И. В. ТЮРИН

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВЫ И ЕГО РОЛЬ В ПЛОДОРОДИИ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ПОЧВЕННЫЙ ИНСТИТУТ ИМ. В. В. ДОКУЧАЕВА

И. В. ТЮРИН

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВЫ И ЕГО РОЛЬ В ПЛОДОРОДИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА · 1965



АКАДЕМИК
И. В ТЮРИН

ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ ТЮРИН

(1892—1962)

В историю почвоведения имя Ивана Владимировича Тюрина войдет как имя большого ученого, строгого экспериментатора, труды которого посвящены изучению широкого круга важных теоретических и практических проблем почвоведения и земледелия.

Иван Владимирович родился 3 ноября 1892 г. в б. Мензелинском уезде Уфимской губернии. Среднее образование он получил в б. Самарском сельскохозяйственном училище, по окончании которого поступил в Петровскую (ныне Тимирязевскую) сельскохозяйственную академию, которую окончил в 1919 г.

В студенческие годы И. В. Тюрин начал научно-исследовательскую деятельность в лабораториях академиков Н. Я. Демьянова и В. Р. Вильямса. К этому времени относятся две выполненные им работы: «Синтез стереоизомерных 1-4-дибромгексаметиленов» и «Исследование почв Брянского опытного лесничества».

И. В. Тюрин не раз отмечал, что студенческие годы в Тимирязевской сельскохозяйственной академии, особенно первые шаги в научно-исследовательской работе, сделанные в лабораториях Н. Я. Демьянова и В. Р. Вильямса, определили основное направление его научного пути — интерес к вопросам генезиса и плодородия почв и в равной мере к проблемам, связанным с биологией и биохимией почв, особенно к проблеме органических веществ в почве.

Первый период самостоятельной научной и педагогической деятельности И. В. Тюрина (1919—1930 гг.) протекал в Казани, где он занимал последовательно должности ассистента кафедры почвоведения лесного факультета Казанского университета (1919—1922 гг.), доцента кафедры почвоведения в Казанском сельскохозяйственном институте и физико-математического факультета Казанского государственного университета. В 1928 г. Иван Владимирович был избран профессором вновь утвержденной кафедры почвоведения в Казанском университете.

В этот период он проводит исследовательскую работу в области химии почв и почвенно-географического исследования территории Татарии, Чувашии и прилегающих областей Приуралья.

В эти годы И. В. Тюрин вырос в крупного исследователя почвоведа-генетика и почвоведа-географа докучаевской школы. Уже одна из первых почвенно-географических работ Ивана Владимировича «Песчаные почвы сосновых боров в окрестностях Казани», доложенная им на Всесоюзном съезде почвоведов в 1921 г., была оценена представителями старшего поколения почвоведов (К. Д. Глинка, С. С. Неуструев, Л. И. Прасолов, В. В. Геммерлинг и др.) как образец почвенно-географических исследований. В дальнейшем Иваном Владимировичем написаны монографические

работы о почвах Татарии, Чувашии и других территорий. Среди этих работ особенно заслуженной известностью пользуется краткая, но мастерски составленная обобщающая работа «К вопросу о генезисе и классификации лесостепных и лесных почв». В период опубликования этой работы (1930) подавляющее большинство почвоведов стояло на позициях акад. С. И. Коржинского о происхождении серых лесных земель путем деградации черноземов под влиянием наступавших на них лесов. И. В. Тюрин в своей работе развил положение «о возможности процессов реградации оподзоленных лесных почв под влиянием дернового процесса, вызываемого травянистой луговой и лугово-степной растительностью, сменившей истребленные леса». К этой теории реградации подзолистых почв в серые лесные земли И. В. Тюрин возвращается в ряде других работ.

В 1930 г. И. В. Тюрин получил приглашение перейти на работу в Почвенный институт им. В. В. Докучаева Академии наук СССР на должность старшего почвоведа и одновременно в Ленинградскую лесотехническую академию профессором, заведующим кафедрой почвоведения, в связи с чем и переехал в Ленинград.

Со времени переезда И. В. Тюрина в Ленинград заметно меняется содержание и направление его исследований в области почвоведения. Сохраняя интерес к вопросам генезиса и географии почв (экспедиции в Воронежскую, Тульскую области, Удмуртию, Закавказье и др.), Иван Владимирович главное внимание переносит на изучение органического вещества почвы.

Уместно напомнить, что еще основоположники русского генетического почвоведения В. В. Докучаев и П. А. Костычев большое внимание уделяли изучению перегноя и его роли в почвообразовании и плодородии почвы. Их идеи развивались в трудах Н. М. Сибирцева, В. Р. Вильямса, С. П. Кравкова, А. А. Шмука; к этому ряду виднейших исследователей относится и И. В. Тюрин.

Изучение органического вещества почв Иван Владимирович логически начал с методических работ. Уже в первые годы пребывания в Ленинграде он разработал методики определения углерода и азота в почве, точность и доступность которых способствовали их широкому внедрению в почвенные и агрохимические исследования и тем самым расширили возможности изучения органического вещества почв в научно-исследовательских и опытных учреждениях и вузах страны. Такими методами являются объемный метод определения гумуса при помощи хромовой кислоты; микрохромовый метод определения общего азота в почве; объемно-весовой метод определения общего углерода, дающий представление не только о количестве, но и о качестве органического вещества — степени его окисленности.

Сравнительные данные определений углерода, полученные методами, разработанными И. В. Тюриным, и методами, принятыми в международной практике почвенных исследований, послужили темой его сообщения, представленного на III Международный конгресс почвоведов, состоявшийся в Англии в 1935 г.

В настоящее время предложенные им методы определения органического углерода и азота в почвах и растворах нашли широкое применение также и в смежных с почвоведением дисциплинах — грунтоведении, геохимии, гидрологии и других областях.

В те же годы И. В. Тюрин приступил к составлению монографии, посвященной органическому веществу почвы, которая явилась первым в СССР капитальным трудом в этом разделе науки о почве. Монография, носящая название «Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии», была издана Сельхозгизом в 1937 г. Она содержит шесть глав, последовательно и тесно связанных между собой. В первых главах рассмотрены биохимический состав растительных остатков и процессы их превращения в почве. Далее приведены данные, характеризую-

щие главнейшие группы соединений, входящих в состав гумуса. Изложены материалы, иллюстрирующие многообразную роль гумуса в процессах почвообразования (в выветривании минералов, формировании почвенного профиля, подзолообразовании, образовании солонцов). Особая глава посвящена роли гумуса в плодородии почв (гумус как источник питательных и физиологически активных веществ для растений; влияние на физические, водные свойства, тепловой режим, на структурное состояние почвы). Рассмотрено значение различных приемов агротехники и мелиорации для регулирования количества и состава гумуса.

В монографии изложены методы изучения почвенного гумуса, приведена характеристика его содержания и состава в основных типах почв. Систематизирована обширная отечественная и зарубежная литература, список которой включает около 800 названий.

Опубликование монографии явилось важным событием, которое, несомненно, послужило основой для развития исследований в области почвенного гумуса в СССР.

В этой монографии И. В. Тюрин выступает с концепцией о гумусовых веществах почвы как о группе высокомолекулярных веществ специфической природы, образование которых обязано сложным биохимическим процессам. Концепция И. В. Тюрина принципиально отличалась от представлений известного американского микробиолога С. А. Ваксмана, обобщенных в его монографии «Гумус, происхождение, химический состав и значение его в природе». Эта монография в переводе на русский язык была издана Сельхозгизом в 1936 г., т. е. несколько ранее монографии И. В. Тюрина.

Оценивая положительно исследования Ваксмана в области изучения биохимии процесса гумусообразования, И. В. Тюрин в своей монографии критически рассмотрел представления Ваксмана о гумусе как о смеси продуктов распада органических остатков и о лигно-протеиновом комплексе как о ядре гумуса и указал на необоснованность отрицания им существования специфических для почвы гумусовых веществ как природных соединений. Попытки использовать рекомендованные Ваксманом приемы анализа состава гумуса (которые, в соответствии с его взглядами, в значительной мере повторяют схему анализа растительных веществ) оказались малоудачными: своеобразные отличия, присущие гумусу генетически различных почв, этими приемами выявить не удалось.

