фракции гумусовых веществ при относительно малом содержании твердой фазы (5—12 %) отличаются хорошо выраженными упруго-пластично-вязкими свойствами и тиксотропией, а водорастворимые гуматы натрия являются эффективными стабилизаторами многих дисперсных систем [10, 14, 15].

Представляет интерес выяснить роль гуминовых кислот как специфических структурообразователей и пептизаторов в почвах солонцового комплекса.

Нами исследовались коллоидно-химические свойства гуминовых кислот, выделенных из трех почв солонцового комплекса Волгоградской области (Дубовский район, совхоз «Котлубань» — опорный пункт Почвенного института им. В. В. Докучаева), характеристика которых приведена в работе [7]. В горизонте  $V_1$  светло-каштаново-несолонцеватой почвы содержание обменного натрия составляло 2 % к сумме поглощенных катионов, солонца малонатриевого — 16 и солонца многонатриевого — 30 %. Образцы почв отбирали из базовых разрезов по всем трем стенкам и генетическим горизонтам  $A_1$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_c$  с учетом вариабельности морфологических признаков путем множественного усреднения, что позволяет устранить пространственную изменчивость свойств солонцов, обусловленных горизонтальной анизотропностью [18, 23].

Препараты гумусовых кислот выделяли общепринятым методом из представительного образца массой 4 кг при предельной, исчерпывающей экстракции. Разделение гумусовых веществ на гуминовые кислоты и фульвокислоты проводили по общепринятой методике. Гуминовые кислоты очищали методом диализа и электродиализа. Набухание кислот определяли на приборе А. В. Васильева [10], общую и внешнюю удельную поверхность — по изотермам десорбции паров воды с применением уравнения полимолекулярной адсорбции БЭТ [4], электрокинетический потенциал — методом микроскопического электрофореза в переменном электрическом поле [5]. Все определения проводили в 3-кратной повторности.

Физико-химические свойства исследуемых препаратов гуминовых кислот описаны в работе [3].

Набухание гуминовых кислот. Набухание почв зависит от содержания гидрофильных коллоидов, в состав которых входят органическое вещество, некоторые глинистые минералы и гидраты полуторных окислов [2, 8, 13, 19]. Метод набухания используется для исследования гидрофильных свойств собственно гумусовых кислот [8, 10, 22].

И. В. Тюриным [21] отмечено, что объем гуминовых кислот может значительно увеличиваться при их увлажнении и сильно уменьшаться при высыхании. Так, по отношению к объему гуминовых кислот в сухом состоянии увеличение объема при увлажнении достигает 50—80 %, тогда как для каолинита — 36,6 %. Хорошо выраженные гидрофильные свойства гуминовых кислот объясняются химической природой их как адсорбента и наличием на поверхности гидрофильных полярных групп.

Таким образом, набухание гуминовых кислот зависит от природы органического вещества, степени его дисперсности и других показателей, обусловленных генетическими особенностями изучаемых почв.

У гуминовых кислот почв солонцового комплекса Волгоградской области способность к набуханию различная (таблица). Следует отметить, что полученные нами препараты гуминовых кислот имеют доволь-

**Коллоидно-химические свойства гуминовых кислот**

Горизонт	Зольность, %	Набухание (Q <sub>макс</sub> )	Время набухания, сут	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г			Дзета-потенциал, мВ	Константа гидрофильности (А)
				общая	внешняя	внешняя, % к общей		
Светло-каштановая почва								
A	1,6	392	17	318	202	63,5	60,6	1,23
B <sub>1</sub>	3,1	276	10	310	191	61,6	56,3	0,89
B <sub>2</sub>	4,9	209	2	312	255	81,7	26,9	0,67
B <sub>c</sub>	5,8	189	4	—	—	—	38,7	—
Солонец малонатриевый								
A	2,9	214	3	302	171	56,6	52,1	0,71
B <sub>1</sub>	3,6	312	3	306	237	77,4	55,9	1,02
B <sub>2</sub>	4,1	279	2	312	125	40,1	33,6	0,89
B <sub>c</sub>	4,2	195	5	—	—	—	23,9	—
Солонец многонатриевый								
A	3,7	193	1	297	138	46,5	33,6	0,65
B <sub>1</sub>	10,8	426	25	322	237	73,6	58,0	1,32
B <sub>1</sub>	6,9	256	4	339	102	30,1	26,9	0,76
B <sub>c</sub>	7,1	198	6	—	—	—	43,7	—

