

УДК 631.434: [631.417+549.26

## ВЛИЯНИЕ НЕСИЛИКАТНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА И ГУМУСА НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПОЧВЫ

И. С. КАУРИЧЕВ, В. Г. ВИТЯЗЕВ, А. В. ШЕВЧЕНКО  
(Кафедра почвоведения)

Удельная поверхность почвы является одним из важнейших показателей, определяющих ее плодородие. Она прежде всего характеризует аккумуляционную способность почвы по отношению к элементам питания растений, почвенной влаге, органическому веществу и другим компонентам.

Активная удельная поверхность почвенных частиц обусловлена главным образом механическим и минералогическим составом, содержанием гумуса, составом поглощенных катионов. Особую роль в почвообразовательном процессе играют различные формы железа и органическое вещество. Несиликатное железо способно к активной миграции, аккумуляции, изменению структуры и, как указывает ряд исследователей [2, 8, 9], в значительной мере определяет удельную поверхность почв. Следует, однако, отметить, что условия проведения экспериментов обычно не позволяют оценить изменение поверхности в пересчете на несиликатные формы железа. Другим не менее важным фактором, от которого зависит активная поверхность почвы, является содержание органического вещества. Во-первых, известно, что при одинаковом механическом составе почва с более высоким содержанием гумуса отличается большей поверхностью, во-вторых, гумус

может быть составной частью механических элементов илистой фракции, поскольку в последней содержится от 50 до 60 % органического вещества почвы [1]. Удаление гумуса перекисью водорода приводит к резкому уменьшению удельной поверхности дерново-подзолистых почв [3]. Однако не выяснено, связано ли это только с разрушением органического вещества или одновременно с изменением минеральной массы почвы в результате побочного действия перекиси.

Целью нашего исследования является выяснение роли несиликатных форм железа и гумуса в определении значения удельной поверхности некоторых глинистых минералов и почв, а также влияния избыточной обработки перекисью водорода на удельную поверхность почвы (поскольку перекись водорода обычно используют для удаления органического вещества).

Для изучения влияния несиликатных форм железа на удельную поверхность почвы были использованы каолинит и монтмориллонит, поверхностные свойства которых качественно различны. Монтмориллонит имеет большую общую и хорошо развитую внутреннюю поверхность, каолинит — малую общую при почти полном отсутствии внутренней поверхности.

Т а б л и ц а 1

**Изменение удельной поверхности  
минералов в зависимости от их обработки  
растворами Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Концентрация раствора Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г/л	Поверхность, м <sup>2</sup> /г			(B:O) · 100 %
	общая (O)	внешняя (B)	внутренняя	
<b>Монтмориллонит</b>				
—	311,1	107,9	203,2	34,7
3,52	272,9	92,5	180,4	33,9
17,60	329,4	89,4	240,0	27,1
<b>Каолинит</b>				
—	11,4	11,0	0,4	93,8
3,52	18,1	7,6	10,5	42,0
17,60	24,2	13,0	11,2	53,7
ε <sub>0,1</sub>	7,0	4,7		
ε <sub>0,05</sub>	8,6	5,8		
ε <sub>0,01</sub>	12,2	8,3		

П р и м е ч а н и е. ε — предельная ошибка разности средних.

Исходный коллоидный раствор гидроокиси железа приготавливали по методике, приведенной Ю. В. Карякиным, Н. Н. Ангеловым [6], затем его разбавляли в 2 и 10 раз с таким расчетом, чтобы концентрация железа в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составила соответственно 17,60 и 3,52 г/л. Образцы минералов на один сутки заливали этими растворами при соотношении минерал : раствор 1 : 6 и периодически взбалтывали. После этого взвесь отфильтровывали через плотный фильтр и промывали. Во всех вариантах опыта гидроокись железа была поглощена образцами полностью (ее содержание в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило 10,56 и 2,11 г на 100 г минерала, т. е. содержание железа было близким к такому, встречающемуся в естественных почвах). Образцы высушивали до воздушно-сухого состояния.

