

## ХИМИЯ ПОЧВ

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ (ЭВМС) И ГУМУСОВЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КОЛЛОИДНО - ПОЛИМЕРНОМ КОМПЛЕКСЕ ПОЧВЫ

Г.Р. Кекилбаева, Н.В. Еланцева, Ю.Ф. Федяев

*Казахский научно – исследовательский институт почвоведения и агрохимии имени У.У. Успанова, 050060, Алматы, пр-т аль-Фараби, 75в*

Проводится сравнение параметров ЭВМС и гумусовых соединений, их взаимосвязь в коллоидно-полимерном комплексе (КПК) почвы. Исследование продолжает раскрытие направления в почвоведении о внутрисочвенном формировании коллоидно-высокомолекулярных систем.

#### ВВЕДЕНИЕ

Почвы формируются и эволюционируют под влиянием абиотических, биотических и антропогенных факторов, их изменение в первую очередь обуславливается формированием коллоидно-высокомолекулярных систем: синтезом элементоорганических и гумусовых высокомолекулярных соединений.

Современные достижения в коллоидной и высокомолекулярной химии позволяют рассматривать ЭВМС и гумусовые соединения в едином понятии коллоидно-полимерного комплекса (КПК) [1, 2]. Исследование КПК во взаимосвязи его компонентов позволит более объективно и полно судить о внутрисочвенных трансформационных процессах при использовании почв в сельскохозяйственном производстве. Макромолекулы КПК и минеральные дисперсии взаимодействуют между собой и внешними физическими, геохимическими, биохимическими и микробиологическими факторами, определяя основные агрофизические свойства почв.

Работами ряда авторов [1-6] показано, что выделение, фракционирование и исследование почвенных высокомолекулярных соединения является сложной задачей: находясь в неразрывной связи ЭВМС, гумусовые соединения и минеральные дисперсии формируют для данной конкретной почвы свой только ей

присущий коллоидно-полимерный комплекс, ответственный за основные агрофизические свойства и плодородие.

В почвоведении механизм почвенных процессов рассматривался с позиции мицеллярного строения почвенных дисперсий; в настоящее время почвенные дисперсии необходимо рассматривать как макромолекулярные системы в коллоидно-молекулярном комплексе, и для молекулярных веществ мицеллообразование является фрагментативным фазовым состоянием дисперсий в определенном концентрационном и качественном соотношении с дисперсионной средой. Показано, что агрегативная устойчивость коллоидно-высокомолекулярной системы будет меняться в зависимости от трансформации молекулярной части под влиянием синтезирующих и деструкционных процессов [2].

Основатель элементоорганической химии академик К.А. Андрианов выделяет три основных группы высокомолекулярных систем:

- элементоорганические высокомолекулярные соединения (ЭВМС), главные цепи макромолекул которых состоят из неорганических элементов, чаще всего из кремния;

- элементоорганические высокомолекулярные соединения, главные цепи макромолекул которых состоят из углерода и атомов неорганических элементов;

- элементоорганические высокомолекулярные соединения, главные цепи макромолекул которых состоят из углерода, углерода и кислорода, углерода и азота.

Химические и структурные превращения макромолекул в почвах находятся в постоянной динамике обусловленной процессами деструкции и неосинтеза, и интеррагенезис коллоидно-высокомолекулярных систем – это закономерный биосферный процесс образования единого связующего продукта живой и неживой природы на границе литосферы и атмосферы [1, 2].

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

- выделение ЭВМС и фракционирование почвенных суспензий производилось методом центрифугирования на центрифугах РС-6М [3];

- выделение гумусовых соединений и их фракционирование проводилось по методике Тюрина [7];

- молекулярная масса высокомолекулярных соединений определялась по константе седиментации, удельному парциальному объему и характеристической вязкости с использованием гомологических коэффициентов [2,3,5];

- электрические свойства ЭВМС и гумусовых соединений исследовались методами электролиза и электрофореза на электрофорезном анализаторе модели 1202 фирмы «Микромеритикс инструмент корпорейшн» [3];

- установление элементарных связей макромолекул ЭВМС и гумусовых соединений производилось методом инфракрасной спектроскопии на спектрографе UR-20 [3];

- элементный состав высокомолекулярных соединений определялся атомно-эмиссионным анализом путем испарения пробы, помещенной в угольный электрод [3].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предыдущие работы лаборатории ВМС института, а также цикл экспериментальных исследований черноземов Северного Казахстана позволили провести сравнительный анализ некоторых параметров элементоорганических и гумусовых высокомолекулярных соединений и выявить единство и принципиальное различие этих соединений, ответственных за основные параметры плодородия почв.

