

УДК 631.417.8:631.483

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА БЕНТОНИТ

М. В. БАЗИЛИНСКАЯ, Т. С. ЗВЕРЕВА

(Кафедра почвоведения, Центральный музей почвоведения им. В. В. Докучаева)

Большую роль в разложении почвообразующих пород и минералов играют водорастворимые вещества, вымываемые из растительных остатков.

В литературе приводятся данные о поведении глинистых минералов при обработке их различными реагентами, в том числе органической природы [5].

В настоящей работе рассматриваются изменения минерала монтмориллонитовой группы — огландлинского бентонита — под действием водорастворимых органических веществ, извлекаемых из свежих и гумифицированных растительных остатков — хвои ели, опада березы и мха-сфагнума.

Гумифицированная растительность получена путем компостирования в течение 7 лет при комнатной температуре и увлажнении 150—350 % (от абсолютно сухой массы) в аэробных условиях. Через определенные промежутки времени (за весь период опыта 11 раз) растительность заливали водой в отношении 1 : 10 для хвои и опада, 1 : 15 для мха-сфагнума, настаивали сутки, сливали и получали экстракты, содержащие водорастворимое органическое вещество. В те же сроки из свежих растительных остатков получали аналогичные вытяжки. Более подробно методика этой работы описана нами ранее [2]. Экстрактами из свежего и гумифицированного растительного материала 11 раз за 9 лет обрабатывали минерал по следующей методике: бентонит, пропущенный через сито 0,5 мм, вносили в колбу, заливали экстрактами и настаивали в течение 1 сут при периодическом встряхивании. Отстоявшуюся жидкость сливали и центрифугировали при 8 тыс. оборотов в течение 15 мин, твердый остаток возвращали в колбу.

В исходных вытяжках, а также в фильтрах после взаимодействия с минералом определяли: углерод — по Тюрину; фенольные соединения; низкомолекулярные

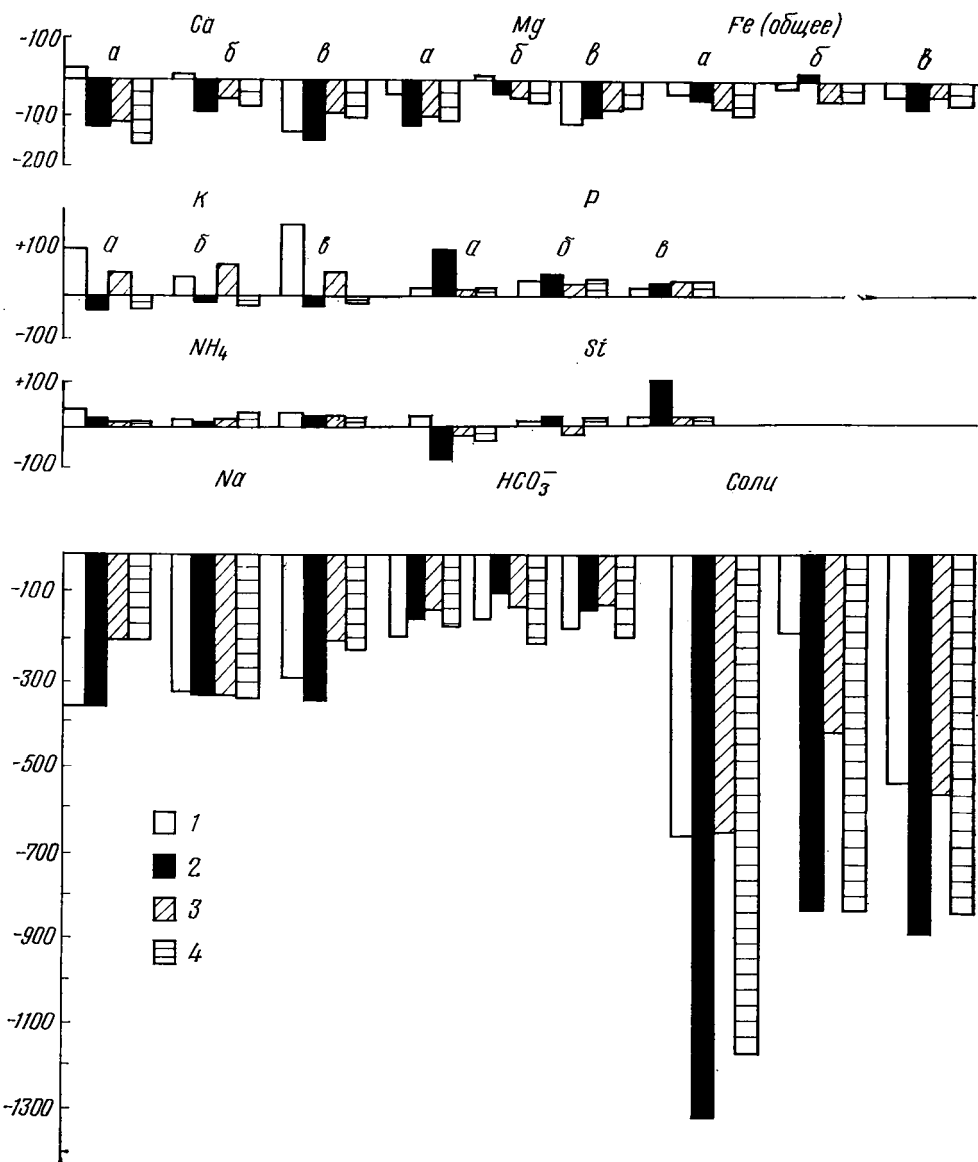
органические кислоты и аминокислоты: NH_4 — с реактивом Несслера; Ca и Mg — трилонометрически; Fe — с α , α -дипиридиллом до и после разрушения органического вещества; K и Na — на пламенном фотометре; SiO_2 — гидрохинсульфитным методом; P_2O_5 — по Малюгину и Хреновой; общую щелочность; сумму солей — по прокаленному остатку. Более подробное описание методики приведено в [1, 3].