Исходя из этих представлений, И. В. Тюрин в последующие годы приступает к изучению природы гумусовых веществ (гуминовых кислот, фульвокислот, гуминов).

Первые результаты этих исследований, выполненных им и его сотрудниками (Е. Л. Гуткиной, М. М. Кононовой, З. Я. Лейн, А. И. Наткиной, Д. В. Ханом), обобщены в XXIII томе «Трудов Почвенного института им. В. В. Докучаева», опубликованном в 1940 г.

В этом томе «Трудов» особое внимание привлекает работа Ивана Владимировича, посвященная изучению фульвокислот (термин, введенный С. Оденом в 20-х годах текущего столетия). Следует отметить скептическое отношение в те годы многих исследователей к этой группе веществ, которые считались неопределенной смесью разнообразных органических соединений.

Заслугой И. В. Тюрина является препаративное выделение из почвы фульвокислот и изучение их природы; на основании полученных данных он пришел к выводу, что фульвокислоты представляют собой особую группу гумусовых веществ, существенно отличную от гуминовых кислот. Фульвокислоты — соединения типа оксикарбоновых кислот, они обладают высокой емкостью обмена; их элементарный состав соответствует таковому креновых и апокреновых кислот Берцелиуса, с которыми они идентичны по своим функциям. Он четко сформулировал положение, что развитие

подзолообразовательного процесса обязано образованию в почве гумусовых веществ типа фульвокислот, разрушающе действующих на минеральную часть почвы.

Не меньшее внимание в названном томе «Трудов» привлекает работа И. В. Тюрина (совместно с Е. Л. Гуткиной), посвященная изучению гуминов чернозема. Авторы показали, что гумины этой почвы не являются особой группой гумусовых веществ, а представляют собой гуминовые кислоты, выделению которых из почвы обычными приемами — при помощи щелочных вытяжек — препятствуют прочные связи их с минеральной частью почвы. Разрушение подобного рода связей достигается окислением почвы минеральными кислотами (HNO_3, H_2SO_4).

Наконец, в том же томе «Трудов» опубликована работа сотрудницы И. В. Тюрина А. И. Наткиной, изучавшей природу гуминовых кислот из чернозема и подзолистой почвы. Она установила, что эти кислоты различались по элементарному составу, емкости обмена, количеству функциональных групп. Полученные ею данные созвучны выводу несколько ранее опубликованной работы В. В. Тищенко и М. Д. Рыделевской, установивших закономерные различия элементарного состава гуминовых кислот подзолистых, черноземных и каштановых почв. Этот интересный факт увязывается ими с условиями почвообразования.

Не останавливаясь на других работах, опубликованных в XXIII томе «Трудов Почвенного института им. В. В. Докучаева», выполненных под руководством И. В. Тюрина, мы хотели бы отметить, что выход в свет этого тома, несомненно, оказал влияние на дальнейшее развитие исследований почвенного гумуса, проводимых в нашей стране.

В годы Великой отечественной войны И. В. Тюрин был эвакуирован из Ленинграда в Красноярск, где заведовал кафедрой почвоведения и геологии в Сибирском лесотехническом институте.

В 1943 г. И. В. Тюрин переезжает в Москву, где заведует отделом лесного почвоведения во Всесоюзном институте лесного хозяйства и одновременно занимает должность заведующего лабораторией биохимии почв в Почвенном институте им. В. В. Докучаева Академии наук СССР. В 1944 г. он вновь возвращается в Ленинград профессором в Лесотехническую академию им. С. М. Кирова и одновременно избирается заведующим кафедрой экспериментального почвоведения в Ленинградском государственном университете.

В 1946 г. его избирают членом-корреспондентом Академии наук СССР; в 1953 г.— академиком АН СССР.

В 1949 г. Иван Владимирович был избран на пост директора Почвенного института им. В. В. Докучаева, на котором оставался до конца своей жизни.

Этот последний период его деятельности был особенно многогранен и охватывал, помимо научных исследований, широкое поле научно-организационной работы.

И. В. Тюрин возвращается к исследованиям в области изучения органического вещества почв, исходя из представлений, что в сформировавшихся минеральных почвах органическая часть представлена на 80—90% собственно гумусовыми веществами, частично свободными, преимущественно же связанными с кальцием, а также с несиликатными и силикатными формами полуторaоксидов. И. В. Тюрин разработал методику анализа группового и фракционного состава почвенного гумуса, которая в нескольких вариантах была им опубликована в 1940, 1949 и 1951 гг. Эта методика давала возможность установить различия в содержании и соотношении групп гуминовых кислот, фульвокислот и гуминов, характерные для основных типов почв СССР, а также закономерные различия в содержании фракций гуминовых кислот и фульвокислот, по-разному связанных с минеральной частью почвы. Полученные материалы по этому вопросу были впервые

опубликованы в статье «Из результатов работ по изучению состава гумуса в почвах СССР» и совместной с В. В. Пономаревой работе «Материалы по изучению гумуса лесных почв», опубликованных в 1940 г. Позднее, пополненные новыми данными, основные выводы этих работ вошли в доклад И. В. Тюрина на юбилейной сессии, посвященной 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева[1].

В докладе, носящем название «Географические закономерности гумусообразования», Иван Владимирович обобщил обширные данные по содержанию гумуса и азота, накопленные советскими почвоведами, а также свои материалы по составу гумуса основных почв СССР. На этом материале он показал, что географические закономерности гумусообразования проявляются в изменении процентного содержания и запасов гумуса и азота, в профильном их распределении, в отношении C : N, а также в составе гумуса. Весьма характерным оказалось соотношение основных двух групп гумусовых веществ: в подзолистых почвах отношение гуминовых кислот к фульвокислотам менее единицы; величина этого отношения возрастает в серых лесных почвах и особенно в черноземах, где она превышает единицу. В составе гумуса сухих и особенно пустынных степей, а также в сероземах вновь наблюдается превышение количества фульвокислот по сравнению с количеством гуминовых кислот. Закономерные различия в разных почвах были установлены И. В. Тюриным и для отдельных фракций гуминовых кислот и фульвокислот, связанных с полуторакисями и кальцием.

Разнообразие природы гумуса в почвах И. В. Тюрин объясняет как результат взаимодействия комплекса факторов и условий почвообразования. Особо им выделены роль растительного покрова, характер поступления в почву органических остатков и гидротермические условия, влияющие на их гумификацию и регулирующие процессы гидролиза и синтеза.

Подобный широкий подход к объяснению явлений, отвечающий принципам докучаевского почвоведения, мы находим и в более ранних работах И. В. Тюрина. Еще в 1935 г., характеризуя дерновый процесс почвообразования, он теснейшим образом связывал его развитие со сменой древесной растительности луговой. Накопление гумуса обязано отмирающим в толще почвы корешкам травянистой растительности. Содержательные материалы и интересную их трактовку мы находим также в статье И. В. Тюрина о гумусе черноземов Стрелецкой степи (1948).

Доклад И. В. Тюрина на Докучаевской юбилейной сессии вызвал большой интерес и побудил многих почвоведов использовать разработанные им методы группового и фракционного состава гумуса при решении генетических вопросов. К настоящему времени материалы И. В. Тюрина пополнились данными, полученными многими авторами для почв Европейской части СССР, Сибири, Средней Азии, Кавказа, Крыма, позволив тем самым расширить и углубить идеи В. В. Докучаева о географических закономерностях гумусообразования. Методы группового и фракционного анализа гумуса, широко используемые в нашей стране, применяются и за рубежом (например, в ГДР, ЧССР, Венгрии, Болгарии и других странах).

Уже в докладе на Докучаевской юбилейной сессии, а также в работах, опубликованных в 1951 г. (XXXVIII том «Трудов Почвенного института им. В. В. Докучаева»), И. В. Тюрин указывал, что различия в гумусе различных почв заключаются не только в соотношении групп и фракций гумусовых веществ, но и в их природе. Так, в подзолистых почвах преобладают бурые гуминовые кислоты, образующие с кальцием и полуторакои-

[1] Сессия состоялась в 1946 г. в Москве, юбилейный сборник опубликован в 1949 г.

сями соединения, легко извлекаемые из почвы 0,1 н. NaOH без предварительной ее обработки кислотой (без декальцирования). В черноземных же почвах преобладают серые гуминовые кислоты, образующие с кальцием сложные соединения; извлечение гуминовых кислот из этих почв возможно лишь после предварительного их декальцирования.