Фракционирование почвенных суспензий и выделение ВМС осуществлялось согласно указанным методикам, после чего проводилось осаждение ВМС и их тщательный диализ от солей и низкомолекулярных соединений [3, 7].

Особое внимание в экспериментальных работах было уделено определению таких электрофизических параметров как: электропроводность, ионогенный потенциал, молекулярная масса, изоэлектрическая точка.

Впервые были определены ионогенный потенциал и изоэлектрическая точка гумусовых соединений, доказывающие их кислотный характер (таблицы 1, 2).

Были проведены эксперименты по выявлению стабилизирующего эффекта высокомолекулярных соединений на вторичные минералы: альбит, анортит, тальк, каолинит, монтмориллонит, активизированный уголь. В качестве высокомолекулярных стабилизаторов использовались ЭВМС, гумусовые соединения, и для сравнения искусственный полимер К-4.

Обобщенные результаты проведенных многолетних исследований представлены в таблице 3.

В таблице 3 показано, что основой ЭВМС являются кремнийорганические соединения (полисиланы), в которых главную полимерную цепь представляет

Таблица 1 - Электрические свойства гуминовых кислот, выделенных из обыкновенных черноземов Северного Казахстана

Почва-	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Электрическое сопротивление, ом	Удельная электропроводность См/см 10 <sup>-4</sup>	Масса ячейки доэксперимента, г	Масса ячейки после эксперимента, г	Массоперенос, г	Масса подложки, г	Масса подложки с влажным гумусом, г	Масса подложки с сухим гумусом, г	Масса сухого гумуса, г	Объемный коэффициент	Концентрация раствора, %	Ионогенный потенциал, (мв)
Р-64 (0-14) целина	1,4	2430	4,93	34,112	34,150	0,038	3,105	3,125	3,109	0,004	0,0167	2,33	25,64
Р-64 (14-28) целина	1,4	2350	5,10	34,111	34,142	0,031	3,13	3,146	3,134	0,0032	0,0176	2,45	20,15
Р-65 (0-15) пашня	1,4	2000	6,01	34,061	34,084	0,023	2,98	2,994	2,983	0,0029	0,0179	2,48	21,10
Р-65 (15-25) пашня	1,4	1770	6,70	34,048	34,069	0,021	3,01	3,024	3,013	0,0027	0,0027	2,77	20,00

Примечание: описание разрезов почв – доноров приведены в отчете лаборатории ВМС института за 2008 г

Таблица 2 - Определение изоэлектрической точки гумусовых соединений (черноземы обыкновенные)

Меж электродный массоперенос (г)				Условия проведения эксперименты			РН раствора	Добавляемый электролит, мл
Электрод +гумус, г	Электрод, г	Влажный гумус, г	Сухой гумус (105 с), г	Ток электролиза (а)	Концентрация раствора, о/о	Полярность электрода		
Р-64 (0-14) чернозем обыкновенный среднегумусный								
3,178	3,05	0,128	0,021	0,005	2,28	-test	8,6	Чистый раствор
3,19	3,05	0,14	0,023	-	-	-	8,62	+0,03NaOH
3,197	3,05	0,147	0,0241	-	-	-	8,65	+0,006NaOH
3,194	3,045	0,149	0,0245	-	-	-	8,71	+0,09NaOH
3,197	3,045	0,152	0,0248	-	-	-	9,1	0,18 NaOH
3,193	3,04	0,153	0,0251	-	-	-	9,5	+0,036 NaOH
3,187	3,055	0,132	0,0215	0.005	2.28	-test	8,61	Чистый раствор
3,183	3,055	0,128	0,021	-	-	-	8,1	+0,03HCl
3,165	3,055	0,11	0,018	-	-	-	7,15	+0,06HCl
3,166	3,055	0,11	0,019	-	-	-	7,12	+0,08HCl
3,117	3,05	0,067	0,011	-	-	-	6,85	+0,09HCl
3,093	3,05	0,043	0,007	-	-	-	6,45	+0,12HCl
3,068	3,055	0,0184	0,003	-	-	-	6,2	+0,15HCl
3,0567	3,05	0,0067	0,0011	-	-	-	6,12	+0,18HCl
3,118	3,045	0,073	0,0012	-	-	-	5,8	+0,21HCl
3,136	3,05	0,091	0,0015				5,2	+0,24HCl
3,107	3,04	0,067	0,011				4,1	+0,36HCl
3,15	3,045	0,11	0,018				3,2	+0,54HCl