В данном опыте экстракты из растительности не выравнивали по содержанию углерода и в минералы было внесено различное количество водорастворимых органических веществ, что видно из табл. 1. В дальнейшем этот опыт мы будем называть опытом 1.

Опыт 2 проводился в течение пяти лет по той же методике, только до взаимодействия с минералом вытяжки из растительности выравнивали по содержанию углерода (табл. 1). Следовательно, в этом опыте во всех вариантах бентонит реагировал с равным количеством водорастворимых органических веществ. Кроме того, в опыте 2 был введен вариант с обработкой минералов экстрактами, лишенными катионов, т. е. предварительно пропущенными через смолу КУ-2 в H^+ -форме. Подробно методика дается в [4].

При взаимодействии минералов с вытяжками как из свежей, так и гумифицированной растительности отмечалось активное поглощение органического вещества, а также разрушение минерала и вынос отдельных его компонентов (табл. 1, рисунок).

Данные табл. 1 показывают, что в опыте 1 вносилось органических веществ в 4—15 раз, а фенольных соединений — в 1,5—20 раз больше, чем в опыте 2. При этом в экстрактах из свежей растительности содержалось больше аминокислот и низкомолекулярных органических кислот, а набор их был более разнообразным, чем



Вынос (—) и поглощение (+) анионов и катионов за период опыта 2 (мг на 100 г бентонита).

a — хвоя ели; *б* — опад березы; *в* — мох-сфагнум; 1, 2, — соответственно исходная и катионированная вытяжки из гумифицированной растительности; 3, 4 — исходная и катионированная вытяжки из свежей растительности.

в экстрактах из разлагающегося органического материала. Для хвой ели и мха-сфагнума характерны органические соединения, являющиеся активными комплексообразователями: винная, лимонная, щавелевая, аспарагиновая кислоты, валин [3].

Извлекаемые из растительности низкомолекулярные органические кислоты и аминокислоты полностью поглощались минералом [3]. Из катионированных вытяжек в большинстве случаев поглощалось меньше органических веществ, чем из исходных. Исключение составляли экстракты из свежего и гумифицированного мха-

сфагнума. В опыте 1 поглощение бентонитом фенольных соединений, вносимых с водными экстрактами, составило 24—79 %, а в опыте 2 данные соединения поглощались полностью (табл. 1).

Экстракты из гумифицированной растительности были намного богаче минеральными элементами по сравнению с экстрактами из свежих ее проб (табл. 2). При катионировании вытяжек на ионнообменной смоле осаждалось некоторое количество органических веществ, поэтому при выравнивании всех вытяжек по содержанию углерода их вводилось несколько больше, чем с исходными. Отсюда в катиони-

