

KAZIMIERZ WILK

WSTĘPNE BADANIA NAD TWORZENIEM SIĘ PRÓCHNICZNYCH
KOMPLEKSÓW ORGANICZNO-MINERALNYCH¹

Katedra Chemii Rolnej WSR Wrocław. Kierownik — prof. dr. K. Boratyński

Wprowadzona do gleby substancja organiczna ulega różnym przeobrażeniom, tworząc z kationami metalo-organiczne połączenia i kompleksy z gliniastą częścią gleby. Naturę kompleksów organiczno-mineralnych, tj. charakter związku między komponentami organicznymi i mineralnymi (wymiana jonów, adsorpcja, tworzenie się chelatów, procesy koagulacji itp.) najlepiej jest badać w tzw. doświadczeniach modelowych. Główna uwaga koncentruje się przy tym na kwasach huminowych i fulwowych oraz na minerałach ilastych z grupy kaolinitowej bądź montmorylonitowej [1, 2, 6, 7, 9]. Są to składniki, których występowanie w glebach decyduje w dużej mierze o produktywności gleby. Niemniej jednak istnienie kwasów huminowych bądź fulwowych w glebie jako swoistych związków organicznych jest coraz bardziej kwestionowane. Niektórzy badacze [8] uważają, że związki próchniczne tworzą jednolity kompleks, który w procesie wydzielania z gleby zostaje sztucznie rozdzielony pod wpływem chemicznych odczynników na wiele frakcji: kwasy fulwowe, hymetamelanowe, huminowe.

Pierwsze wstępne badania nad tworzeniem się kompleksów organiczno-mineralnych przeprowadzono z jednym z wariantów doświadczeń modelowych. Do badań wzięto frakcję związków próchnicznych rozpuszczalną w roztworze $0,1n \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{pH} = 7$. Frakcji tej nie rozdzielano na kwasy huminowe i fulwowe, lecz badano ją w całości. W opracowanej przez nas metodzie oznaczania składu próchnicy w glebach mineralnych

¹ Praca wykonana w czasie odbywania stażu naukowego w ZSRR, w Katedrze Gleboznawstwa Instytutu Rolniczego w Leningradzie pod kierunkiem prof. L. N. Aleksandrowej.

[4, 5] frakcję próchnicy rozpuszczalną w $0,1n \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{pH} = 7$ rozpa-
trujemy w całości jako ruchome związki próchniczne.

Do badań użyto związków próchnicznych wyekstrahowanych z roz-
kładającej się koniczyny (w ciągu 5 miesięcy przy 60% wilgotności) roz-
tworem $0,1n \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{pH} = 7$. Wyciąg odwirowywano na wirówce
przez 30 minut przy 8 tys. obrotów na minutę, sączono przez świece fil-
tracyjne, zagęszczano na łaźni wodnej przy 60°C do niewielkiej objęto-
ści i dializowano do zaniku reakcji na jon PO_4''' . Oczyszczone związki
próchniczne (dializat) zawierały 1,06 mg C w 1 ml, pH wynosiło 5,2, sorpc-
cja wymienna — 292 mg-równ./100 g C. Skład elementarny preparatu
powietrznie suchego (w przeliczeniu na absolutnie suchą bezpopielną
masę) przedstawiał się następująco: C — 48,38%, H — 5,38%, N — 6,21%,
O — 40,03%, C : H = 9,0, C : N = 7,8, zawartość popiołu 3,28%.

W celu zbadania charakteru związku między połączeniami próchnicz-
nymi i minerałami ilastymi przygotowano formy sodową i wapniową
kaolinu i askanitu przez nasycenie tych ostatnich $1,0n$ roztworami
 Na_2SO_4 lub $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Z kolei próbki odmywano od nadmiaru soli wodą
destylowaną: w przypadku nasycenia próbek Na_2SO_4 — do zaniku reakcji
na jon SO_4'' , w przypadku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — do braku reakcji na jon Ca^{++} .

Przewidując możliwość mechanicznego zatrzymania związków próch-
nicznych na minerałach włączono do badań także obojętny piasek kwar-
cowy o różnej wielkości ziarn. Piasek oczyszczano przez potraktowanie
go kwasem solnym, a następnie przemywano wodą do zaniku reakcji
na Cl' .