И. В. Тюрин указывал, что гуминовые кислоты черноземов (особенно обыкновенных) отличаются более высоким процентным содержанием углерода по сравнению с гуминовыми кислотами подзолистых почв. Эти различия элементарного состава гуминовых кислот сопровождаются различиями в окраске (черной у гуминовых кислот черноземов и бурой — у подзолистых почв), величиной емкости обменного поглощения (большей у гуминовых кислот черноземов) и т. д. Принимая во внимание возможное разнообразие гуминовых кислот, он неоднократно высказывал предположение, что гуминовые кислоты и фульвокислоты связаны между собой переходными формами.

В последние годы работы Ивана Владимировича в области изучения органического вещества почвы были особенно тесно связаны с практическими задачами земледелия. Несмотря на то, что пост директора Почвенного института им. В. В. Докучаева и многие другие научно-организационные обязанности отнимали у него большую часть времени, И. В. Тюрин руководил важнейшей проблемой в земледелии — созданием положительного баланса азота в почве.

Тщательный анализ материалов по выносу азота урожаями сельскохозяйственных культур и возможному поступлению его с корнями и пожнивными остатками, с атмосферными осадками и за счет деятельности азотфиксирующих микроорганизмов привел И. В. Тюрина к выводу, что все эти источники в целом не компенсируют полностью того количества азота, которое отчуждается урожаем. Поэтому не вызывает сомнений необходимость пополнения запасов в почве этого жизненно необходимого для растения элемента в виде минеральных и органических удобрений. Глубоко содержательный, привлекший всеобщее внимание слушателей доклад по этим материалам был сделан Иваном Владимировичем на Всесоюзном совещании почвоведов в январе 1956 г. и в том же году на VI Международном конгрессе почвоведов в Париже.

В самое последнее время И. В. Тюриным был поставлен важный вопрос, связанный с использованием азота почвы. Возможность мобилизации этого фонда путем повышения интенсивности деятельности микроорганизмов, достигаемого дополнительным внесением в почву легко доступных для них форм органического материала (например, навоза, зеленых удобрений), сейчас привлекает внимание исследователей у нас и особенно за рубежом. Этот прием, направленный на превращение потенциального плодородия в эффективное, может оказаться перспективным на черноземах, на торфяно-болотных почвах, содержащих богатые запасы органического азота в сложных формах, с трудом минерализуемых микроорганизмами. Однако результаты этих исследований Ивану Владимировичу уже не суждено увидеть.

Трудно охватить все разнообразие интересов И. В. Тюрина в области почвоведения; представление об этом дает публикуемая в настоящем сборнике библиография его трудов.

В ряде оригинальных работ И. В. Тюрин успешно развивает идеи В. И. Вернадского и В. Р. Вильямса о значении биологического фактора в почвообразовании. В этой группе его работ заслуживают быть особо отмеченными три: 1) «О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах» (1937), 2) «К характеристике дернового процесса почвообразования» (1935) и 3) «О количественном участии живого вещества в составе органической части почв» (1946). С большой тщательностью произведенные расчеты поступления в почву свежих органических остатков и возмож-

ного их использования микроорганизмами в качестве источника энергии опровергают представления тех исследователей, которые склонны преувеличить долю участия плазмы микроорганизмов в составе гумуса почвы. Вместе с тем Иван Владимирович исключительное значение придавал многосторонней деятельности микроорганизмов, обязанной наличию в них комплекса ферментов, которые обеспечивают участие в важнейших процессах, протекающих в почве.

И. В. Тюриным написан ряд превосходных обзорных и обобщающих работ по различным вопросам; из них следует отметить обзор работ К. К. Гедройца по химии почв, обзор работ по почвоведению в СССР за 20 лет, о почвах лесостепи и другие, а также «Опыт классификации лесных площадей водоохранной зоны по их водоохранным и защитным свойствам» и многие другие. Все они составлены на основании тщательного изучения материала и творческого критического его обобщения.

Огромна и плодотворна была научно-организационная работа, проводимая И. В. Тюриным. Как руководитель головного научного учреждения по почвоведению в СССР, И. В. Тюрин активно содействовал мобилизации сил почвоведов страны на выполнение задач, поставленных съездами КПСС и пленумами ЦК КПСС, направленных на освоение новых территорий и повышение плодородия почвы. Иван Владимирович возглавлял в нашей стране координацию всех работ по почвоведению.

При участии Ивана Владимировича возобновляет свою деятельность Всесоюзное общество почвоведов, Президентом которого он был избран. Долгие годы И. В. Тюрин являлся редактором журнала «Почвоведение». Под руководством Ивана Владимировича была составлена записка по проблеме «Научные основы рационального использования земельных ресурсов и повышения плодородия почв СССР» (1957), где изложен перспективный план развития работ по почвоведению в СССР на ближайшие годы. Иван Владимирович был инициатором составления документов о необходимости организации в СССР службы почвоведения.

Трудно перечислить те совещания Академии наук СССР и союзных академий, МСХ СССР и РСФСР, ВАСХНИЛ и других организаций, посвященные важным проблемам почвоведения и земледелия, в которых принимал участие Иван Владимирович. Его доклады «Проблема азота в почвоведении и земледелии», «Пути улучшения азотного баланса в подзолистых почвах», «Задачи почвоведов в связи с выделением целинных и залежных земель для сельскохозяйственного освоения» и другие были построены на фактическом материале, придающем большую убедительность его концепциям.

Активную работу проводил Иван Владимирович в Бюро отделения биологических наук АН СССР, бессменным членом которого он состоял в течение многих лет. В его функции входил важнейший раздел — внедрение достижений биологической науки в различные отрасли хозяйства нашей страны.

Выдающаяся роль принадлежит И. В. Тюрину в развитии и укреплении международных связей с зарубежными почвоведами.

Активное участие И. В. Тюрин принимал в работе Международных конгрессов почвоведов — в 1927 г. в США, в 1930 г. в СССР. В дальнейшем Иван Владимирович являлся главой советских делегаций VI конгресса (Франция, 1956 г.) и VII конгресса (США, 1960 г.).

Огромную научно-организационную работу выполнял И. В. Тюрин, систематически участвуя в конференциях и симпозиумах в ГДР, Венгрии, Чехословакии, Румынии, Италии, Бельгии и других странах. Избрание Ивана Владимировича председателем IV комиссии (плодородие почвы) Международного общества почвоведов и действительным членом академии наук Польши служит показателем авторитета, которым пользовался он за рубежом.

Правительство СССР высоко оценило деятельность Ивана Владимировича Тюрина, наградив его орденами Ленина, Трудового Красного Знамени и медалями.

За научные труды и научно-организационную работу Президиум Академии наук СССР присудил Ивану Владимировичу высокую награду — Золотую медаль имени В. В. Докучаева. Этой наградой был отмечен не только личный вклад, внесенный им за 40 лет неутомимой деятельности в развитии отечественной науки о почве, в области изучения генезиса и географии почв, органического вещества и химии почв, разработки методов изучения почв, в области подготовки кадров почвоведов и лесоводов, но и в равной степени была достойным образом оценена огромная научно-организационная деятельность и широкая пропаганда советского почвоведения в зарубежных странах.

Высокая принципиальность, умение вдохновлять коллектив почвоведов на выполнение поставленных Партией и Правительством задач снискали Ивану Владимировичу Тюрину огромный авторитет и уважение и как к ученому, и как к человеку. Его сотрудники и ученики всегда чувствовали «дружеское плечо» руководителя, готового оказать помощь и дать совет в нужный момент.

М. М. КОНОНОВА, А. А. РОДЕ, А. В. СОКОЛОВ

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПОЧВ И ЕГО РОЛЬ В ПОЧВООБРАЗОВАНИИ И ПЛОДОРОДИИ[1]

ГЛАВА II

ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ В ПОЧВЕ

Поступающие в почву растительные остатки подвергаются в последней разнообразным процессам превращения, в результате которых значительная часть органического материала разрушается с образованием простых минеральных соединений (CO_2, H_2O, NH_3, HNO_3 и т. д.), а другая часть, изменяясь, переходит в более устойчивую форму органического вещества почвы, получившего название перегноя, или гумуса.