Т а б л и ц а 1

**Поглощение бентонитом органического вещества и фенольных соединений
за весь период наблюдений**

Вытяжки	С			Фенольные соединения		
	внесено, мг/100	погло- щено, мг/100	% от вне- сенного	внесено, мг/100	погло- щено, мг/100	% от вне- сенного
Опыт 1						
Из гумифицированной растительности						
Хвои ели	2350,2	750,8	31,9	393,8	94,6	24,0
Опада березы	2415,8	1667,0	68,9	197,6	155,6	78,7
Мха-сфагнума	2160,4	728,7	33,7	119,3	77,3	64,8
Из свежих растительных остатков						
Хвои ели	14523,6	4404,9	30,3	1832,4	419,9	22,9
Опада березы	11892,4	2596,3	21,9	1415,9	360,1	25,4
Мха-сфагнума	9550,8	2464,4	26,3	449,6	231,1	48,2
Опыт 2 (в числителе исходная вытяжка, в знаменателе — катионированная)						
Из гумифицированной растительности						
Хвои ели	<u>800,0</u>	<u>437,0</u>	<u>54,6</u>	<u>28,6</u>	<u>28,6</u>	<u>100</u>
	800,0	267,4	33,4	82,9	82,9	100
Опада березы	<u>800,0</u>	<u>458,0</u>	<u>57,2</u>	<u>60,5</u>	<u>60,5</u>	<u>100</u>
	800,0	417,9	52,2	62,4	62,4	100
Мха-сфагнума	<u>800,0</u>	<u>382,7</u>	<u>47,8</u>	<u>75,5</u>	<u>75,5</u>	<u>100</u>
	800,0	509,6	63,7	90,5	90,5	100
Из свежих растительных остатков						
Хвои ели	<u>800,0</u>	<u>446,5</u>	<u>55,8</u>	<u>83,0</u>	<u>83,0</u>	<u>100</u>
	800,0	396,7	49,6	57,7	57,7	100
Опада березы	<u>800,0</u>	<u>378,7</u>	<u>47,3</u>	<u>64,3</u>	<u>64,3</u>	<u>100</u>
	800,0	239,8	30,0	61,8	61,8	100
Мха-сфагнума	<u>800,0</u>	<u>344,6</u>	<u>43,2</u>	<u>38,5</u>	<u>38,5</u>	<u>100</u>
	800,0	535,4	66,9	42,3	42,3	100

Т а б л и ц а 2

**Внесено катионов и анионов (мг на 100 г бентонита) за опыт 2
с исходной вытяжкой (в числителе) и с катионированной (в знаменателе)**

Вытяжки	Соли	Ca	Mg	Na	K	Fe общее	Si	P	NH ₄	HCO ₃ ⁻
Из гумифицированной растительности										
Хвои ели	<u>695</u>	<u>158</u>	<u>33</u>	<u>7</u>	<u>161</u>	<u>41</u>	<u>24</u>	<u>22</u>	<u>41</u>	<u>184</u>
	404	0	1	1	9	81	210	14	22	0
Опада березы	<u>561</u>	<u>132</u>	<u>44</u>	<u>8</u>	<u>97</u>	<u>65</u>	<u>32</u>	<u>47</u>	<u>14</u>	<u>242</u>
	132	0	0	1	2	78	42	60	10	0
Мха-сфагнума	<u>371</u>	<u>17</u>	<u>4</u>	<u>9</u>	<u>211</u>	<u>35</u>	<u>25</u>	<u>17</u>	<u>32</u>	<u>55</u>
	113	0	1	0	10	48	31	24	24	0
Из свежих растительных остатков										
Хвои ели	<u>158</u>	<u>5</u>	<u>4</u>	<u>1</u>	<u>76</u>	<u>6</u>	<u>16</u>	<u>15</u>	<u>21</u>	<u>10</u>
	36	0	0	0	1	6	18	16	21	0
Опада березы	<u>438</u>	<u>35</u>	<u>42</u>	<u>4</u>	<u>121</u>	<u>16</u>	<u>15</u>	<u>55</u>	<u>14</u>	<u>110</u>
	205	0	1	0	4	23	26	80	12	0
Мха-сфагнума	<u>312</u>	<u>9</u>	<u>7</u>	<u>4</u>	<u>65</u>	<u>8</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>25</u>	<u>30</u>
	106	0	0	1	29	11	31	26	15	0

рованных экстрактах содержались лишь следы кальция, магния, натрия, калия, зато значительно больше было железа, кремния и фосфора. Вытяжки из хвои ели и опада березы намного богаче вытяжек из мха-сфагнума кальцием и магнием.

Экстракты из всех видов растительности вымывали из бентонита большое количество минеральных веществ, о чем можно судить по общему выносу зольных элементов (рисунок). При этом сильнее действовали вытяжки из свежей растительности. Катионированные экстракты выносили из минерала больше катионов, анионов и солей, чем исходные. Во всех случаях экстракты из свежей растительности, а также катионированные вытяжки извлекали кальций и магний. При использовании вытяжек из гумифицированных растительных остатков магний всегда вымывался, а кальций в некоторых случаях поглощался в малых количествах (рисунок). При этом в первые сроки взаимодействия в этих вариантах наблюдался вынос кальция, а начиная с 5-го года опыта — поглощение этого элемента. Природа такого явления требует дополнительных исследований.