кремний с различными ферроалюмосиликатными ионогенными группами, с незначительными количеством углерода (меньше 1 %) и другими элементами, представленными в виде радикалов, осуществляющих связь через кислород.

Основу полимерной цепи гумусовых соединений представляет углерод, с кислотными карбоксильными группами.

Кремнийорганические соединения (ЭВМС) обладают низкой энергией связи  $-Si-Si-$  – 45 ккал/моль и большой их протяженностью (2,34А); ЭВМС легко разрушаются и вновь синтезируются при почвенных трансформациях. Гумусовые соединения, имеющие в основе полимерной цепи углеродные связи, обладают гораздо большей энергией 80 ккал/моль и меньшей ее протяженностью 1,54 А, и представляют более прочные высокомолекулярные соединения, обеспечивая лучшую агрегацию и водопрочность почвенных дисперсий.

Сравнение молекулярной массы показывает, что масса ЭВМС достигает значений несколько миллионов о.е.м, в то время как масса гумусовых соединений на порядок ниже. Так, если для ЭВМС молекулярная масса варьирует в пределах  $(0,5?4) \cdot 10^6$  о.е.м, то для гумусовых соединений она представлена широким набором соединений в пределах  $(0,05?0,15) \cdot 10^6$  о.е.м. При различных почвенных трансформациях макромолекулы ЭВМС легко разрушаются и вновь синтезируются; так если молекулярная масса ЭВМС выделенных из обыкновенных целинных черноземов составляла  $1,66 \cdot 10^6$  о.е.м, то на пашне молекулярная

масса ЭВМС уменьшалась до  $0,826 \cdot 10^6$  о.е.м. Молекулярная масса гумусовых соединений меньше подвержена трансформационным изменениям, в отличие от ЭВМС.

Анализ ионогенного потенциала показывает, что если для ЭВМС он составляет  $(20?60)$  мв и имеет отрицательную полярность, то для гумусовых соединений ионогенный потенциал, сформированный карбоксильными группами, имеет величину  $(15?25)$  мв и обладает положительной полярностью.

Находясь во взаимосвязи, ЭВМС и гумусовые соединения формируют суммарный электрокинетический потенциал почвенных дисперсий равный их разнице; так электрокинетический потенциал для обыкновенных черноземов равен  $(1?5)$  мв отрицательной полярности.

Исследования изоэлектрической точки (точка нулевого потенциала) показали, что ее значение для ЭВМС наблюдается при рН равном  $(2,7?2,9)$ , а для гуминовых соединений значение изоэлектрической точки наблюдалось при рН равной  $(5,8?6,2)$  (таблица 3).

Эксперименты по определению стабилизирующего действия ЭВМС, ГК и К-4 (искусственный полимер) на дисперсии вторичных минералов показали, что наибольший стабилизирующий эффект проявляют ЭВМС, особенно выделенные из целинных почв. Для искусственного полимера К-4 стабилизирующие свойства выражены в 2-3 раза слабее и наименьший стабилизирующий эффект проявляют гуминовые соединения.

Таблица 3 - Сравнительная характеристика элементоорганических и гумусовых высокомолекулярных соединений

