

УДК 631.417.2:631.461.7

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ И МИНЕРАЛОВ ПРИ ИХ КОМПОСТИРОВАНИИ С ДОБАВКАМИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ЖЕЛЕЗА

Н. Ф. ГАНЖАРА, А. Т. М. ФАРИД, Е. З. ТЕППЕР, И. В. КОРЯГИНА

(Кафедра почвоведения)

Глинистые минералы, а также Са и Fe являются одними из основных компонентов органоминеральных соединений. При установлении группового и фракционного составов гумуса определяют содержание фракций гумусовых веществ, связанных с глинистыми минералами, а также с соединениями Са и Fe. По Ф. Дюшофуру [2], минералы типа монтмориллонита, соединения Са и Fe относятся к стабилизаторам, способствующим накоплению гумуса в почвах. Несмотря на большое число работ, посвященных органоминеральным соединениям в почвах, их природа и свойства недостаточно ясны. Подробный обзор литературы по данному вопросу представлен в [1—4]. Большинство исследователей изучали взаимодействие растворов гумусовых кислот с минералами и солями Fe и Са.

В настоящем сообщении излагаются результаты лабораторного эксперимента, в котором изучалось влияние минералогического состава образцов, а также добавок соединений Са и Fe на связывание гумусовых кислот, их трансформацию и устойчивость к микробиологическому и термическому разложению. Гумусовые вещества компостировали в смеси с резко различающимися по свойствам минералами с добавками СаСО₃ и Fe и без них. Использовали отдиализированные препараты гумусовых кислот, зольность гуминовых кислот (ГК) составляла 12,0 %, фульвокислот (ФК) — 8,5 %. Минеральным субстратом служили бентонит, каолинит и кварцевый песок.

Для изучения роли соединений Fe и Са в качестве добавок применяли металлический порошок восстановленного железа и химически чистый СаСО₃.

Эксперимент проводили со следующими смесями: 30 г минерала + + 30 г кварцевого песка для улучшения физических свойств образцов + 5 г препарата гумусовых веществ + 5 г добавок Fe или СаСО₃. В дальнейшем песок в названии вариантов с глинистыми минералами не указывается.

После тщательного перемешивания смесей образцы компостировали при температуре 22—26° и переменной влажности: увлажнение до 80 % ППВ чередовалось с высушиванием до воздушно-сухого состояния.

В исходных образцах, а также через 6 и 11 мес определяли содержание углерода гумуса по Тюрину (повторность 3-кратная), в исходных образцах и после 6 мес компостирования — состав гумуса (повторность 2-кратная) в модификации Понаморевой и Плотниковой (схема Тюрина) и дополнительно содержание ГК и ФК, растворимых в воде; численность и состав микроорганизмов — на крахмало-аммиач-

Фракционный состав гумуса в исходных образцах (% к $C_{\text{общ}}$)

Вариант	Собщ. % к навеске	Фракции ГК			Фракции ФК					СГК СФК	
		C_{H_2O}	1	2	3	C_{H_2O}	1a	1	2		3
1 — каолинит+ГК—Н ⁺	3,1	3	61	—	3	—	10	6	3	3,0	
2 — бентонит+ГК—Н ⁺	3,1	6	52	—	6	—	3	6	3	4,3	
3 — песок+ГК—Н ⁺	3,0	3	53	—	3	—	3	13	3	2,3	
4 — каолинит+ГК+ CaCO ₃	2,9	3	62	—	3	—	7	7	3	3,4	
5 — бентонит+ГК+ +CaCO ₃	2,9	3	48	—	7	—	—	10	3	2,9	
6 — песок+ГК+CaCO ₃	2,8	4	56	—	4	—	4	14	4	2,2	
7 — каолинит+ГК+Fe	2,9	3	62	—	3	—	3	10	3	3,6	
8 — бентонит+ГК+Fe	2,8	7	50	—	—	7	—	18	4	2,0	
9 — песок+ГК+Fe	2,8	7	61	—	—	7	—	14	4	2,7	
10 — каолинит+ФК—Н ⁺	2,7	7	—	4	—	64	43	29	—	11	0,1
11 — бентонит+ФК—Н ⁺	2,7	7	—	4	—	52	30	37	—	11	0,1
12 — песок+ФК—Н ⁺	2,6	8	—	—	—	73	62	19	—	4	0,1
13 — каолинит+ФК+ +CaCO ₃	2,1	5	—	—	—	57	—	67*	—	5	0,1
14 — бентонит+ФК+ +CaCO ₃	2,2	5	—	5	—	64	—	73*	—	9	0,1
15 — песок+ФК+CaCO ₃	2,1	5	—	—	—	71	—	81*	—	10	0,1
16 — каолинит+ФК+Fe	2,1	10	—	—	—	67	33	48	—	10	0,1
17 — бентонит+ФК+Fe	2,2	9	—	—	—	59	36	36	—	5	0,1
18 — песок+ФК+Fe	2,1	10	—	—	—	71	71	10	—	10	0,1