Для оценки влияния органического вещества на удельную поверхность были взяты образцы из пахотных горизонтов дерново-подзолистых почв, имеющих одинаковый механический состав и близкие значения удельной поверхности, но различающиеся по содержанию гумуса. Помимо этого, исследовались горизонты А<sub>2</sub>, В и С подзолистой почвы. Гумус удаляли по методике К. К. Гедройца [5], образцы почв обрабатывали перекисью водорода в соотношении почва : перекись 1 : 2 и почва : перекись 1 : 5. Удельную поверхность определяли в 3-кратной повторности по сорбции паров воды [4].

При обработке монтмориллонита слабым раствором гидроокиси железа как внешняя, так и внутренняя поверхности уменьшаются примерно пропорционально их доле в необработанных образцах, о чем можно судить по соотношению внешней и общей поверхности (табл. 1). В результате обработки монтмориллонита раствором более высокой концентрации общая поверхность возрастает по сравнению не только с предыдущим вариантом, но и с контролем, причем увеличивается внутренняя поверхность (внешняя поверхность примерно такая же, что и при обработке раствором меньшей концентрации).

При обработке каолинита гидроокисью железа последняя сорбируется поверхностью минерала, примерно в 27 раз меньше, чем в случае монтмориллонита, вследствие чего образуется пленка значительно большей толщины. Обработка образцов обоими растворами приводит к увеличению общей поверхности, причем доля внешней поверхности сначала несколько уменьшается, а затем возрастает (табл. 1).

Такие изменения поверхности, очевидно, можно объяснить образованием на поверхности минеральных частиц пленок различной толщины. Пленка гидроокиси железа непосредственно после образования находится в аморфном состоянии, при высыхании она растрескивается, и чем больше толщина пленки, тем меньше ее эластичность и соответственно больше более глубоких трещин. При значительном утолщении пленки при тех же углах расхождения стенок трещин расстояния между стенками

в устье настолько увеличиваются, что часть поверхности стенок может быть отнесена к внешней поверхности.

Влияние соединений железа, а также гумуса на общую поверхность образцов оценивали по изменению значения поверхности в пересчете на 1 г исследуемого компонента:

$$\Delta S = \frac{S_2 - S_1}{C_2 - C_1} \cdot 100,$$

где S<sub>2</sub> и S<sub>1</sub> — удельная поверхность образцов соответственно с большим и меньшим содержанием исследуемых компонентов, м<sup>2</sup>/г; C<sub>2</sub> и C<sub>1</sub> — соответственно большее и меньшее содержание компонентов, г на 100 г минеральной массы.

При обработке монтмориллонита слабым раствором гидроокиси железа плотность образующейся пленки, если допускать, что соединения железа равномерно покрывают поверхность минерала, составляет 0,07 мг/м<sup>2</sup>. Такая тонкая пленка довольно эластична, трещин образуется мало, и они очень мелкие, одновременно пленка сглаживает шероховатости, в результате поверхность уменьшается ΔS = -1811 м<sup>2</sup>/г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2). Утолщение пленки приводит к углублению трещин и увеличению их количества, что можно наблюдать при обработке монтмориллонита раствором с концентрацией Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17,60 г/л, плотность образованной пленки составляет 0,35 мг/м<sup>2</sup>, значение ΔS по отношению к предыдущему варианту равняется 667 м<sup>2</sup>/г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет внутренней поверхности, а ΔS относительно контроля составляет 174 м<sup>2</sup>/г.

На каолините образуется более мощная (2 и 10 мг/м<sup>2</sup>) пленка соединений железа, вначале возрастает общая поверхность за счет внутренней ΔS = 317 м<sup>2</sup>/г, т. е. обра-

Изменение общей поверхности образцов (м<sup>2</sup>) в пересчете на 1 г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Минерал	Между контролем и вариантом с обработкой раствором 3,52 г Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на 1 л	Между контролем и вариантом с обработкой 17,60 г Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на 1 л	Между вариантами с обработками растворами 3,52 и 17,60 г Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на 1 л
Монтмориллонит	-1811	+174	+667
Каолинит	+317	+121	+72

зовавшаяся пленка покрыта мелкими трещинами, при дальнейшем утолщении стенки трещин расходятся, увеличивается внешняя поверхность, значение  $\Delta S$  по отношению к предыдущему варианту и контролю равняется соответственно 72 и 121 м<sup>2</sup>/г.