Процессы превращения растительных остатков в почве вызываются различными факторами и в этом отношении можно наметить следующие категории их: 1) химические изменения растительных остатков под влиянием воды и воздуха при участии энзим, находящихся в растительных остатках, и под влиянием минеральных катализаторов; 2) изменения под влиянием деятельности животных; 3) изменения, вызываемые деятельностью микроорганизмов.

Перечисленные категории процессов происходят одновременно, тесно переплетаясь между собой; поэтому выяснение относительной роли их в общем комплексе явлений разложения и гумусообразования представляет очень трудную и пока еще не вполне разрешенную задачу. В историческом ходе развития учения о гумусе в первое время господствовал взгляд на процессы гумусообразования, как на чисто химические процессы, происходящие под влиянием воды и кислорода воздуха (Berzelius, 1839; Mulder, 1861—1862; Sprengel, 1826). Эта точка зрения встречается и у некоторых позднейших исследователей (Oden, 1919; Zolzinski, 1928).

С развитием микробиологии, особенно после работ Пастера, указанный взгляд, однако, постепенно стал уступать место воззрению на процессы разложения гумусообразования как на микробиологические, и в настоящее время некоторые исследователи отводят деятельности микроорганизмов не только решающую, но и исключительную роль, не признавая никакого существенного значения чисто химических процессов, не связанных непосредственно с деятельностью микроорганизмов (Waksman, 1926, 1929, 1930). Наряду с этими крайними воззрениями, имеет место и течение, которое, не отрицая громадной роли биологических факторов, отводит определенную роль и чисто химическим или биохимическим (энзиматическим) процессам, происходящим без непосредственного участия микроорганизмов (Mainwald, 1931; Springer, 1932, и др.). Это течение, примиряющее противоположные воззрения, имеет, как будет видно из дальнейшего, ряд оснований, и его можно считать наиболее соответствующим современному этапу в развитии учения о гумусе.

[1] Монография впервые опубликована в 1937 г. (М — Л., Сельхозгиз); в настоящем издании печатается с сокращениями (Опущена I глава и отдельные места из глав IV, V)

ИЗМЕНЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ БЕЗ УЧАСТИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ (И ЖИВОТНЫХ)

Разнообразные реакции синтеза различных соединений в растениях и процессы обмена, как известно, неразрывно связаны с наличием многочисленных специфических энзим, деятельность которых в живых растениях регулируется плазмой (Иванов, 1931; Опарин, 1936; Палладин, 1924). При отмирании растений или отдельных их частей, многие энзимы, несомненно, сохраняют свою активность, являясь причиной характерных изменений, затрагивающих целый ряд соединений, входящих в состав растительных остатков. Хорошо известными примерами подобных изменений могут служить явления побурения и почернения листьев и плодов, особенно после их отмирания от низкой температуры (заморозки), или при механическом повреждении (Иванов, 1931; Hoppe-Seyler, 1889). Явления побурения и почернения происходят от окисления различных ароматических соединений под влиянием окислительных энзим или оксидаз; необходимыми условиями для этого окисления являются доступ кислорода и наличие влаги. К числу соединений, подвергающихся побурению, относятся дубильные вещества, которые при этом переходят в конденсированные продукты, называемые «дубильными красными», или флобафенами. В отличие от дубильных веществ они не растворимы в воде, но растворимы в спирте и разведенных щелочах, обнаруживая сходство с гиматомелановой кислотой, т. е. со спирторастворимой фракцией гуминовых веществ, в которые они постепенно переходят при дальнейших изменениях, сопровождающихся потерей воды (Трусов, 1917; Hoppe-Seyler, 1889).

Исследования А. И. Опарина над энзиматическим окислением танлина чайного листа в темноокрашенные продукты показали, что этот процесс значительно ускоряется в присутствии пептона, защищающего пероксидазу от инактивирующего действия таннина (Опарин, 1936).

Таким же окислительным процессом, идущим без непосредственного участия микроорганизмов, можно считать в настоящее время и окисление лигнина в гуминовую кислоту. Это окисление, однако, идет медленнее и наступает после разрушения структурной связи лигнина с целлюлозой и гемицеллюлезами при разложении последних. Подробнее на этом вопросе мы остановимся в дальнейшем.

Почернение растительных остатков может происходить также от окисления тирозина и других ароматических аминокислот под влиянием окислительных энзим (тирозиназы); при этом получаются черные или бурые конденсированные продукты (меланины), обнаруживающие сходство с гуминовыми веществами (Abderhalden, Guggenheim, 1907, 1908). Механизм этого процесса довольно хорошо исследован (Bertrand, 1896; Raper, 1927, 1923, 1925, 1926; Schmalfuss, 1927); в нем можно различать следующие стадии: окисление тирозина под влиянием фермента в красное вещество, причем азот боковой цепи замыкается в пятичленный гетероцикл, далее обесцвечивание с образованием в качестве главного продукта 5,6-диоксииндола, $C_8H_7NO_2$, который путем конденсации многих молекул легко превращается в аморфный коллоидный черный меланин (Mainwald, 1931; Raper, 1923, 1925a, б, 1927).

Подобного же рода окислительным процессам без участия микроорганизмов могут подвергаться и другие ароматические или вообще циклические соединения, например смолы, а также непредельные соединения, например глицериды непредельных жирных кислот. При этом также возникают сложные полимеризованные продукты с более выраженным кислотным характером по сравнению с исходными веществами.

Исключительное значение таким реакциям окисления в процессах образования гумуса придавал Жолцинский (Zolzinski, 1928, 1930). По его мнению, образование гумуса — физико-химический, а не биологический

процесс Оно обязано окислению ароматических соединений, важным фактором которого в верхнем слое почвы является свет, хотя ряд соединений (гидрохинон, таннин, хинон, пирокатехин) окисляется и в темноте.

Образование темной окраски при окислении Жолцинский считает процессом, идентичным с образованием в растениях пигментов путем присоединения кислорода к дыхательным хромогенам по Палладину (Палладин, 1924). Роль микроорганизмов в процессе образования гумуса, по мнению Жолцинского, только косвенная, поскольку она может вести к образованию ароматических соединений за счет соединений жирного ряда.

Недавно Е. Н. Мишустин [1] установил интересный факт образования гуминовых веществ (растворимых в щелочи и осаждающихся кислотой) путем ферментативного окислительного процесса из запасных углеводов (крахмала) зерна. Из других реакций химического и физико-химического характера, которые могут иметь место между различными соединениями, входящими в состав отмерших растительных остатков, можно указать на реакцию между сахарами и аминокислотами, между дубильными веществами и белками и на реакцию белковых веществ с лигнином.

Реакция между моносахарами и аминокислотами, а также дипептидами и пептопом была изучена Мэйаром (Maillard, 1912, 1913a, б, 1916, 1917), показавшим, что результатом этой реакции, идущей не только при нагревании, но и при обыкновенной температуре, является образование черных нерастворимых коллоидных продуктов, обладающих большим сходством с природными гуминовыми веществами. Исследования в лаборатории Шрейнера (Schreiner, Dawson, 1928) показали, что при этой реакции образуется фуран-альдегид (фурфурол или гидроксиметилфурфурол), который конденсируется через альдегидную группу с аминогруппой аминокислоты; эта конденсация сопровождается декарбоксилацией, что ведет к дальнейшей конденсации, может быть, с разрывом фуранового ядра.

К сходным выводам пришел также Акаборн (Acaborn, 1933), исследования которого позволяют заключить об окисляющем действии сахаров на аминокислоты с предварительным образованием из первых фурфурола.

А. Г. Трусов, проведя ряд опытов по взаимодействию между углеводами и аминокислотами, пришел к заключению, что образование гуминовых веществ происходит от взаимодействия сахаров с аминной группой, сходные результаты получаются при действии на сахара незначительных количеств чистого аммиака (Трусов, 1917).

Характерной особенностью образующихся в результате реакции Мэйара гуминовых веществ является наличие прочно связанного азота (как и при образовании меланинов из ароматических аминокислот).

Другая реакция — дубильных веществ с белками, состоит, как известно, в осаждении белков дубильными веществами, причем получаются продукты, стойкие к разлагающему действию микроорганизмов. По мнению Мёллера (Moeller, 1917), эта реакция в почве ведет к образованию гуминовых веществ.