* Сумма фракций 1a, 1 и 2.

ном агаре (КАА), нитритном агаре (НА), подкисленном сусло-агаре (СА) и грибов на среде Чапека-Докса; дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе марки Q=1500 Д.

При установлении фракционного состава гумусовых веществ в вариантах, в которых имелась 1a фракция ФК, растворимая в 0,1 н. H₂SO₄, водорастворимые ФК не учитывались.

Для образцов исходного срока с добавками металлического железа вводили поправку на восстановленное железо, которое окислялось хромовой смесью, что приводило к завышению данных о содержании углерода гумусовых веществ при определении их по методу Тюрина. Для этого в образцы каолинита и бентонита добавляли соответствующее количество металлического железа и определяли в них содержание углерода гумуса по Тюрину. Полученный результат вычитали из данных о содержании углерода в соответствующих вариантах исходных образцов. Через 6 мес компостирования основная часть железа окислялась и соответствующая поправка не вводилась.

Различия между отдельными вариантами в общем содержании углерода гумусовых веществ обусловлены разным содержанием углерода в препаратах ГК и ФК, а также добавками CaCO₃ и металлического железа (табл. 1).

Основная масса ГК в вариантах 1—9 была определена в 1-й фракции в свободной форме. Различия в свойствах минералов и добавки CaCO₃ и Fe не оказали влияния на связывание ГК. От 6 до 18% общего количества их трансформировалось в ФК, преобладающая часть которых обнаружена во 2-й фракции ФК, за исключением вариантов 1 и 4, где значительное количество ФК определено в 1-й фракции.

Трансформацию ГК в ФК следует объяснить, по нашему мнению, гидролитическим расщеплением ГК, а преобладание ФК во 2-й фракции — усилением гидролиза ГК согласно условию эксперимента (2-я фракция ФК обусловлена содержанием их в щелочной вытяжке после предварительного декальцирования навески кислотой).

Таблица 2

Минерализация гумусовых веществ
в процессе их компостирования

Вариант	С _{исх} , % к навеске	6 мес		11 мес	
		С, % к навеске	% к С _{исх}	С, % к навеске	% к С _{исх}
1	3,1	3,0	96,7	3,0	96,7
2	3,1	3,0	96,7	2,9	93,5
3	3,0	3,0	100,0	3,0	100,0
4	2,9	2,8	94,1	2,8	94,1
5	2,9	2,8	94,1	2,8	94,1
6	2,8	2,6	93,0	2,6	93,0
7	2,9	2,8	94,1	2,6	90,0
8	2,8	2,7	96,4	2,5	90,0
9	2,8	2,6	90,0	2,4	85,7
10	2,7	2,6	96,3	2,4	90,0
11	2,7	2,2	80,2	2,3	85,4
12	2,6	2,2	80,4	2,3	88,4
13	2,1	2,0	95,2	1,7	80,9
14	2,2	2,1	95,4	1,7	77,2
15	2,1	1,8	85,6	1,7	80,9
16	2,1	1,8	85,6	1,6	76,2
17	2,2	1,6	72,6	1,4	63,6
18	2,1	1,7	80,9	1,5	71,4

Таким образом, существенных различий во фракционном составе гумусовых веществ в вариантах с ГК не обнаружено.