Полученные данные позволяют сделать предположение, что образование пленок несиликатных форм железа в иллювиальных горизонтах подзолистых и дерново-подзолистых почв может привести как к уменьшению, так и увеличению удельной поверхности, что обусловлено толщиной образующейся пленки, а это, в свою очередь, зависит от массы сорбируемых соединений железа и сорбирующей поверхности.

При удалении органического вещества из пахотных горизонтов дерново-подзолистых почв перекисью водорода общая поверхность уменьшается на 5—17 м<sup>2</sup>/г в основном за счет внутренней поверхности (табл.

2). Таким образом, разрушенное органическое вещество отвечает прежде всего за внутреннюю поверхность,  $\Delta S$  составляет ~700—900 м<sup>2</sup> на 1 г гумуса, что в 2—3 раза больше значений поверхности, полученных для чистых гумусовых веществ [7].

Как показали наши исследования, действие перекиси водорода на образцы подзолистой почвы горизонтов В и С, содержащих небольшое количество органического вещества, сказывается на удельной поверхности. Последняя увеличивается примерно на 10 % за счет внешней поверхности, причем вряд ли это обусловлено разрушением органического вещества, поскольку его содержание уменьшается весьма незначительно (табл. 3). По нашему мнению, возрастание поверхности вызвано тем, что при разложении перекиси водорода на границе с твердой поверхностью минеральных частиц увеличивается шероховатость поверхности

Т а б л и ц а 3

Удельная поверхность образцов в зависимости от удаления гумуса

Горизонт и глубина взятия образца, см	Содержание фракций < 0,01 мм, %	Содержание гумуса, %		Общая поверхность, м <sup>2</sup> /г (О)		Внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г (В)		Внутренняя поверхность, м <sup>2</sup> /г		(В:О) · 100 %	
		до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Апах, 0—20	44,4 (20,2)	1,90	$\frac{0,49}{0,32}$	50,0	$\frac{38,9}{39,5}$	29,0	$\frac{31,9}{—}$	21,0	$\frac{7,0}{—}$	58,0	$\frac{82,0}{—}$
То же	43,5 (18,5)	2,37	$\frac{0,67}{0,47}$	47,5	$\frac{43,6}{40,4}$	26,3	$\frac{29,9}{31,8}$	21,2	$\frac{13,7}{8,6}$	55,5	$\frac{68,6}{78,0}$
» »	48,8 (21,2)	3,22	$\frac{0,90}{0,33}$	51,3	$\frac{34,6}{36,3}$	31,2	$\frac{27,3}{26,4}$	20,0	$\frac{7,3}{9,8}$	60,8	$\frac{78,9}{72,9}$
» »	46,7 (21,1)	3,58	$\frac{0,41}{0,19}$	54,7	$\frac{41,5}{42,3}$	26,5	$\frac{32,9}{32,6}$	28,2	$\frac{8,5}{9,7}$	48,4	$\frac{79,4}{77,1}$
А <sub>2</sub> , 15—25	28,2 (7,5)	0,34	$\frac{0,19}{0,18}$	15,5	$\frac{17,5}{16,8}$	8,1	$\frac{5,3}{6,8}$	7,5	$\frac{12,2}{10,1}$	51,9	$\frac{30,2}{40,2}$
В, 70—80	53,4 (33,7)	0,20	$\frac{0,18}{0,15}$	80,4	$\frac{89,7}{90,6}$	49,4	$\frac{56,4}{68,5}$	31,1	$\frac{33,2}{31,2}$	61,3	$\frac{62,9}{64,5}$
С, 150—160	55,7 (35,7)	0,17	$\frac{0,15}{0,10}$	89,7	$\frac{102,4}{101,8}$	48,8	$\frac{60,1}{61,6}$	40,9	$\frac{40,8}{40,2}$	54,4	$\frac{58,5}{60,5}$

П р и м е ч а н и е. В числителе — после обработки в соотношении почва:раствор=1:2; в знаменателе — в соотношении почва:раствор=1:5. В скобках дано содержание фракций < 0,001 мм.