Nasycenie minerałów związkami próchnicznymi prowadzono w nastę-
pujący sposób. Próbkę minerału umieszczano w parownicze i kilkana-
ście razy zwilżano roztworem związków próchnicznych (dializat) do kon-
systencji ciasta i podsuszano w termostacie przy 28°C po każdym zwil-
żeniu, nie dopuszczając do całkowitego wysuszenia. Po wprowadzeniu
określonej ilości związków próchnicznych próbki wyjmowano z termo-
statu i doprowadzano do stanu powietrznie suchego.

O charakterze związku połączeń próchnicznych z minerałami, obec-
ności lub braku wiązań z krystaliczną siatką minerałów można wnioskow-
ać z zachowania się grup funkcyjnych związków próchnicznych w pre-
paratach modelowych. W tym celu w minerałach czystych, w minerałach
nasyconych związkami próchnicznymi oraz w związkach próchnicznych
oznaczono sorpcję wymienną kationów za pomocą roztworu BaCl_2 , zbu-
forowanego mieszaniną wodorotlenku barowego i kwasu octowego [3].

W drugiej części preparatów oznaczono zawartość C ogółem, a związ-
ki próchniczne ekstrahowano kolejno wodą, $0,1n \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{pH} = 7$,
 $0,1n \text{ NaOH}$, stosując przy każdym wydzielaniu wyczerpującą ekstrakcję
danym rozpuszczalnikiem. Wyciągi po odwirowaniu w ciągu 30 minut

Charakterystyka minerałów - Characteristics of minerals

Tabela 1

Preparat - Preparation	pH		Ilość wprowadzonego C Amount of liberated C %
	wyjściowych initial	preparatów of preparations	
Piasek kwarcowy - Quartz sand:			
Ø 0,25 - 0,5 mm	7,1	6,0	1,86
11800 cm ² /g sq cm/g	6,8	6,2	1,98
Kaolin - Kaolinite - Na	7,3	6,6	1,98
Kaolin - Kaolinite - Ca	7,2	6,7	1,82
Askanit - Askanite - Na	6,4	6,1	1,88
Askanit - Askanite - Ca	6,6	6,2	1,88

Tabela 2

Ilości związków próchnicznych wydzielone z preparatów organiczno-mineralnych w procentach ogólnej zawartości C
Amounts of humates extracted for organic-mineral solutions in percent of total C

Ekstrakcja - Extraction	Piasek kwarcowy Quartz sand		Kaolin Kaolinite Na	kaolin Kaolinite Ca	Askanit Askanite Na	Askanit Askanite Ca
	0,25-0,5 mm	11800 cm ² /g				
H ₂ O	34,9	37,1	31,8	25,9	26,2	25,8
0,1n Na ₄ F ₂ O ₇	65,0	62,9	66,4	68,7	71,9	69,2
0,1n NaOH	n.o. n.d.	n.o. n.d.	n.o. n.d.	2,6	n.o. n.d.	2,9
ΣC wyekstrahow. extracted	99,9	100,0	98,2	97,2	98,1	97,9
C po ekstrakcji oznaczony C determined after extraction	n.o. n.d.	n.o. n.d.	1,5	1,9	1,3	1,4

Tabela 3

Sorpcja wymienna kationów w preparatach organiczno-mineralnych mg-równ./100 g preparatu
Exchange sorption of cations in the organic-mineral preparations

Preparat Preparation	Sorpcja - Sorption			Różnica Difference (C - B)
	przed dodaniem związków próchn. before addition of humic comp.	po dodaniu związków próchn. after addition of humic comp.	wyliczona computed	
	A	B	C	
Piasek kwarcowy - Quartz sand:				
Ø 0,25 - 0,5 mm	0,00	5,38	5,43	- 0,05
11800 cm ² /g	0,64	6,36	6,42	- 0,06
Kaolin - Kaolinite - Na	5,37	11,02	11,15	- 0,13
Kaolin - Kaolinite - Ca	3,97	9,14	9,28	- 0,14
Askanit - Askanite - Na	15,99	21,38	21,48	- 0,10
Askanit - Askanite - Ca	12,60	17,96	18,09	- 0,13

przy 8 tys. obrotów na minutę były mętne i dlatego sączono je przez filtry membranowe. Zawartość węgla organicznego w preparatach i wyciągach oznaczano metodą Tiurina.