В вариантах с ФК основная их часть (52—73 %) растворялась в воде. Причем наибольшей растворимостью в воде характеризовались ФК в вариантах с песком, меньшей — с каолинитом и еще меньшей — с бентонитом.

Растворимость ФК в 0,1 н. H₂SO₄ (1а фракция) была несколько ниже, чем в воде, но довольно высокая (30—71 % общего количества). Наибольшая растворимость ФК в 0,1 н. H₂SO₄ наблюдалась в вариантах с кварцевым песком. Третье место по содержанию занимала 1-я фракция ФК (растворимая в 0,1 н. NaOH), причем в вариантах с песком количество ее снижалось.

В вариантах 13, 14, 15 с добавками CaCO₃ из-за сложности определения 1а фракции ФК, связанной

с наличием в образцах CaCO₃, 1а, 1 и 2-ю фракции ФК определяли совместно в пирофосфатной вытяжке (рН 13).

Добавки CaCO₃ и Fe не оказали существенного влияния на фракционный состав гумусовых веществ исходных образцов. Напомним, что состав гумусовых веществ был установлен через 3 сут после тщательного перемешивания, увлажнения и высушивания образцов.

В вариантах 10—18 трансформация ФК в ГК была выражена в меньшей степени, чем ГК в ФК в вариантах 1—9. Следует отметить, что ГК в вариантах 10—18 обнаружены лишь в водной вытяжке, причем в большем количестве, чем в водной вытяжке из образцов вариантов 1—9. По-видимому, это можно объяснить не трансформацией ФК в ГК, а присутствием незначительных количеств последних в составе ФК из-за неполного их отделения при получении препаратов, что необходимо учитывать при интерпретации данных о составе и свойствах препаративно выделенных ФК. Часто наблюдаемое сходство между ФК и ГК по ряду показателей может быть обусловлено примесью в составе первых веществ типа ГК.

При минерализации гумусовых веществ (табл. 2) в процессе их компостирования максимальные потери ГК за 11 мес были в варианте с песком и добавкой железа — 14,3 %, наименьшие — в вариантах 1—3, где ГК находились в Н⁺ форме. В этих вариантах отмечалась кислая реакция среды и низкая численность микроорганизмов.

ФК минерализовались в большей степени, чем ГК. Их потери при минерализации составили 10—36 %. Наибольшее количество ФК минерализовалось, как и в случае с ГК, при добавке Fe (вариант 16—18), наименьшее — при использовании ФК в Н⁺ форме. Во многих случаях в вариантах с бентонитом процент минерализации был выше, чем в соответствующих вариантах с песком, что хорошо согласуется с численностью микроорганизмов в этих вариантах.

Данные о минерализации ФК следует считать приблизительными, так как точность определения их общего количества существенно снизилась в вариантах с добавками Fe. Фракционный состав гумусовых веществ в образцах 6-месячного срока компостирования (табл. 3) существенно изменился по сравнению с таковым в исходных образцах.

Фракционный состав гумуса в образцах 6-месячного срока компостирования (% к $C_{\text{Общ}}$)

Вариант	$C_{\text{Общ}}$, % к навеске	Фракции ГК				Фракции ФК					$\frac{C_{\text{ГК}}}{C_{\text{ФК}}}$
		$C_{\text{H}_2\text{O}}$	1	2	3	$C_{\text{H}_2\text{O}}$	1а	1	2	3	
1	3,0	—	60	13	3	3	3	7	3	3	4,8
2	3,0	—	57	17	10	3	3	3	3	3	7,0
3	3,0	—	53	13	3	3	3	3	7	3	4,3
4	2,8	—	21	43	7	4	—	4	7	7	3,2
5	2,8	—	21	39	7	4	—	4	11	4	2,9
6	2,6	—	23	38	4	4	—	4	4	4	4,1
7	2,8	—	54	11	4	—	4	7	4	7	3,1
8	2,7	—	37	19	7	—	4	—	11	11	2,4
9	2,6	—	38	19	8	4	4	12	—	15	2,1
10	2,6	—	4	4	—	56	46	12	23	12	0,1
11	2,2	—	—	5	—	55	55	14	14	14	0,1
12	2,2	—	5	5	—	64	55	14	14	9	0,1
13	2,0	5	—	5	—	60	—	70*	—	15	0,1
14	2,1	10	—	—	—	57	—	62*	—	19	0,1
15	1,8	6	—	—	—	67	—	78*	—	17	0,1
16	1,8	—	—	—	—	6	28	11	22	22	—
17	1,6	—	—	—	—	20	31	19	25	25	—
18	1,7	—	—	—	—	18	35	12	29	24	—