Как указывалось ранее [1], бентонит сильно насыщен солями натрия, который находится в основном в поглощенном состоянии. При взаимодействии с экстрактами из растительности отмечен значительный вынос натрия, и, по нашим расчетам [4], вымывание водорастворимого натрия составляет 85—100, обменного 7—25 %.

Из исходных вытяжек, полученных как из гумифицированной, так и из свежей растительности, бентонит поглощал 40—75 % внесенного калия (табл. 2 и рисунок); под действием катионированных экстрактов во всех случаях наблюдался вынос калия.

Железо присутствовало в вытяжках в основном в форме железо-органических комплексов и выносилось из бентонита, как правило, в виде этих же соединений. Причем экстракты из свежей растительности оказывали преимущественно более сильное действие, чем вытяжки из гумифицированной (рисунок), что видимо, связано с наличием в них большего набора активных комплексообразователей.

Кремний, как правило, поглощался бентонитом из экстрактов из гумифицированной растительности и выносился с вытяжками из свежей растительности (рисунок). Фосфор и аммоний поглощались минералом соответственно на 42—70 и 100 %.

Таким образом, под действием исходных вытяжек из растительности произошло обогащение минерала углеродом, магнием, калием, азотом и фосфором и обеднение натрием, железом, магнием, а в ряде случаев — кальцием и кремнием.

Катионированные экстракты представляют собой качественно новый реагент, обладающий более выраженными, чем у предыдущих, кислотными свойствами и не содержащий оснований. Следствием этого является и более сильный вынос солей и оснований под действием катионированных вытяжек по сравнению с исходными.

Изменение вещественного состава бентонита неизбежно сопровождается изменением его минералогического состава, что и подтверждается данными рентгенометрического анализа. На дифрактометре ДРОН-1 с FeK α -излучением были получены дифрактограммы для образцов бентонита в целом и фракции $< 5 \text{ мкм}^1$. Как указывалось ранее [1], исходный материал состоит из смеси монтмориллонита, минерала группы цеолитов, небольшого количества слюдяного компонента и следов полевых шпатов. Рентгенометрия образцов бентонита, не разделенных на фракции, показала, что во всех вариантах опыта 1 произошло уменьшение интенсивности отражений цеолита, свидетельствующее о растворении этого минерала под действием экстрактов. При обработке вытяжками из свежих растительных остатков это явление выражено сильнее, что свидетельствует о большей агрессивности этих экстрактов и вполне согласуется с данными, полученными нами ранее [1].

Фракция минерала $< 5 \text{ мкм}$, почти на 100 % состоящая из монтмориллонита, богата натрием. Ее дифрактограммы в опыте 1, сделанные после высушивания фракции над P_2O_5 до 3 %-ной относительной влажности, свидетельствуют о том, что в межслоевом пространстве изученных образцов не содержится больших органических молекул (табл. 3). Исключением был вариант с экстрактами свежего опада березы, где наблюдалось слабое отражение в области 18,6 нм. Нагревание фракции до 350 и 550 °C не привело к полному сжатию большинства опытных образцов, что может быть вызвано наличием небольшого количества гидроксидов алюминия между слоями монтмориллонита. Наименее полное сжатие было в образцах, обработанных вытяжками из свежего опада березы и мха-сфагнума.

В опыте 2 изменения минерального субстрата, фиксируемые в дифрактограммах, носят менее выраженный характер, чем в опыте 1, что, видимо, связано с внесением меньшего количества органического реагента. Заметно слабее, чем в опыте 1, растворялся цеолит, причем не было существенной разницы между вариантами с исходной и катионированной вытяжками, хотя рН первых на 2—3 единицы выше, чем последних. Хлоритизация монтмориллонита не обнаружено. Дифрактограммы фракции $< 5 \text{ мкм}$, насыщенной кальцием и высушенной над P_2O_5 до 3 %-ной относительной влажности, во всех вариантах, кроме тех, где минерал обрабатывали катионированными вытяжками из гумифицированных хвои ели и мха-сфагнума, а также свежей хвои ели, т.е. экстрактами, наиболее богатыми фенольными соединениями, не показали полного сжатия (табл. 1). Вероятно, в этих случаях происходит внутрислоевая

¹ Частицы данного размера получали отмучиванием, для диспергации применялся ультразвук. Коагуляция опытных образцов производилась CaCl_2 , хлор отмывался водой. Исходный образец разделялся центрифугированием.