но низкое содержание золы, а поскольку гидрофильность минеральных коллоидов относительно всей массы препарата мала, то изменение объема набухания будет определяться в основном количественным и качественным составом органических коллоидов почвы.

Емкость набухания и константы гидрофильности гуминовых кислот максимальны в горизонте B<sub>1</sub> многонатриевого солонца. Значения этих показателей в элювиальных горизонтах солонцов меньше, чем в иллювиальных. Следовательно, гуминовые кислоты иллювиальных горизонтов более гидрофильны, чем гуминовые кислоты надсолонцовых горизонтов, что отмечалось в работе [10].

Наибольшая емкость набухания гуминовых кислот в горизонте А характерна для светло-каштановой почвы, наименьшая — для многонатриевого солонца (таблица). В иллювиальных горизонтах емкость набухания максимальные в солонцах и прежде всего в многонатриевом солонце — 426. Далее вниз по профилю всех исследуемых почв емкость набухания гуминовых кислот снижается. Этот показатель минимальный в горизонте B<sub>c</sub>. Из вышесказанного следует, что в горизонте А наиболее гидрофильны гуминовые кислоты светло-каштановой почвы, а в иллювиальных горизонтах — гуминовые кислоты солонцов.

Необходимо отметить, что растения, выращиваемые на каштановых почвах, легче переносят недостаточную влажность, что положительно сказывается на развитии корневой системы и урожайности. Чем чаще обновляется органическое вещество почв, тем оно гидрофильнее [2]. Об этом свидетельствует максимальное значение набухания в горизонте А светло-каштановой почвы.

С увеличением степени солонцеватости почв гидрофильность гуминовых кислот в горизонте А уменьшается, в иллювиальном горизонте B<sub>1</sub> — резко возрастает, в горизонтах B<sub>2</sub> и B<sub>c</sub> — вновь снижается. При чем гидрофильность гуминовых кислот в иллювиальных горизонтах солонцов выше, чем у соответствующих препаратов гуминовых кислот светло-каштановой почвы. Исследование набухания солонцов и солонцеватых почв показало [13, 19], что в пределах генетического профиля солонцов максимальное набухание наблюдается в иллювиальных горизонтах. Таким образом, солонцовый процесс оказывает существенное влияние на набухающую способность гуминовых кислот солонцов.

Наибольшие значения емкости набухания и время набухания в горизонте А характерны для светло-каштановой почвы, в горизонте B<sub>1</sub> — для многонатриевого солонца, в горизонтах B<sub>2</sub> и B<sub>c</sub> время набухания

наибольшее также у многонатриевого солонца (таблица). Следует подчеркнуть, что продолжительность набухания гуминовых кислот горизонта  $B_c$  несколько больше, чем горизонта  $B_2$ .

Удельная поверхность гуминовых кислот. Одной из важнейших характеристик твердой фазы почв является ее активная поверхность, поскольку все процессы в почве происходят на границе между твердой и жидкой, твердой и газообразной фазами. При увеличении поверхности раздела этих фаз, т. е. удельной поверхности почв, происходят как количественное, так и качественное изменения физических, химических и других явлений [4, 15].

У гуминовых кислот, имеющих более конденсированную центральную часть, удельная поверхность меньше, чем у гуминовых кислот с отчетливо выраженными боковыми цепями [4, 12].