* Сумма фракций 1а, 1 и 2.

В вариантах 1—9 исчезла фракция водорастворимых ГК и появилась 2-я фракция ГК. Наибольшее количество 2-й фракции ГК содержалось, как и следовало ожидать, при добавке CaCO_3 . В этих же вариантах существенно снизилось содержание 1-й фракции ГК.

В большинстве вариантов с ГК относительное содержание последних было больше, чем в исходных образцах, а содержание ФК несколько меньше и больше отношение $C_{\text{ГК}}$ к $C_{\text{ФК}}$.

В вариантах 10—12 и 16—18 исчезла фракция водорастворимых ГК. В вариантах 16—18 с добавками Fe ГК не обнаружены и существенно снизилось содержание водорастворимых ФК и 1а фракции ФК по сравнению с таковыми в исходных образцах.

В вариантах 11—12 и 16—17 появилась 2-я фракция ФК, во всех вариантах с ФК существенно увеличилось содержание 3-й фракции ФК.

Таким образом, в процессе 6-месячного компостирования проявилось избирательно-связывающее воздействие Са на ГК, а Fe — на ФК что ранее отмечалось В. В. Пономаревой [5].

Данные об изменении рН водной вытяжки при компостировании образцов приведены в табл. 4.

Наиболее кислая реакция среды в исходных образцах наблюдалась в вариантах 3 и 12. В вариантах с бентонитом и особенно с каолинином реакция среды была менее кислой. При добавке Fe значения рН сместились в сторону нейтральных, а при добавке CaCO_3 — в сторону щелочных.

Таблица 4

Динамика рН водной вытяжки в образцах

Вариант	Исходный образец	6 мес	11 мес
1	5,80	5,90	4,23
2	6,60	6,20	5,06
3	5,40	5,00	3,88
4	7,80	7,25	7,38
5	7,70	7,26	7,40
6	7,70	7,30	7,21
7	6,45	6,65	6,02
8	6,95	6,75	5,37
9	6,70	7,05	6,51
10	5,85	3,00	2,55
11	7,15	3,80	3,37
12	5,80	2,65	1,81
13	7,25	7,27	7,03
14	7,18	7,70	7,26
15	7,20	7,25	6,74
16	6,80	6,40	6,55
17	7,20	7,10	7,41
18	6,81	7,40	6,99

Численность микроорганизмов в образцах после 6-месячного компостирования

Вариант	Бактерии на КАА, млн. в 1 г сухой навески	Микроорганизмы на НА, млн. в 1 г абсолютно сухой навески						Грибы, тыс. в 1 г сухой навески	
		общее количество	микобактерии	нокардия	артробактерии	актино-мицеты	спороносные	на НА	Чапека—Докса
1	13,3	13,0	—	—	—	0,5	—	—	47,0
2	159,0	1,0	—	—	—	—	—	—	126,0
3	0,6	0,6	—	—	—	—	—	—	103,0
4	459,0	1380,0	1030,0	151,0	17,3	8,1	2,0	—	11,5
5	150,0	509,0	345,0	84,4	—	13,6	11,0	—	43,0
6	68,5	158,0	62,9	15,0	3,0	16,5	20,7	—	19,0
7	426,0	354,0	287,1	8,4	2,5	—	1,7	7500	568,0
8	224,0	555,0	447,0	77,4	—	35,9	6,2	1000	300,0
9	47,7	101,0	84,0	—	—	—	—	1860	277,0
10	100,0	—	—	—	—	—	—	—	35,5
11	23,0	1,5	—	—	—	—	—	—	39,0
12	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—
13	550,0	1080,0	446,0	—	363,0	—	—	—	23,5
14	620,0	5400,0	3030,0	1100,0	142,0	—	—	—	2,6
15	8,4	1,6	—	—	—	—	—	—	—
16	752,0	3320,0	2463,0	78,3	146,0	73,3	—	—	1100,0
17	858,0	5990,0	4371,0	38,8	350,0	—	38,8	—	7,8
18	158,0	91,8	52,9	2,7	1,6	—	—	—	279,0