Wyniki analiz podano w tab. 1, 2, 3.

Z tabeli 2 wynika, że do wyciągu wodnego przechodzi z preparatów piasku kwarcowego około 35%, a z preparatów kaolinu i askanitu 25 do 30% związków próchnicznych dodanych do minerałów. W kolejnej wyczerpującej ekstrakcji 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — pH = 7 praktycznie wydzielone zostają wszystkie związki próchniczne. Znikome ilości połączeń organicznych (rzędu 1—2% w stosunku do C ogółem), które znajdujemy w preparatach po ekstrakcji, mieszczą się w granicach błędu i mogą być nie brane pod uwagę. A więc w badanych przez nas mieszaninach organiczno-mineralnych nie było chemicznego wiązania poprzez główne wartościowości między związkami próchnicznymi i krystaliczną siatką minerałów ilastych. Można tu mówić jedynie o mechanicznym zatrzymaniu (adsorpcji) związków próchnicznych na minerałach ilastych.

Wyliczona sorpcja wymienna (C) z preparatu czystego (A) i związków próchnicznych wprowadzonych do preparatu w porównaniu z sorpcją oznaczoną w preparatach organiczno-mineralnych (B) wskazuje na brak chemicznego wiązania między związkami próchnicznymi i minerałami (tab. 3). We wszystkich preparatach minerałów piasku kwarcowego, kaolinu i askanitu obserwujemy pełną addytywność sorpcji wymiennej kationów. Odchylenia od danych wyliczonych dla sorpcji wymiennej kationów w preparatach są niewielkie i leżą w granicach błędu doświadczenia (patrz tab. 3, ostatnia kolumna).

LITERATURA

- [1] Aleksandrowa L. N.: Processy wzajemodziejstwa guminowych wieszczeń z mineralnej czastii poczwy. Poczwoedien. 9, 1954, s. 23.
- [2] Aleksandrowa L. N., Nad M.: O prirode organo-mineralnych koloidow w mietodach ich izuczenija. Poczwoedien. 10, 1958, s. 21.
- [3] Arinuszkin E. W.: Rukowodstwo po chimiczeskomu analizu poczw. Izdat. Moskow. Gos. Uniwier., 1961.
- [4] Boratyński K., Wilk K.: Investigations in complex use of different extractants [NaF , $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaOH] for extraction of organic complexes from soil. Studies about humus. Praha 1962, s. 27.
- [5] Boratyński K., Wilk K.: Nowa metoda analizy frakcjonowanej związków próchnicznych w glebach mineralnych. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Roln., 40a, 1963, s. 157.
- [6] Evans L. T., Russell E. W.: The adsorbtion of humic and fulvic acids by clays. J. Soil. Sci, 10, 1959, s. 119.
- [7] Mukerjee H.: Studies on the nature of humus and clay-humus complex. J. Indian Chem. Society, 33, 1956, s. 744.

- [8] Scheffer F., Ulrich B.: Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. III. Humus und Humusdingung. Stuttgart 1960.
- [9] Sen B. C.: Studies on the adsorbtion of humic acid on clays and the role of metal cations in humus adsorbtion. J. Indian Chem. Society, 37, 1960, s. 793.

К. ВИЛЬК

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГУМУСОВЫХ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Кафедра Агрохимии Вроцлавской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

В модельных опытах изучали образование комплексов гумусовых соединений (растворимых в 0,1н $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH = 7) с илистыми минералами.

В условиях опыта не констатирована химическая связь между соединениями гумуса и кристаллической сеткой каолина и асканита. В органо-минеральных препаратах сказывалась механическая адсорбция гумусовых соединений на минералах.

K. WILK

PRELIMINARY INVESTIGATIONS ON THE FORMATION
OF ORGANIC-MINERAL HUMUS COMPOUNDS

Department of Agrochemistry College of Agriculture Wrocław Head — Prof. Dr. K. Boratyński

Summary

The formation of humic compounds from humus complexes, soluble in 0,1n $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH = 7), and clay minerals was studied.

In experimental conditions no chemical bond was observed between the humus complexes any the crystal lattices of kaolinite and askanite. In the organic-mineral preparations the humus complexes were mechanically adsorbed on the minerals.