С только что указанной реакцией сходна реакция взаимного осаждения лигнина и белковых веществ. Впервые на эту реакцию и на значение ее в образовании гуминовых веществ указал Дегерен: «Дегидратированная васкулеза (лигнин), соединяясь с белковыми веществами, образует смесь, называемую гумусом» (Deherain, 1902). В последнее время на эту реакцию обратили внимание Хобсон и Пэдж (Hobson, Page, 1932) и особенно Ваксман и Айер, которые показали, что образующийся в результате ее продукт — «лигнино-протеиновый» комплекс — обладает значительным сходством с природной гуминовой кислотой (Waksman, Iyer, 1932, 1933).

Из сделанного обзора можно видеть, что число известных реакций, ве-

[1] Материалы опубликованы в статье Е. Н. Мишустина и О. П. Подъяпольской «Образование гумусовых соединений при процессах автолиза».— Микробиология, 1938, т. 7, стр 198 (*Ред.*).

дущих к изменению растительных остатков без участия животных и микроорганизмов, оказывается довольно большим и затрагивает различные соединения, составляющие значительную часть общей массы растительных остатков. Довольно постоянным и общим результатом перечисленных реакций является, как мы видели, образование темноокрашенных продуктов уплотнения и полимеризации, возникающих вследствие окисления (главным образом ароматических соединений) при участии энзим или путем взаимной конденсации различных веществ. Образование этих темноокрашенных продуктов, имеющих многие черты сходства с гуминовыми веществами почвы, объясняет установленное некоторыми авторами наличие гуминовых веществ в таких материалах, как сено и свежеопавшие листья, или очень быстрое их образование в самом начале разложения при отсутствии заметного увеличения в дальнейшем (Одинцов, 1912; Трусов, 1917).

Некоторые из перечисленных выше органических соединений, легко дающих при окислении или при взаимодействии друг с другом темноокрашенные продукты, растворимы в воде (дубильные вещества, сахара, аминокислоты, часть белковых веществ, в некоторой мере даже лигнин и др.). Благодаря этому они могут легко выщелачиваться и вступать в тесное взаимодействие с минеральной частью почвы. При этом многие из перечисленных выше реакций окисления и уплотнения могут значительно ускоряться под влиянием активной поверхности почвенных частиц и минеральных катализаторов. Так, известно, что ароматические соединения с фенольными группами значительно быстрее окисляются в присутствии щелочей и даже углекислого кальция (Hoppe-Seyler, 1889), причем образующиеся гуминовые вещества имеют почти полное сходство с естественными гуминовыми кислотами (Eller, 1923). Окиси металлов, например Mn, ускоряют окисление непредельных жиров и т. д.

Таким образом, предположение о большом значении водорастворимых соединений в образовании гумусовых веществ, высказанное И. Левковским (Левковский, 1888), затем П. Слезкиным (Слезкин, 1900) и особенно развитое С. П. Кравковым (Кравков. 1908; Тархов, 1881), имеет под собой несомненно веские основания.

Особенно большое значение минеральной части почвы для подобных химических или физико-химических реакций изменения органических веществ растительных остатков должно иметь место при отмирании корневой системы, так как в этом случае взаимодействие с минеральной частью почвы происходит непосредственно и может, вероятно, затрагивать не только легкорастворимые вещества растительных остатков. В случае же поверхностного опада (например, лесной подстилки) растворимые в воде соединения могут подвергнуться разлагающему действию микроорганизмов, прежде чем они достигнут минеральных горизонтов почвы.

Вполне естественно предполагать, что чисто химические или энзиматические реакции изменения органических соединений в почве, подобные только что описанным, имеют место и в дальнейшем, в отношении продуктов микробиологического распада и синтеза, причем в этом случае принимают участие энзимы микробного происхождения (Maiwald, 1931).

В только что сделанном обзоре мы ограничились перечислением реакций, идущих при обыкновенной температуре и без воздействия сильно действующих реагентов, например, растворов минеральных кислот и щелочей. Поэтому мы не останавливаемся на давно известной реакции образования гуминовых веществ из углеводов при нагревании их с кислотами или щелочами, равно как и на других подобных реакциях, ввиду очень большого несоответствия условий этих реакций с имеющимися в природе [1].

[1] Подробный обзор разнообразных реакций образования искусственных гуминовых веществ из различных материалов можно найти в работах Н. А. Орлова с соавторами (1932—1934).

Следует все же отметить, что Шрейнер и Даусон в своем докладе на I Международном почвенном конгрессе о химизме образования гумуса, изложив механизм реакций искусственного получения гумусоподобных веществ из углеводов, фенольных соединений и по реакции Мэйара, приходят к выводу, что образование гумуса в природе может идти по всем трем путям, причем роль температуры и сильных реагентов в почве заменяется влиянием высокой активной поверхности почвенных частиц, минеральных катализаторов и влиянием микробиологической деятельности (Schreiner, Dawson, 1928).

ИЗМЕНЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПОЧВЕННОЙ ФАУНЫ

В почве обитает большое число разнообразных представителей животного мира, начиная от простейших и кончая позвоночными животными. Часть этого населения относится к растительноядным организмам, питающимся растительными остатками и продуктами их разложения или живыми растениями. Другая часть животного населения почвы питается микроорганизмами (бактериями, грибами, водорослями) или животными ниже стоящих групп. К наиболее распространенным почвенным животным относятся дождевые черви, энхитреиды, отчасти нематоды, многоножки (главным образом Diplopoda), клещи (Acarina), хвостоножки или подуры (Collembola), личинки двукрылых и жуков, моллюски, муравьи, а в теплых и жарких странах термиты и т. д. (Hoffmann, 1935).

О количестве животных (исключая Protozoa) в различных почвах можно судить по данным табл. 1.

Таблица

Количество животных в лесных почвах Дании на 1 м² (Bornebusch, 1930)

Группа животных	Дубовый лес с покровом из Mercurialis		Буковый лес с покровом из Melica		Еловый лес с покровом из Hylocomium	
	число	вес, г	число	вес, г	число	вес, г
I. Дождевые черви (Lumbricidae) . . .	122	61,0	93	27,29	18	0,90
II Растительноядные . .	2675	14,97	4164	9,35	10463	10,22
В том числе:						
Gastropoda (брюхоногие моллюски) . . .	68	5,32	66	3,98	2	0,15
Diplopoda	110	4,70	67	1,87	2	0,10
Acarina (клещи) . .	967	0,06	1919	0,17	7828	0,62
Diptera	271	3,10	349	1,03	336	4,31
Elateridae	12	0,18	12	0,58	249	3,71
Прочие	1247	1,61	1751	1,72	2046	1,33
III. Хищники	181	0,84	167	0,51	231	1,10
Всего . . .	2978	76,81	4424	37,15	10712	12,22

Такого же порядка данные в отношении числа особей были получены различными авторами для пахотных, луговых и пастбищных почв. Так, Моррис нашел на неудобренном поле около 2000, а на удобренном — около 6000 особей на 1 м², причем половина их состояла из насекомых. По Беклю, количество растительноядных животных в луговой и полевой почве одинаково; плотоядных больше в полевой почве.

Следует отметить, что, как выяснил Борнебуш, данные учета числа особей не дают правильного представления о роли животного населения почвы в процессах разложения органического вещества в почве. Гораздо большее значение имеет их масса (вес), так как оказалось, что выделение CO_2, которое является показателем энергии разложения, находится почти в прямо пропорциональной зависимости от веса животного.

Соответствия же между массой и числом особей может и не быть, как это хорошо видно из приводимых в табл. 1 данных Борнебуша.

Деятельность почвенных животных имеет, как известно, большое и разностороннее значение для почвы (Darwin, 1881; Hoffmann, 1935; Müller, 1887; Ramann, 1911). В частности, влияние их на процессы изменения и превращения растительных остатков заключается в следующем:

1) в измельчении растительных остатков, способствующем более быстрому их разложению;

2) в перемешивании растительных остатков и продуктов их превращения с минеральной частью почвы, что способствует более полному и тесному взаимодействию органических веществ с минеральными;

3) в химическом (биохимическом) изменении растительных остатков, являющихся пищей для растительноядных животных; при этом часть органических веществ претерпевает разложение до образования CO_2 и H_2O при дыхательном процессе, часть идет на построение животного организма, превращаясь в белковые вещества, хитин и т. п., а не усвоенная часть выбрасывается в виде экскрементов, обогащенных бактериальной флорой и представляющих тесную смесь с выделениями кишечника и захваченными минеральными частицами.

