

# ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ЖЕСТКО СВЯЗАННОЕ ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ С ЛАБИЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Гиниятуллин К.Г.,<sup>1</sup> Шинкарев А.А.,<sup>1</sup> Шинкарев А.А.(мл),<sup>2</sup> Латыпов М.К.,<sup>1</sup> Лыгина Т.З.,<sup>2</sup>  
Губайдуллина А.М.<sup>2</sup>

Казанский государственный университет<sup>1</sup>, ЦНИИГеолнеруд<sup>2</sup>, Казань, [Ginijatul-lin@mail.ru](mailto:Ginijatul-lin@mail.ru)

Современные экологические проблемы, прежде всего проблема глобального потепления, делают актуальным изучение органического вещества почв (ОВ) и прежде всего гумусовых веществ (ГВ) не только в аспекте их протекторных свойств, но и как природного резервуара обеспечивающего эффективный вывод атмосферного CO<sub>2</sub> из глобального круговорота. Понятие «гумусовые вещества» объединяет неопределенно большое множество различных химических индивидуальностей, в состав которых могут входить любые структурные субъединицы органических соединений - продуктов нормального метаболизма автотрофных и гетеротрофных организмов и дериватов их неполного разложения. В реальных почвенных условиях ГВ присутствуют как невалентно и валентно связанная совокупность, являющаяся частью пространственно структурированных систем, в которых гетерогенность адсорбционных поверхностей вторичных минералов сложным образом сочетается с гетерогенностью органических макромолекул и внутри- и межмолекулярных сшивок [2]. Органические компоненты подобных сложных систем характеризуются различной устойчивостью к микробной деструкции, как из-за особенностей химического строения [7], так и из-за особенностей структурирования в составе глино-металло-органического комплекса почв, прежде всего характера связи с поверхностями глинистых минералов [4]. В последнее время для выделения наиболее устойчивой к биохимическому разложению фракции ГВ все шире стали использоваться методы окислительной деструкции почвенного ОВ [5]. При этом высказывались предположения, что наиболее устойчивая к деструкции часть ГВ из общего пула устойчивых соединений может находиться в межпакетном и (или) межслоевом пространстве глинистых минералов [6].

В данной работе приводятся некоторые результаты изучения характера наиболее устойчивого к окислительной деструкции ОВ, образовавшегося в эксперименте, моделирующем взаимодействие разлагающихся растительных остатков с глинистой породой. В качестве объектов исследования использовались образцы, полученные в 3-летнем эксперименте по изучению трансформации глинистых минералов при взаимодействии исходной и предварительно декальцированной лингуловой глины с разлагающимися растительными остатками [1]. При проведении эксперимента обеспечивались условия, близкие по воздушному режиму и составу микрофлоры к дерновым горизонтам почв. В первом варианте опыта обеспечивался постоянный режим увлажнения, второй вариант выдерживался в тех же условиях, но периодически подвергался мягкому высушиванию, с последующим увлажнением до исходного состояния.

Для качественной характеристики ОВ, образовавшегося при разложении растительных остатков, использовали метод фракционного растворения ГВ из почв 0,2 моль/л раствором LiOH в непрерывно уменьшающемся градиенте концентраций LiCl от 8 до 0,2 моль/л [3]. Навеска образца составляла 0,2 гр, градиент концентраций разворачивался в течении 112 мин, выход фракций оценивался по оптической плотности порций элюатов (при l=1 см, λ=400 нм) отбиравшихся через 4 мин. Результаты фракционирования показывают, что во всех вариантах опыта (с высушиванием и без высушивания) как для образца декальцированной лингуловой глины, так и недекальцированной преобладают фракции ГВ выделяющиеся при высоких концентрациях осадите-

ля (LiCl). В первую половину времени развертки градиента от 0 до 56 мин для декальцированной породы выход ОВ составляет в варианте без высушивания – 67,8 % от общего выхода, с высушиванием - 71,3 %, для недекальцированной породы без высушивания – 67,9 %, с высушиванием – 72,1 %. Разница обнаруживаемая между вариантами с высушиванием и без высушивания незначительна и даже для фракционирования проведенного в четырехкратной повторности не достигает значимой величины (дисперсионное отношение для декальцированной породы  $F=2,06$ , для недекальцированной  $F=2,66$  при критическом значении  $F_S=5,99$  при 5% уровне значимости). Результаты фракционирования показывают, что в образцах преобладают низкомолекулярные гидрофильные ОВ - продукты неполного микробного разложения растительных остатков, характеризующиеся достаточно высокой подвижностью. Для различных вариантов опыта качественных состав ОВ примерно одинаков.

Фракция ила (<2,5 мкм) выделялась отмучиванием суспензии после обработки образцов 1 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , отмывки их дистиллированной водой с последующей многократной обработкой в течение 7-10 дней  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) при комнатной температуре. Спектры дифракции регистрировались в линейной шкале обратных межплоскостных расстояний с размерностью  $\text{\AA}^{-1}$  при шаговом режиме с шагом  $0,0008 \text{\AA}^{-1}$  от воздушно-сухих и насыщенных этиленгликолем препаратов. Совокупность базальных рефлексов регистрировали на дифрактометре ДРОН-3М. Содержание компоненты смектита в условной шкале определялось по концентрации в объекте лабильных слоевых поверхностей методом адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛА) на основе их способности адсорбировать люминесцентный краситель - родамин 7Ж после полной диспергации и пептизации глинистых частиц цитратом Na. Исследование термического поведения в динамических неизотермических условиях проводилось на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства Netzsch. Масс-спектры электронной ионизации ОВ получены на хромато-масс-спектрометре TRACE MS фирмы ThermoQuest/Finnigan. Был использован прямой ввод с водяным охлаждением (DIP). Валовое содержание органического углерода определялось на CHNS/O анализаторе PE 2400 Series II производства Perkin Elmer.