Рентгенометрические данные для образцов огландлинского бентонита

Вытяжки	РН*вод	d (001), нм				
		исходный	с глице- рином	нагретый до		высушен- ный над Р ₂ О ₃
				330°	550°	
Исходный образец	9,08	15,4	18,10	9,64	9,69	10,66
О п ы т 1						
Из гумифицированной растительности						
Хвой ели	6,63	13,62	17,75	9,84	9,95	12,17
Опада березы	7,63	13,51	17,81	9,73	9,69	12,17
Мха-сфагнуа	5,72	13,16	17,47	9,73	9,81	12,05
Из свежих растительных остатков						
Хвой ели	Не опр.	11,62	18,3— 17,1	9,86	9,95	11,31
Опада березы	» »	12,15	18,6— 17,4	11,3; сл.; 9,9	10,12	18,65
Мха-сфагнуа	» »	11,50	17,86	10,62; 9,9	10,91; 9,99	12,54; 11,74
О п ы т 2 (в числителе — исходная вытяжка, в знаменателе — катионированная)						
Из гумифицированной растительности						
Хвой ели	6,05	13,82**	17,58	9,68	9,54	13,29
	3,00	14,77	17,58	9,68	9,68	12,05
Опада березы	6,81	14,79**	17,86	9,68	9,68	12,88**
	3,42	14,89	17,75	9,68	9,68	13,48; 12,77
Мха-сфагнуа	5,34	15,34	17,86	9,63	9,54	13,00
	3,40	15,17	17,69	9,73	9,54	12,17
Из свежих растительных остатков						
Хвой ели	4,51	14,89	17,81	9,74	9,49	12,17
	3,57	14,89	17,81	9,64	9,64	12,98; 12,3
Опада березы	6,01	14,25	17,86	9,64	9,51	13,19
	3,46	14,69	18,16	9,69	9,64	12,88
Мха-сфагнуа	4,71	14,97	17,58	9,64	9,53	
	3,46	14,89	17,81	9,69	9,63	Не опр.

* Среднее за все сроки.

** Широкий рефлекс.

адсорбция небольшого количества органических веществ.

Данные, полученные в опыте 2, сходны с опубликованными нами ранее [1]. В обоих случаях отмечено большее разбухание монтмориллонита, обработанного экстрактами из гумифицированной растительности, в которых содержалось больше высокомолекулярных веществ, чем в экстрактах из свежей растительности.

Таким образом, при взаимодействии бентонита с водорастворимыми органическими веществами в первые три года происходит разложение таких неустойчивых минералов,

как цеолит, и адсорбция бентонитом органических соединений, в том числе и внутрислоевая.

При взаимодействии более длительном и с большим объемом органических реагентов наблюдается образование в межслоевом пространстве монтмориллонита прослоек гидроокислов алюминия. Источником алюминия для них могут быть продукты растворения цеолита или слабокристаллизованные и рентгеноаморфные гидроокислы алюминия. По-видимому, подобные процессы имеют место в почвах подзолистого типа, для которых характерны процессы хлоритизации набухающих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверева Т. С., Базилинская М. В. О взаимодействии водораство-

римо органического вещества с бентонитом. — Почвоведение, 1976, № 11, с. 137—

143. 2. Кауричев И. С., Базилинская М. В., Заболотнова Л. А. Качественный состав водорастворимого органического вещества, извлекаемого из гумифицированных и негумифицированных растительных остатков. — Изв. ТСХА, 1972, вып. 2, с. 100—109. 3. Кауричев И. С., Базилинская М. В., Заболотнова Л. А. Действие водных экстрактов из гумифицированных и свежих растительных остатков на некоторые минералы и породу. — Изв. ТСХА, 1972, вып. 3, с. 94—

104. 4. Кауричев И. С., Базилинская М. В., Заболотнова Л. А. Действие экстрактов из растительности на вынос и поглощение зольных элементов некоторыми минералами и породой. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 5, с. 95—105. — 5. Орлов Д. С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ АН СССР, 1979.

Статья поступила 13 мая 1980 г.

SUMMARY

The effect of water extracts from fresh and decomposing vegetation on bentonite was studied. It is found that at the first stages of the experiment decomposition of zeolite and adsorption, including interlayered one, of organic substances by montmorillonite take place. Under longer interaction with greater volume of organic agents chloritization of montmorillonite was observed.