Измельчение растительных остатков и перемешивание их с почвой имеет особенно большое значение для лесных почв, где часть растительных остатков имеет крупные размеры, а преобладающая их масса поступает на поверхность почвы, образуя подстилку. Большую роль в перемешивании лиственного опада, путем затаскивания листьев в норки, играют дождевые черви, именно, крупные виды последних (например, Lumbricus terrestris), встречающиеся во влажных и свежих почвах лиственных и смешанных лесов, в луговых, садовых и полевых почвах. Перенесение поверхностного растительного опада в минеральные горизонты почвы, осуществляемое дождевыми червями (а также диплоподами), создает для этого опада такие же условия дальнейшего разложения, как и для корневых остатков, т. е. при тесном взаимодействии с минеральной частью почвы, значение которого было отмечено раньше.

Этому взаимодействию способствует и то, что поедание растительных остатков червями и многими другими почвенными животными сопровождается захватыванием в кишечник большого количества минеральных и гумусовых частиц. Большой интерес представляет также факт, что экскременты дождевых червей содержат больше извести, чем почва, в которой они обитают.

Вместе с тем деятельность дождевых червей и других животных оказывает значительное косвенное влияние на процессы разложения благодаря сильному рыхлению почвы и улучшению ее аэрации.

Количество растительного материала, пропускаемого через кишечник дождевых червей и других почвенных животных, при большой массе их, может достигать значительных размеров. По исследованиям Анри (Henry, 1908), каждый червь поедает 0,61 *г* сухого органического вещества в месяц, а по Бассалику — даже $1^1/_3$ *г*. Если принять среднее количество дождевых червей в 30 штук на 1 $м^2$, то за шесть месяцев ими может быть переработано около 1000 *кг/га*, т. е. около $^1/_4$—$^1/_5$ ежегодного опада; в почвах же с более обильным содержанием дождевых червей почти весь годовой опад может пройти через кишечник дождевых червей. Вполне естественно поэтому, что в таких почвах под лиственными или даже смешанными ле-

сами подстилка не накапливается, а верхний горизонт почвы превращается в структурную рыхлую массу с умеренным содержанием гумуса (мулль), тогда как в случае слабо развитой деятельности дождевых червей, например в чистых хвойных лесах, наблюдается образование более или менее плотного, сплетенного гифами грибов войлока из плохо разложившихся растительных остатков. Под таким полуторфянистым слоем, получившим у лесоводов название грубого гумуса (Rohhumus), обычно наблюдается сильное оподзоливание верхнего минерального горизонта почвы (Lundblad, 1924; Müller, 1887; Ramann, 1911, и др.).

Биохимическое изменение растительных остатков под влиянием растительноядных животных происходит при большом участии микроорганизмов, которые в кишечнике, например, дождевых червей находятся в более значительных количествах, чем в окружающей почве. Несомненно, что кроме этого известную роль играют и собственные энзимы, с помощью которых производится расщепление сложных нерастворимых соединений на более простые и растворимые. Так, в пищеварительном тракте моллюсков, дождевых червей и личинок некоторых насекомых найдены энзимы, гидролизующие клетчатку (измененную), лихенин и гемицеллюлезы (Оппенгеймер и Кун, 1932; Pringsheim, Krüger, 1932). Будучи усвоенными, эти соединения идут частью на дыхательноокислительные процессы, сопровождающиеся выделением CO_2 и H_2O, а частью на построение самого животного организма. Так как состав животных организмов сильно отличается от состава растительных остатков более высоким содержанием азотистых соединений, то при этом происходит связывание азота в форме белковых веществ и хитина, что играет известную роль в относительном увеличении содержания азота в почвенном гумусе. В этом отношении роль почвенных животных не отличается от роли грибов и бактерий.

Значительная часть растительноядных почвенных животных (низших беспозвоночных и личинок насекомых) питается не только растительными остатками, но также поедает и мицелий грибов. При этом, по Фальку, постепенно образуется темная гумусоподобная масса (Falck, 1930, 1931). Каковы, однако, химические реакции, происходящие при этом процессе гумификации, остается пока неясным.

ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ МИКРООРГАНИЗМОВ

Состав и количество микроорганизмов в почве

Почва представляет собой среду, чрезвычайно благоприятную для развития разнообразных групп микроорганизмов, которые находят здесь все необходимые для их существования условия — источники энергии и питания в виде органических и минеральных веществ, влагу и защиту от солнечных лучей, а наличие в почве коллоидов с высоко развитой поверхностью облегчает течение многих биохимических реакций (Федоров, 1934). Поэтому в почвах находят огромные количества микроорганизмов, которым принадлежит, несомненно, главная и решающая роль в процессах разложения растительных (и животных) остатков. Это значение деятельности микроорганизмов объясняется, во-первых, повсеместным распространением микробов и чрезвычайной быстротой их размножения, во-вторых, исключительно большим разнообразием вызываемых микробами биохимических реакций, затрагивающих самые различные группы органических соединений при очень разнообразных внешних условиях, и, наконец, метабиотическим характером отношений, существующих между различными группами микроорганизмов, благодаря чему продукты жизнедеятельности одних микробов используются другими. Микроорганизмы, населяющие почву, делятся на четыре группы: бактерии, грибы, водоросли и Protozoa.

Бактерии

Преобладающая масса почвенных бактерий относится к гетеротрофным (иначе сапрофитным), которым принадлежит выдающаяся роль в разложении органических остатков. В меньшем количестве встречаются аутотрофные бактерии, не нуждающиеся в органическом веществе и использующие в качестве источников энергии экзотермические реакции окисления простых продуктов распада сложных органических соединений (NH_3, H_2S, H_2, CO, CH_4) или минеральные соединения (FeO). Сюда относятся нитрификаторы, серобактерии, бактерии, окисляющие водород, метан, окись углерода и железо-бактерии (Мишустин, 1933; Омелянский, 1931; Waksman, 1932).

Количество бактерий в почве громадно и измеряется в настоящее время сотнями миллионов и даже миллиардами на 1 *г* почвы, особенно в верхних горизонтах, более богатых органическим веществом. Вместе с падением содержания последнего в нижних горизонтах количество бактерий сильно уменьшается.

Несмотря на ничтожные размеры бактерий, эти громадные количества являются уже заметной величиной в почвенной массе. Например, при содержании живых бактерий в 1 млрд. на 1 *г* почвы общая масса их в 30-сантиметровом слое почвы определяется в 5 *т/га* (Федоров, 1934), что дает около 0,13% к весу почвы. Эта масса значительно превосходит массу почвенных животных, которая, по Борнебушу, даже в наиболее богатых дождевыми червями почвах составляет около 80 *г/м*^{2}, или 800 *кг/га*. Значение этой массы живых бактерий, при огромной величине поверхности вследствие ничтожных размеров отдельных особей, должно быть чрезвычайно большим. Следует, однако, отметить, что методы определения как числа живых бактерий, так особенно их массы не могут пока считаться достаточно точными (Waksman, 1932).

Физиологические особенности бактерий, как известно, разнообразны. Так, по отношению к кислороду бактерии делятся на группы аэробных, анаэробных и факультативно анаэробных, а по характеру вызываемых процессов — на значительное число групп и видов в соответствии с природой разлагаемых веществ или получающихся продуктов[1].

Довольно общей особенностью бактерий является их отношение к реакции среды. Преобладающее большинство бактерий имеет оптимум развития при нейтральной или слабо щелочной реакции; к кислой реакции они более чувствительны, чем плесневые грибы.

Грибы

Встречающиеся в почве грибы представлены главным образом плесневыми грибами и актиномицетами. Те и другие относятся к сапрофитным (гетеротрофным) микроорганизмам, развивающимся на готовом органическом материале.

Число актиномицетов, по Ваксману, достигает $^1/_{10}$, а число плесневых грибов $^1/_{40}$—$^1/_{50}$ числа бактерий в верхних горизонтах почвы; в нижних горизонтах число актиномицетов сравнивается с числом бактерий. По Гильтнеру и Штермеру, актиномицеты составляют в некоторых почвах весной и летом 25—30% всей микрофлоры (Мишустин, 1933), а по Раманну, в гумусовом слое лесных почв плесневых грибов может быть боль-

[1] В последнее время А. А. Лазарев предлагает различать следующие основные типы (или микрозоны) почвенной микрофлоры: 1) зимогенную микрофлору, усваивающую полноценный белковый комплекс и связанную со свежими органическими остатками; 2) аутохтонную микрофлору А, усваивающую неполноценные продукты (лигнин, целлюлезу) и являющуюся образователем гумусовых веществ; 3) аутохтонную микрофлору В, состоящую из минерализаторов, образующих HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 (Лазарев, 1936).