Значения удельной поверхности исследуемых нами препаратов высокие (таблица) и близки к величинам, полученным рядом авторов [4, 10, 12]. В горизонте А общая и внешняя удельная поверхность наибольшая у гуминовых кислот светло-каштановой почвы, в горизонте  $B_1$  — у гуминовых кислот солонцов. По-видимому, диспергирующее действие натрия в солонцовых горизонтах оказывает существенное влияние и на удельную поверхность гуминовых кислот этих горизонтов. В горизонте  $B_2$  общая удельная поверхность наибольшая в многонатриевом солонце, а внешняя — в светло-каштановой почве. Значения внешней удельной поверхности гуминовых кислот составляют от 30 до 82 % к общей. По этому показателю почвы можно расположить следующим образом: горизонт А — светло-каштановая почва > солонец малонатриевый > солонец многонатриевый; горизонт  $B_1$ , — солонец многонатриевый и солонец малонатриевый > светло-каштановая почва; горизонт  $B_2$  — светло-каштановая почва > солонец малонатриевый > солонец многонатриевый. Интересно отметить, что внешняя удельная поверхность и ее процентное содержание к общей в малонатриевом и многонатриевом солонцах практически одинаковы.

Набухаемость коррелирует с внешней удельной поверхностью, следовательно, гидрофильные свойства гуминовых кислот обусловлены в первую очередь их внешней удельной поверхностью, несущей «гидрофильные группировки», на которую солонцовый процесс также оказывает существенное влияние. Последнее подтверждается данными таблицы, из которых видно, что доля внешней удельной поверхности максимальна у гуминовых кислот солонцов в горизонте  $B_1$ , а у светло-каштановой почвы — в горизонте  $B_2$ . В то же время отсутствие связи между набухаемостью и удельной поверхностью в горизонте  $B_2$  показывает, что по общей дисперсности гуминовых кислот нельзя судить об их гидрофильности. Аналогичные данные получены при изучении свойств гуминовых кислот почв солонцового комплекса Северного Казахстана [10].

Исходя из общей удельной поверхности и емкости набухания гуминовых кислот, мы рассчитали константу гидрофильности А по формуле, приведенной в работе [2]. Оказалось, что наиболее гидрофильными являются гуминовые кислоты горизонта А светло-каштановой почвы и горизонта  $B_1$  солонцов.

Электрокинетический потенциал гуминовых кислот. Известно, что гуминовые кислоты являются поликарбоновыми кислотами, кислотные свойства которых зависят от содержания карбоксильных и фенольных групп. Значения дзета-потенциала гуминовых кислот изменяются в зависимости от содержания в них кислых функциональных групп, причем в формировании зарядов ассоциатов участвуют функциональные группы, расположенные не только во внешнем контуре частицы, но и во всем ее объеме [5, 6].

Многочисленные исследования показали [11, 16], что электрокинетический потенциал солонцов значительно выше, чем зональных почв. Высокие значения рН, характерные для солонцов, обуславливают и более высокую степень ионизации кислотных групп органического вещества, а следовательно, и заряда. О влиянии содержания органического

вещества в почве на электрокинетический потенциал свидетельствует тот факт, что при обработке их  $H_2O_2$  (для окисления и удаления гумуса) дзета-потенциал уменьшался на 3—10 мВ [16].

В научной литературе имеется мало сведений о дзета-потенциале гуминовых кислот солонцовых почв. Полученные значения дзета-потенциала для гуминовых кислот торфа, почв и других природных набухающих материалов колеблются от 7,8 до 70 мВ [6].

Дзета-потенциал исследуемых гуминовых кислот для горизонта А наибольший в светло-каштановой почве, горизонта  $B_1$  — в солонце многонариевом, горизонта  $B_2$  — в солонце малонатриевом и для горизонта  $B_c$  — в солонце многонатриевом. Более высокие значения дзета-потенциала в горизонте А светло-каштановой почвы, по-видимому, обусловлены наиболее благоприятными условиями гумусообразования и, как следствие, более высоким содержанием карбоксильных групп, чем в гуминовых кислотах солонцов. По мере перехода к гуминовым кислотам солонца многонатриевого в гуминовых кислотах этого горизонта дзета-потенциал значительно уменьшается.