В процессе компостирования ГК и ФК в Н⁻ форме с каолинитом, бентонитом и песком (варианты 1—3, 10—12) реакция среды существенно подкислилась, что, по-видимому, обусловлено сильным развитием грибной микрофлоры, способной продуцировать кислоты. В этих вариантах грибная микрофлора была отмечена в начальные сроки компостирования. С течением времени белая плесень грибов исчезла, вероятно, кислая реакция угнетала их развитие.

В остальных вариантах значения рН в процессе компостирования образцов существенно не изменились в связи с наличием соединений Са и Fe и менее интенсивным развитием грибной микрофлоры.

Наблюдалась резкие различия в численности микроорганизмов по вариантам опыта (табл. 5).

Наиболее низкая численность почти всех групп микроорганизмов, за исключением грибов на среде Чапека—Докса, была в вариантах 1—3 и 10—12. Это объясняется тем, что микроорганизмы угнетаются в условиях кислой реакции среды.

Пониженная численность микроорганизмов наблюдалась также во всех вариантах с песком, в том числе в варианте 12. Это может быть связано с худшими условиями для сохранения микроорганизмов в песке при чередовании периодического увлажнения и высушивания образцов, что предусматривалось условиями эксперимента.

При добавках СаСО₃ и Fe численность большинства групп микроорганизмов увеличивалась практически в равной мере, по-видимому, в результате изменения значений рН в сторону нейтральных и слабощелочных. Численность актиномицетов и спороносных бактерий, определяемых на НА, в вариантах с ГК при добавках СаСО₃ и Fe была выше, чем в соответствующих вариантах с ФК, за исключением вариантов 16 и 17.

Следует отметить наличие большого количества грибов, определяемых на НА, в вариантах с ГК и добавками Fe. В этих же вариантах и в соответствующих вариантах с ФК наблюдалась повышенная численность грибов, определяемых на среде Чапека—Докса. Грибы, определяемые на НА, в вариантах 1—6 и 10—18 отсутствовали.

Низкая численность грибов, определяемых на среде Чапека—Докса, была во всех вариантах с добавками СаСО₃, а также в варианте