Было обнаружено несоответствие между расчетным содержанием смектитового компонента, полученного методом рентгеновского фазового анализа и методом АЛА. По результатам определения *OE* (АЛА) глин с использованием органических катионов смектитовые межслои илистой компоненты исходной породы в процессе инкубации с разлагающимися растительными остатками практически полностью сохраняются, по данным рентгеновского анализа наблюдается их значительное снижение, особенно в варианте без высушивания. Лабильные пакеты исходной фракции ила в процессе инкубации с разлагающимися растительными остатками почти полностью сохраняются, однако значительная их часть перестает давать вклад в рентгеновскую дифракцию. Логично объяснить явление тем, что оставшиеся после обработки 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  молекулы ОВ самой разной формы и размера, проникая в лабильное межслоевое пространство, нарушают строгую периодичность структуры по нормали к слоям. Часть органических молекул допускает гомогенизацию пакетов смектита этиленгликолем, другая, более прочно связанная, нет.

Было показано, что использованная при пробоподготовке достаточно жесткая обработка  $\text{H}_2\text{O}_2$  не удаляет полностью ОВ, как из исходной породы, так и из образцов взаимодействовавших с разлагающимися растительными остатками. Содержание валового  $S_{\text{орг}}$  образце ила выделенного из декальцированной исходной породы (после жесткой обработки  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) составило 1%, из декальцированной породы взаимодействовавшей с ОВ при постоянной влажности - 2,2 %, при периодическом высушивании - 2,6 %. Результаты термического анализа образцов ила показали, что общая потеря массы при

нагреве до 700 °С существенно различается и составляет 11,6% у фракции, выделенной из исходного образца, 14,2% - из образца, который инкубировался с растительными остатками при постоянной влажности и 16,0% - из образца, инкубированного при периодической сушке. При этом кривые ДТГ фракции, выделенной из модифицированных образцов, резко отличаются от контрольного образца потерей массы в температурном интервале 250-400 °С, которая у последнего выражена в слабой степени. Для той же температурной области на кривых ДСК модифицированных образцов проявляется экзотермический эффект. Потеря массы и экзотермический эффект вполне очевидно связаны с удалением органических компонентов. Однозначные свидетельства присутствия ОВ в образцах, подвергнутых обработке 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, были получены также прямой масс-спектрометрией компонентов, удаляющихся из образцов при нагреве до 400 °С. Диапазон значений m/z «осколков» ОВ, удаляемых при термическом разложении образцов, оказался достаточно широким. Судя по их сложному набору, как ископаемое ОВ исходной лингуловой глины, так и «новое» ОВ, появившееся за счет взаимодействия с разлагающимися растительными остатками, не являются смесью низкомолекулярных органических соединений относительно простого состава. Причем для образцов инкубированных с разлагающейся органикой относительное содержание осколков с низкими значениями m/z значительно выше.

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что компоненты ОВ определенной природы, образующиеся при разложении растительных остатков способны внедряться в лабильные межслоевые промежутки, формируя природные органо-сметитовые композиты обеспечивающие жесткую фиксацию ОВ в почвах, в устойчивой для деструкции форме. (Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ).

1. Гиниятуллин К.Г., Кринари Г.А., Шинкарев А.А.(мл), Шинкарев А.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М. Структура модельных глинисто-гумусовых комплексов // Ученые записки Казанского государственного ун-та. Естеств. науки. 2006. Т. 148, Кн. 4. С. 75-89.
2. Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Кринари Г.А., Мельников Л.В., Гневашев С.Г. Органические компоненты глино-металло-органического комплекса почв лесостепи (теоретические и экспериментальные аспекты изучения) Казань: Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007. 248 с.
3. Шинкарев А.А., Латыпов М.К., Гиниятуллин К.Г., Храмченков М.Г. Использование фракционного растворения для исследования сродства органических компонентов к почвенной матрице // Почвоведение. 2006. № 11. С. 1331–1341.
4. Eusterhues K., Rumpel C., Kleber M., Kögel-Knabner I. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation // *Organic Geochemistry*. 2003. V. 34. P. 1591–1600.
5. Eusterhues K., Rumpel C., Kögel-Knabner I. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation // *Organic Geochemistry*. 2005. V. 36. 1567–1575.
6. Schulten H.-R., Leinweber P., Theng B.K.G. Characterization of organic matter in an inter-layer clay - organic complex from soil by pyrolysis methylation-mass spectrometry // *Geoderma*. 1996. V. 69, N 1-2. P. 105-118.
7. Six J., Conant R.T., Paul E.A., Paustian K. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils // *Plant and Soil*. 2002. V. 241. P. 155–176.