В иллювиальных горизонтах значения дзета-потенциала гуминовых кислот максимальны в многонатриевом солонце, что хорошо коррелирует со значениями электрокинетического потенциала почв [11, 13, 16]. Таким образом, солонцовый процесс обуславливает более высокий дзета-потенциал не только почв, но и собственно гуминовых кислот.

Известно, что в результате увеличения набухаемости гуминовых кислот возрастает степень диссоциации функциональных групп по всему объему набухающей частицы и, как следствие, увеличивается дзета-потенциал. Наши исследования показали, что значения дзета-потенциала и набухания для гуминовых кислот горизонта А максимальны в светло-каштановой почве, горизонтов  $B_1$  и  $B_c$  — в солонце многонатриевом, горизонта  $B_2$  — в солонце малонатриевом, т. е. отмечается определенная связь между этими показателями (таблица). Следовательно, значения электрокинетического потенциала может быть использовано в качестве показателя природных различий изучаемых гуминовых кислот.

Повышенному значению электрокинетического потенциала гуминовых кислот иллювиальных горизонтов должно соответствовать и большее значение удельной поверхности. Однако нами не установлено закономерной связи между изменением удельной поверхности гуминовых кислот и их электрокинетическим потенциалом, а также набуханием. Отсутствие зависимости между электрокинетическим потенциалом и степенью дисперсности отмечалось в работе [9]. Исключением является препарат гуминовых кислот, выделенный из горизонта А светло-каштановой почвы. В этом случае наблюдается связь между набуханием, электрокинетическим потенциалом и удельной поверхностью, что обусловлено, по-видимому, более высоким содержанием «гидрофильного гумуса» вследствие благоприятных условий гумификации [2].

## Выводы

1. Для горизонта А наиболее гидрофильны гуминовые кислоты светло-каштановой почвы, для иллювиальных горизонтов — гуминовые кислоты солонцов. При увеличении степени солонцеватости почв рассматриваемого комплекса гидрофильность гуминовых кислот горизонта А солонцов снижается, иллювиальных горизонтов — возрастает, причем максимум наблюдается в солонцовом горизонте.

2. Внешняя и общая удельная поверхность гуминовых кислот максимальна в горизонте А светло-каштановой почвы и в горизонте  $B_1$  солонца многонатриевого. В горизонте  $B_2$  общая удельная поверхность наибольшая в солонце многонатриевом, а внешняя — в светло-каштановой почве. Связь между удельной поверхностью гуминовых кислот, их набухаемостью и дзета-потенциалом отсутствует.

3. Электрокинетический потенциал гуминовых кислот наибольший для горизонта А в светло-каштановой почве, горизонта  $B_1$  — в солонце

многонатриевом, горизонта В<sub>2</sub> — в солонце малонатриевом, горизонта В<sub>c</sub> — в солонце многонатриевом. Наблюдается связь между дзета-потенциалом и набуханием препаратов гуминовых кислот, следовательно, оба этих показателя зависят от содержания функциональных групп.