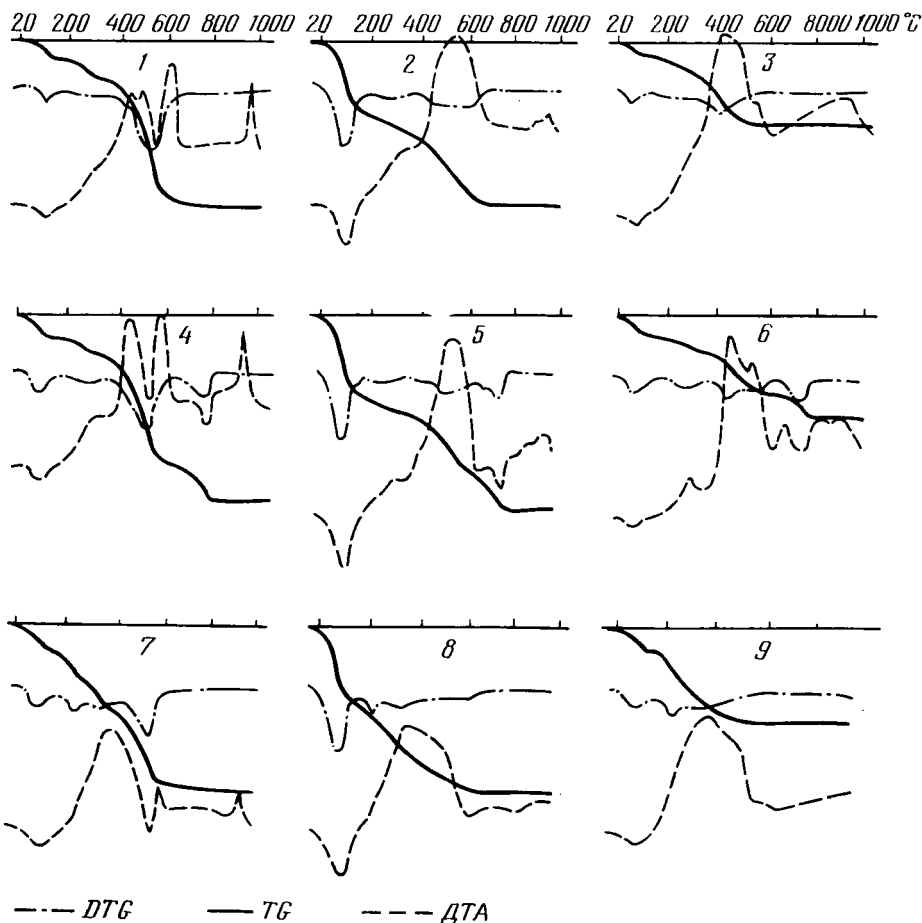


Рис. 1. Дериватограммы искусственных смесей минералов с ГК, компостированных в течение 6 мес.
1—9 — варианты опыта.

17, в котором, по-видимому, проявилось влияние Са, содержащегося в бентоните.

Результаты дифференциально-термического анализа (рис. 1 и 2) показали, что во всех вариантах с ФК экзоэффекты значительно более широкие и расплывчатые, чем в аналогичных вариантах с ГК, причем большая часть ФК сгорала при более низкой температуре (на 100° меньше), чем ГК. При сгорании ($t < 320^{\circ}$) периферической части ФК выделялось значительно больше тепла. Термическая устойчивость гумусовых веществ в вариантах с бентонитом была несколько больше, чем в вариантах с кварцевым песком. Варианты с каолинитом по этому показателю занимали промежуточное положение.

При добавках Fe в вариантах с ГК и ФК экзоэффекты, обусловленные сгоранием гумусовых веществ, сдвигались в низкотемпературную область, а при добавках CaCO_3 — в высокотемпературную.

Выводы

1. Компостирование препаратов гумусовых веществ отдельно с каолинитом, бентонитом и кварцевым песком и их смесей в течение 6 мес не приводило к образованию труднорастворимых (подобных естественным) органоминеральных соединений. Основная масса ГК растворялась в 0,1 н. NaOH, а ФК — в H_2O и 0,1 н. H_2SO_4 .

2. Добавки CaCO_3 и Fe не действовали на связывание гумусовых веществ минералами в свежеприготовленных смесях.