ше, чем бактерий (Ramann, 1911). Эти данные, однако, имеют очень приблизительный характер в виду неточности методики учета актиномицетов и плесневых грибов. Кроме того, данные количественного учета числа актиномицетов и особенно плесневых грибов не сравнимы с данными учета бактерий в отношении массы тех и других и возможной активности; при значительно меньшем числе особей, по сравнению с бактериями, плесневые грибы, напр., могут в ряде случаев превосходить их по массе и по значению в процессах разложения (Waksman, 1932).

Актиномицеты имеют оптимум развития при pH 7—7,5, тогда как плесневые грибы при pH — 4,5—5,5 (Waksman, 1932).

Широко распространенной особенностью актиномицетов является образование ими различных по окраске пигментов, а также вещества, обусловливающего запах свежей почвы.

Большая часть плесневых грибов в почве относится к свободно живущим; другая часть образует микоризу на корнях высших растений, главным образом древесных пород. Среди тех и других имеются виды, образующие крупные плодовые тела. Распространение грибов не ограничивается верхними горизонтами; многие из них (особенно Trichoderma koningi) встречаются в значительном количестве до глубины 1 *м* (Waksman, 1932).

Дрожжевые грибы также часто находятся в почве, но их роль пока еще недостаточно выяснена (Мишустин, 1933).

Водоросли

Встречающиеся в почве водоросли относятся к группам зеленых, синезеленых и диатомовых. Общее число их может достигать при благоприятных условиях нескольких десятков тысяч на 1 *г* почвы. Значительное развитие водорослей наблюдается во влажных почвах, а в нормально увлажненных — в дождливые сезоны и годы. По Эсмарху, в культурных почвах флора водорослей более обильна, чем в почвах целинных.

Будучи автотрофными организмами и ассимилируя углекислоту за счет энергии солнечного света, водоросли являются, наряду с высшими зелеными растениями, дополнительными поставщиками небольших количеств органического материала в верхний слой почвы. Они, однако, могут жить и на некоторой глубине, куда солнечный свет не доходит; в этом случае они ведут себя как гетеротрофы, используя в качестве источника энергии органические вещества подобно бактериям и грибам (Waksman, 1932; Рэссель, 1931).

Protozoa

Protozoa — постоянная составная часть микробного населения почвы, хотя количество их подвержено сильным колебаниям в течение года. Почвенные Protozoa относятся к трем группам: 1) корненожек (Rhizopoda), 2) жгутиковых инфузорий (Flagellata), 3) реснитчатых инфузорий (Ciliata). В наибольшем числе (до нескольких десятков тысяч на 1 *г* почвы) встречаются Flagellata, отличающиеся от корненожек (амёб) и Ciliata более мелкими размерами (Рэссель, 1931).

Главным материалом для питания Protozoa являются почвенные бактерии, отчасти плесени и дрожжи. Но вместе с тем они могут питаться и сапрофитно — растворимыми органическими веществами и даже не утратившими своей формы растительными остатками. Этой способностью, повидимому, объясняется их значительное размножение глубокой осенью, когда в почве много свежепоступившего растительного материала и когда деятельность бактерий сокращается вследствие низкой температуры (Varga, 1933). Таким образом, в этот период роль Protozoa в процессах превращения растительных остатков оказывается одинаковой с ролью бактерий и грибов.

Механизм биохимических реакций, вызываемых микробами

Из предыдущего обзора микроорганизмов, населяющих почву, можно было видеть, что главная роль в процессах разложения органических остатков должна принадлежать бактериям и грибам; в гораздо меньшей степени в этих процессах могут участвовать водоросли и Protozoa. Бактерии и грибы не имеют специальных органов пищеварения и весь процесс питания у них совершается путем осмоса через всю поверхность тела. Следовательно, непосредственным питательным материалом для бактерий и грибов могут служить только вещества, находящиеся в растворенном состоянии, способные проходить через полупроницаемую оболочку микробов. Такими веществами являются только легкорастворимые и сравнительно простые органические соединения с небольшой величиной молекулы (сахар, органические кислоты, спирты, аминокислоты и т. п.). Все же нерастворимые органические вещества, которые тем не менее используются бактериями и грибами в качестве питательного материала, должны, очевидно, предварительно претерпеть соответствующие изменения, в результате которых они превращаются в растворимые соединения. Изменения эти происходят под влиянием гидролитических энзим (гидролаз), ускоряющих реакции гидролитического распада полисахаридов, жиров, белков, глюкозидов и т. д. на составляющие их простые и растворимые в воде соединения. Эти энзимы широко распространены в бактериях и грибах, вызывающих разложение названных соединений. Как легко можно заключить из характера действия этих энзим, они относятся к эктоэнзимам, легко выделяющимся из клетки в окружающую среду.

После поступления растворимых органических соединений в клетки микробов эти соединения подвергаются дальнейшему распаду и окислению, сопровождающемуся выделением энергии, часть которой используется для эндотермических реакций микробного синтеза (белковых веществ, жиров и полисахаридов, идущих на построение микробной клетки), а часть выделяется в виде тепла.

Реакции распада и окисления точно так же вызываются специфическими энзимами — десмолазами, вызывающими разрыв связей между углеродными атомами. К этим энзимам, являющимся эндоэнзимами, относятся оксидо-редуктазы (карбоксилаза, альдегидраза и т. д.). Что же касается синтетических реакций, то они вызываются теми же самыми энзимами, которые при изменении условий их работы обусловливают течение реакций в обратном направлении. Существенно из этих условий, как показали работы Буркело, количество воды: в то время как при значительных количествах воды энзимы вызывают преимущественно реакции разложения, при малом содержании воды те же энзимы вызывают противоположные реакции синтеза (Оппенгеймер и Куп, 1932; Рудаков, 1933).

Отсюда весьма вероятно, что и условия внешнего, по отношению к микробам, увлажнения могут оказывать аналогичное влияние: в то время как во влажной почве должны идти преимущественно процессы гидролиза и расщепления, в более сухой почве эти процессы окажутся ослабленными, а синтетические процессы, наоборот, усиленными.

Коэффициент усвоения микроорганизмами энергии, освобождающейся при распаде и окислении органических веществ, оказывается различным для отдельных групп и видов микробов (у грибов он выше, чем у бактерий), но в среднем величина его не превышает 20%, остальные же 80% освобождающейся энергии рассеиваются в виде тепла (Waksman, 1931; Федоров, 1934). Таким образом, процессы распада в несколько раз превышают противоположные процессы микробного синтеза; поэтому результатом микробиологической деятельности бактерий и грибов является значительное уменьшение массы органического вещества, поступающего в почву.

Одновременно с этим резким уменьшением общей массы поступающего в почву органического вещества происходят глубокие изменения его качественного состава Образующиеся в результате микробного синтеза вещества, составляющие плазму и оболочки микробных клеток, отличаются значительно более высоким процентом азота по сравнению с растительными остатками, так как значительная часть микробной субстанции состоит из белковых веществ. С этим связано относительное увеличение содержания азота в почвенном гумусе по сравнению со средним содержанием его в растительных остатках.

Продолжительность жизни микробных клеток очень незначительна [1]. Отмершие клетки используются в качестве питательного материала молодыми особями, причем это использование облегчается явлениями аутолиза старых клеток, происходящего под влиянием собственных (протеолитических) эндоэнзим. Продукты аутолиза могут также вступать в разнообразные химические и физико-химические реакции с другими органическими соединениями и с минеральной частью почвы.

ОБЗОР МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЛАВНЕЙШИХ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Разложение безазотистых органических соединений

Разложение целлюлезы Несмотря на свою химическую устойчивость, целлюлеза как в чистом изолированном виде, так и в естественном состоянии, как главная составная часть клеточных оболочек в растительных остатках, подвергается довольно быстрому разложению при различных условиях среды.