вследствие физического разрушения последних в результате серий «микровзрывов». При этом должна увеличиваться внешняя и оставаться неизменной внутренняя поверхность, что мы и наблюдаем в эксперименте.

Незначительное изменение поверхности почвенных частиц горизонта  $A_2$  обусловлено небольшим абсолютным значением поверхности, а также тем, что в результате подзолистого процесса минеральная масса сильно разрушена; очевидно, ее дальнейшее разрушение затруднено. Косвенно это подтверждается тем, что различие в значении поверхности образцов почв как гумусированных, так и негумусированных горизонтов, обработанных разными объемами перекиси, невелики, т. е. минеральная масса вначале легко поддается разрушению, а затем этот процесс ослабевает. Поскольку минеральные частицы, несомненно, разрушаются и при обработке образцов из пахотных горизонтов, то можно предположить, что увеличение внешней поверхности здесь компенсируется ее уменьшением, т. е. в результате удаления органического вещества почвы происходит значительное уменьшение внутренней и слабое уменьшение внешней поверхности.

#### Заключение

Несиликатные формы железа в зависимости от их количества могут приводить как к уменьшению, так и к увеличению удельной поверхности минералов и доли внешней поверхности от общей. Удаление органического вещества вызывает сокращение внутренней и в меньшей степени внешней поверхности почв.

При изучении вопроса о влиянии гумуса на удельную поверхность путем удаления

его перекисью водорода необходимо учитывать изменение поверхности минеральных частиц под влиянием обработки, которое сначала идет быстро, затем ослабевает. В результате общая поверхность увеличивается примерно на 10 % за счет внешней.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Адерихин П. Г., Беляев А. В. Химический состав механических фракций черноземов центральных областей. — Почвоведение, 1974, № 4, с. 99—110.
2. Алешин С. Н., Юдина Л. П., Штемпель Т. В. Определение суммарной поверхности почвенных адсорбентов. — Докл. ТСХА, 1974, вып. 198, с. 135—138.
3. Витязев В. Г., Никитин Е. Д. Характеристика удельной поверхности некоторых почв южной тайги Русской равнины в генетическом аспекте. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 6, с. 110—116.
4. Воронин А. Д., Витязев В. Г. К оценке величины внешней и внутренней удельных поверхностей твердой фазы почв. — Почвоведение, 1971, № 10, с. 50—60.
5. Гедройц К. К. Почвенный поглощающий комплекс, растение и удобрение. М. — Л.: Сельхозгиз, 1935.
6. Карякин Ю. В., Ангелов Н. Н. Чистые химические реактивы. М., 1955.
7. Крыстанов С., Петков И. Удельная плотность и некоторые свойства гуминовых кислот. Науч. докл. высшей школы. — Биол. науки, 1969, № 5, с. 117—120.
8. Фридланд В. М., Долгов С. И. Влияние минералогического состава почв на их водные свойства. — Докл. АН СССР, т. 138, № 5, с. 1187—1189.
9. Неггера R., Garcia Miragaya I., Mayorga O. — *Agrochimica*, 1980, vol. 24, N 5—6, p. 403—409.

*Статья поступила 21 июля 1982 г.*

#### Summary

The aim of the work was to find out the role played by non-silicate forms of iron and humus in determining specific surface of some clayey minerals and soils as well as the effect of overtreatment with hydrogen peroxide on the specific surface of the soil, hydrogen peroxide being usually used to remove organic matter.

Non-silicate forms of iron depending on their quantity are found to be able to cause both decrease and increase in specific surface as well as in the proportion of the external surface in the total surface. Removal of organic matter results in reduction of internal surface and, to a less extent, external one.

Studying the problem of the effect of humus on the specific surface by way of its removal with the help of hydrogen peroxide it is necessary to take into account the change in the surface of mineral particles due to treatment. This change first proceeds rapidly, then it slows down. As a result the total surface is ten per cent larger due to the increase in the external surface.