ЭВМС	ГК
Основная полимерная цепь -Si-Si-Si-	Основная полимерная цепь -C-C-C-
Молекулярная масса о.м.е. (0,83?1,66)10 <sup>6</sup> о.е. ? ? ?	Молекулярная масса о.м.е. (0,05?0,15)10 <sup>6</sup> о.е.
Энергия связи ? ? ? -Si-Si-  40 ккал/моль	Энергия связи  -C-C-  90 ккал/моль
Длина связи 2,34А	Длина связи 1,54А
Ионогенный потенциал -(20?60) мв	Ионогенный потенциал +(15?25) мв
Сродство к воде. Гидрофильные	Сродство к воде. Гидрофильные
Химический состав 80?90% - аморфный Si; 15?20% полутвёрдые окислы Fe и Al и наличие различных функциональных групп	Химический состав C от 36 до 62%; N -2,5?5%; негидролизующий азот 25?30% и наличие различных функциональных групп
Электропроводность (1?20) x 10 <sup>-5</sup> См/см	Электропроводность (4?6) x 10 <sup>-5</sup> См/см
Изоэлектрическая точка рН = (2,7?2,9)	Изоэлектрическая точка рН = (5,8?6,2)
Более выражены стабилизирующие и сорбционные свойства	Стабилизирующие свойства более слабые

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Тонкодисперсная часть почвы представлена коллоидными частицами окруженными высокомолекулярными оболочками, состоящими из гумусовых и элементоорганических высокомолекулярных соединений, находящихся в сложной взаимосвязи.

2. Оценивая роль высокомолекулярных соединений в коллоидно-полимерном комплексе можно выделить их

следующие основные функции:

- а) структурная функция;
- б) защитная функция (предохранение коллоидов от интенсивного выветривания);
- в) генетическая функция;
- г) функция реализации плодородия почвы;
- д) экологическая функция.

3. В отличие от элементоорганических высокомолекулярных соединений,

имеющих отрицательный потенциал, гумусовые высокомолекулярные соединения имеют положительную полярируемость. Суммарный электрокинетический потенциал почвенных дисперсий определяется их суммой.

4. Гумусовые соединения формируют более водопрочную агрономически ценную структуру обладая высокой межэлементной энергией связи и меньшей ее протяженностью.

5. ЭВМС в отличие от гумусовых соединений являются более подвижными мобильными соединениями, они легко синтезируются и разрушаются при внутрипочвенных трансформациях.

6. Находясь в тесной взаимосвязи, ЭВМС и гумусовые соединения определяют суммарное влияние на агрофизические свойства почвы. Изучение их взаимосвязи позволит более полно оценить генетические и потенциальные особенности почвы, обеспечить прогноз и осуществить их экологический мониторинг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яцынин Н.Л. Коллоидно-высокомолекулярные системы солонцов Северного Казахстана. Автореф. докт. дисс. Ташкент. 1994. 37с.
2. Яцынин Н.Л. Теоретические основы учения об интеррагенезисе коллоидно-высокомолекулярных систем. Алматы. 1995. 101 с.
3. Яцынин Н.Л., Сейфуллина С.М., Федяев Ю.Ф. Богусевич Г.Н., Улманов Т.А. Коллоидно-полимерный комплекс и методы его исследования. Алма-Ата. 1992. 127 с.
4. Сейфуллина С.М., Яцынин Н.Л., Федяев Ю.Ф. Элементоорганические высокомолекулярные соединения почв и их генезис // Состояние и рациональное использование почв Республики Казахстан. Алматы. 1998. С. 165-168.
5. Сейфуллина С.М., Федяев Ю.Ф., Орлова М.А., Кекилбаева Г.Р. Определение молекулярной массы элементоорганических высокомолекулярных соединений почв Северного Казахстана // Состояние и перспективы развития почвоведения. Алматы. 2005. С. 142-143.
6. Сейфуллина С.М., Федяев Ю.Ф., Тоескин Ф.Г., Еланцева Н.В., Соколова Т.М., Кекилбаева Г.Р. Элементоорганические высокомолекулярные соединения почв и их свойства // Почвоведения и агрохимия. №1. 2008. С. 48-61.
7. Тюрин И.В. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М.: Наука. 1965. 319 с.

#### ТҮЙІН

Бұл мақалада топырақтың коллоидты полимерлі кешеніндегі (КПК) элементорганикалық жоғары молекулалық қосылыстар мен гумусты қосылыстардың көрсеткіштерінің байланысы салыстырылады. Зерттеу топырақ құрамында коллоидты жоғары молекулалық жүйелердің түзілуін ашып көрсетудегі топырақтану ғылым саласындағы жаңа бағыттың жалғасы.

#### SUMMARY

In article comparison of parameters elementary - organic high-molecular connections and humus connections their interrelation in colloid polymeric a complex (CPC) of ground is carried spent. Research continues disclosing a direction in soil science about intrasoils formation colloid high-molecular systems.