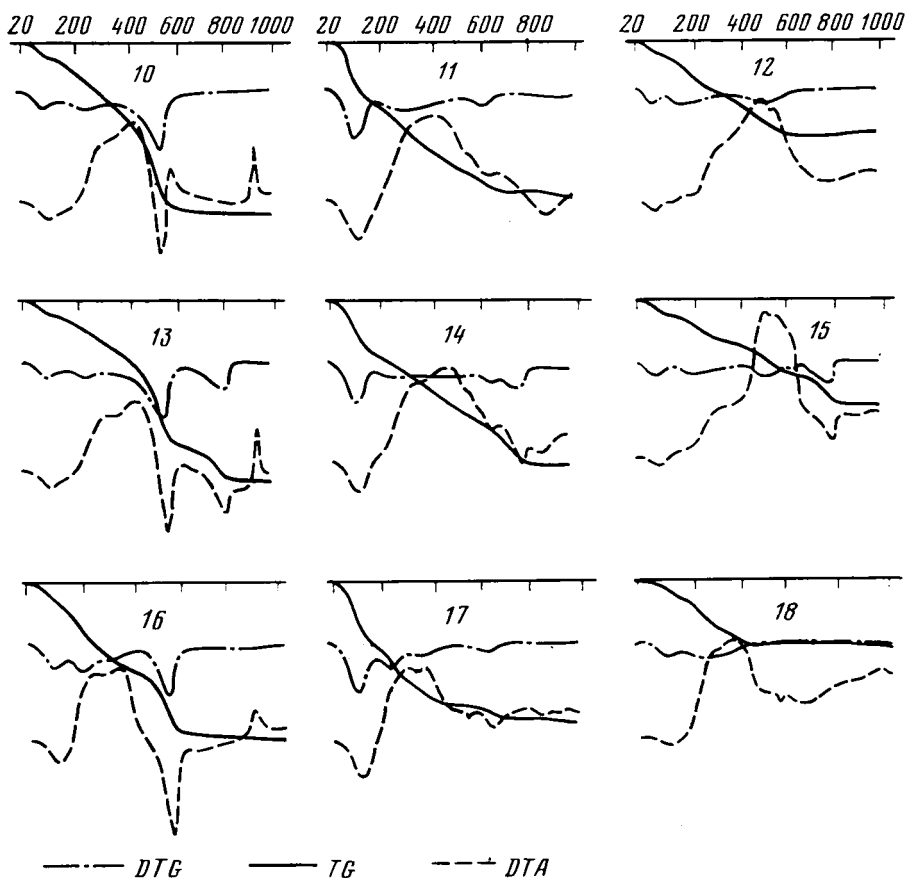


Рис. 2. Дериватограммы искусственных смесей минералов с ФК, компостированных в течение 6 мес.
10—18 — варианты опыта.

При 6-месячном компостировании смесей минералов и ГК содержание прочносвязанных форм увеличивалось в результате образования 2-й фракции (связанной с Са). Добавки СаСО₃ обусловили существенное увеличение содержания 2-й фракции ГК, а добавки Fe не оказали влияния на прочность связывания ГК.

3. При 6-месячном компостировании смесей минералов и ФК возросло содержание прочносвязанных форм ФК за счет образования 2-й фракции и увеличения содержания 3-й фракции.

Добавки СаСО₃ не сказались на прочности связывания ФК, в результате добавок Fe существенно снизилась растворимость ФК в Н₂О и в 0,1 н. Н₂SO₄.

4. При экстрагировании ГК из смесей с минералами их трансформация в ФК в результате гидролитического расщепления составила 12—29 %.

5. В варианте с компостированием гумусовых кислот в Н⁺ форме с каолинитом, бентонитом и песком существенно снизилось значение рН, что связано с интенсивным развитием грибной микрофлоры.

6. Добавки СаСО₃ и Fe оказали существенное влияние на численность и качественный состав микроорганизмов в результате как воздействия на реакцию среды, так и специфического воздействия. При этом возросла численность бактерий, определяемых на КАА и НА. Добавки Fe способствовали развитию грибов на НА, которые во всех остальных вариантах отсутствовали.

7. По данным дифференциально-термического анализа, термическая устойчивость основной массы ФК в разных формах была ниже, чем ГК. Гумусовые вещества в вариантах с бентонитом и каолинитом

отличались большей устойчивостью, чем в вариантах с кварцевым песком. При добавках Fe термоустойчивость гумусовых веществ снижалась, а при добавках CaCO₃ — повышалась.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. — 2. Дюшофур Ф. Основы почвоведения. М.: Прогресс, 1970. — 3. Орлов Д. С., Пивоварова И. А., Горбунов Н. И. Взаимодействие гумусовых веществ с минералами и природа их связи. — *Агрохимия*, 1973, № 9, с. 140. — 4. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. — 5. Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса. М.; Л.: Наука, 1964.

Статья поступила 15 июля 1984 г.

SUMMARY

Composting mixtures of humus substances for 6 months separately with caolinite, bentonite and quartz sand did not result in formation of hardly soluble (similar to natural) organo-mineral compounds. Additions of CaCO₃ and Fe influenced the fraction composition, thermal hardness of humus substances and population of some groups of microorganisms in composted mixtures.