4. Показана принципиальная возможность изучения генетических особенностей почв солонцового комплекса, различающихся по содержанию обменного натрия, путем исследования коллоидно-химических свойств гумусовых кислот.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Гумус как система полимерных соединений. — Тр. юбил. сессии, посвященной 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева. М.; Л.: ЛСХИ, 1949, с. 225—232. — 2. Алешин С. Н., Шевцова Л. К., Черников В. А. К вопросу об изменении органического вещества почвы при длительном применении удобрений. — Агрохимия, 1971, № 6, с. 49—54. — 3. Аммосова Я. М., Правдолюбов И. Г., Черников В. А. Физико-химическая характеристика гуминовых кислот почв солонцового комплекса Волгоградской области. — В кн.: Проблемы диагностики и мелиорации солонцов. Новочеркасск: РГУ, 1980, с. 41—56. — 4. Воронин А. Д., Витязев В. Г. К оценке величины внешней и внутренней удельных поверхностей твердой фазы почв по изотермам десорбции паров воды. — Почвоведение, 1971, № 10, с. 50—60. — 5. Гамаюнов Н. И., Масленников Б. И., Шульман Ю. А. Методика определения дзета-потенциала водных суспензий гуминовых кислот. — Науч. докл. высш. шк. Биологические науки, 1976, № 10, с. 131—135. — 6. Гамаюнов Н. И., Масленников Б. И., Шульман Ю. А. Исследование торфяных гуминовых кислот электрофоретическим методом. — Химия твердого топлива, 1977, № 6, с. 67—73. — 7. Горбунов Н. И., Девятых В. А., Зарубина Т. Г., Юдина Л. П. Физико-химические свойства солонцов южной части Приволжской возвышенности. — Почвоведение, 1977, № 4, с. 35—44. — 8. Горбунов Н. И. О набухании почв и глинистых минералов. — Тр. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 1958, т. 53, с. 64—74. — 9. Жуков И. И., Фридрихсберг Д. А. Электрокинетические характеристики капиллярных систем. Ч. 3 (Электрокинетический потенциал) — Коллоидный журнал, 1950, т. 12, с. 25—31. — 10. Касатиков В. А. Физико-химические свойства гуминовых кислот и органо-минеральных соединений почв солонцового комплекса. — Автореф. канд. дис. М., 1974. — 11. Кипнис В. М. Электрические параметры почв солонцового комплекса и их использование при почвенно-мелиоративной диагностике. — Автореф. канд. дис., М., 1977. — 12. Крыстанов С., Петков И. Удельная поверхность и некоторые свойства гуминовых кислот. — Науч. докл. высш. шк. Биологические науки, 1969, № 5, с. 117—120. — 13. Курбатов А. И. Физико-химические исследования ППК солонцов и теория их химической мелиорации. — Автореф. канд. дис. М., 1965. — 14. Лактионов Н. И. Гумус как природное коллоидное поверхностно-активное вещество. — Харьков: Харьк. СХИ, 1978. — 15. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. — Минск: Наука и техника, 1976. — 16. Окорков В. В., Курбатов А. И. Методика определения электрокинетического потенциала почв методом потенциала протекания. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 3, с. 121—125. — 17. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — 18. Орлов Д. С., Шлевкова Н. М. Трехмерная характеристика физико-химических свойств солонца. — Почвоведение, 1982, № 6, с. 11—19. — 19. Панов Н. П., Гончарова Н. А. К вопросу о факторах, определяющих неблагоприятные свойства малонатриевых солонцов. — В сб.: Мелиорация солонцов. М., 1972, ч. 1, с. 56—66. — 20. Соколовский А. Н. Из области явлений, связанных с коллоидной частью почвы. — Изд. Петровской с.-х. академии, 1919, вып. 1 — 4. — 21. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. — М.: Наука, 1965. — 22. Черников В. А., Касатиков В. А. Исследование набухания препаратов гуминовых кислот некоторых типов почв. — Докл. ТСХА, 1972, вып. 188, с. 23—26. — 23. Шлевкова Е. М., Орлов Д. С. Анизотропность почвы и учет ее в методике полевых исследований. — Вестн. МГУ, Сер. Почвоведение, 1982, № 2, с. 51—54.

*Статья поступила 26 июня 1985 г.*

#### SUMMARY

Colloid-chemical properties of humic acids in solonetzic complex soils differing in the amount of exchanged sodium were determined by their swelling, total and external specific surface and electrokinetic potential. Maximum values of swelling, electrokinetic potential and specific surface of the upper A horizon humic acids are typical for light-chestnut soil. The highest values of swelling and electrokinetic potential of illuvial horizon humic acids are peculiar to solonetz soils, especially to multisodium solonetz soils.