В анаэробных условиях, как это было установлено В Л. Омелянским (Омелянский, 1931), целлюлеза подвергается разложению по типу маслянокислого брожения под влиянием двух анаэробных бактерий — Bac. cellulosae hydrogenicus и Bac cellulosae methanicus Продуктами разложения являются масляная и уксусная кислоты, углекислота и водород или метан. При водородном брожении количество углекислоты и водорода составляет около $^1/_3$ от веса разложившейся клетчатки, при метановом брожении — около $^1/_2$ Кроме того, при метановом брожении получается значительно больше уксусной кислоты чем масляной

В обоих случаях процесс разложения начинается с гидролиза целлюлезы; образующиеся в результате его сахара быстро потребляются целлюлезными бактериями или их спутниками, подвергаясь дальнейшим превращениям Анаэробное разложение целлюлезы под влиянием открытых Омелянским бактерии может иметь место в условиях избыточного увлажнения, т. е. главным образом в заболоченных почвах и болотах

В условиях, близких к анаэробным, разложение целлюлезы происходит под влиянием термофильных (например, в навозе) и денитрифицирующих бактерии (Федоров, 1934, Waksman, 1932) Для подавляющего большинства почв (за исключением болотных) гораздо большее значение имеют процессы разложения целлюлезы при аэробных условиях Эти процессы, несомненно, преобладают и вызываются различными микроорганизмами — аэробными бактериями, плесневыми грибами и актиномицетами (Waksman, 1931).

Аэробные целлюлезоразрушающие бактерии довольно многочисленны и делятся Виноградским на три рода Cytophaga, Cellvibrio и Cellfalcicula, которыми, однако, число бактерий, способных разрушать целлюлезу, по-видимому, не исчерпывается.

[1] Сохранение жизнеспособности микробов в периоды, неблагоприятные для развития, происходит путем спорообразования.

По исследованиям Ваксмана, разрушение целлюлозы аэробными бактериями происходит в условиях щелочной, нейтральной и слабокислой реакции. При тех же условиях в разложении целлюлозы принимают участие и актиномицеты, относительная роль которых усиливается при уменьшении влажности почвы.

При кислой реакции (pH < 6,0) аэробное разложение целлюлозы в почвах происходит главным образом под влиянием плесневых грибов, принадлежащих к родам Trichoderma, Aspergillus, Penicillium, Fusarium, Chaetomium, Cephalosporium, Verticillium и др. В нейтральных почвах их роль также довольно значительна и при уменьшении влажности почвы до 25% от полной влагоемкости может превосходить роль бактерий (Waksman, Heukelekian, 1924).

Химическая сторона процессов превращения целлюлозы при аэробном разложении и характер получающихся при этом продуктов изучался Гетчинсоном и Клейтоном (Hutchinson a Clayton, 1919), Виноградским (Winogradsky, 1929) и Ваксманом (Wakshman, 1935), выводы которых несколько расходятся.

По Гетчинсону и Клейтону, изучавшим разложение целлюлозы под влиянием выделенной ими бактерии Spirochaeta Cytophaga (или Cytophaga Hutchinsonii, по Виноградскому), главная масса целлюлозы превращается в слизеподобное вещество, сходное с пектином, с одновременным образованием летучих кислот и желто-бурого пигмента (родственного каротину).

Образование студенистого или слизистого вещества, напоминающего оксицеллюлозу, при действии аэробных бактерий на целлюлозу было подтверждено исследованиями Виноградского, который установил также явления растворения (аутолиза) бактериальных клеток в этом студне, благодаря чему последний содержит азот.

Студнеобразный продукт превращения клетчатки весьма стоек к воздействию микробов, и потому не исключена возможность, что он играет видную роль в образовании гумуса. Виноградский предполагает, что этот коллоид представляет собой вещество, обычно называемое гумусом, хотя и не имеет темной окраски. К такому же выводу приходит на основании своих исследований и А. И. Рокицкая (Рокицкая, 1933).

Выводы Гетчинсона и Клейтона, как и Виноградского и Рокицкой, однако, оставляют невыясненным ряд вопросов как относительно природы образующегося коллоидального продукта превращения целлюлозы, так и относительно возможности распространить сделанные наблюдения на природные процессы разложения целлюлозы в почве, где, кроме целлюлозных бактерий, целлюлеза и продукты ее превращения подвергаются воздействию других микроорганизмов.

Более полными, с этой точки зрения, являются исследования Ваксмана с сотрудниками, которые приводят к выводам, сильно отличающимся от выводов предыдущих авторов.

В работе Ваксмана и Гейкелекиана (Waksman, Heukelekian, 1924) было прежде всего обращено внимание на то, что разложение целлюлозы аэробными бактериями и грибами, при наличии в качестве источника азота только минеральных его форм (в виде аммиачных солей), сопровождается переходом азота в органическую форму благодаря образованию микробной субстанции. Количество связываемого азота находится в довольно определенных соотношениях с количеством разложенной целлюлозы, составляя от $^1/_{50}$ до $^1/_{30}$ от веса последней.

Если принять во внимание, что вещество грибов содержит 45% C и 5% N, а вещество бактерий 45—48% C и 8—10% N, то по количеству связанного азота можно вычислить и количество углерода, входящего в состав синтезированных микробами веществ. Это количество составляет от 20 до 40% от углерода разложенной клетчатки (Waksman, 1927). Остальное количество углерода выделяется главным образом в форме углекислоты, ко-

торая в опытах Ваксмана и сотрудников учитывалась количественно. В опытах разложения целлюлезы плесенями (Trichoderma и Penicillium) промежуточные продукты отсутствовали, и целлюлеза целиком превращалась в вещество микробов и углекислоту. При разложении целлюлезы культурами бактерий наблюдалось образование некоторого количества органических кислот и гуминоподобных веществ (гемицеллюлез) в виде бактериальной слизи [1].

Таким образом, исследования Ваксмана приводят к выводу, что при аэробном разложении целлюлезы большая часть углерода выделяется в виде CO_2, остальная же часть синтезируется микробами в виде азотистых соединений микробной субстанции и только незначительная доля его приходится на промежуточные продукты в виде органических кислот и гемицеллюлез, являющихся, по-видимому, выделениями микробов. Синтезированные вещества вместе с промежуточными соединениями подвергаются дальнейшему разложению под влиянием бактерий, актиномицетов, Protozoa и беспозвоночных с выделением CO_2 и NH_3; последний либо используется при наличии углеводов, либо превращается в HNO_3 при их отсутствии.

Однако некоторая часть образовавшихся веществ устойчива к разложению и служит источником гумуса, значительно растворимого в щелочи и богатого азотом.

Так, после одного длительного опыта было получено из 275 *г* целлюлезы 46,3 *г* остатка в виде темно-бурой массы, обволакивавшей поверхность песчаных частиц. Из этого количества 19,005 *г* (т. е. 41,05%) растворилось в щелочи (после предварительной обработки водой). При подкислении соляной кислотой из раствора выделился осадок «гуминовой кислоты», который после кипячения, фильтрования и отмывания весил 1,465 *г*, что составляет 3,16% от общей массы остатка. Эта гуминовая кислота содержала 3,95% N. Одновременное определение «лигнина» в отдельной порции остатка дало цифру 1,5 *г*, т. е. одинаковую с весом «гуминовой кислоты» (Waksman, 1927).

Исследования Ваксмана подтвердили и значительно развили выводы, сделанные раньше Трусовым, по мнению которого целлюлеза не образует непосредственно гуминовсй кислоты, однако может служить косвенным источником последней благодаря образованию микробного белка, который при дальнейшем разложении дает некоторое количество гуминовой кислоты за счет ароматических аминокислот (Трусов, 1917) [2].

Выводы Трусова и Ваксмана, основанные на экспериментальных наблюдениях, произведенных в обстановке, близкой к естественным условиям разложения целлюлезы в почве, опровергают прежние взгляды (Мульдера, Детмера, Чапека и др.) на целлюлезу, как на главный источник гуминовых (и ульминовых) веществ почвенного гумуса.

Если, однако, принять во внимание, что гуминовая кислота, как будет видно далее, составляет только часть почвенного гумуса, в состав которого входит ряд других групп соединений — гемицеллюлез, белковых веществ и т. д., то следует признать, что продукты превращения целлюлезы играют известную роль в образовании гумуса почвы в целом, являясь источником микробного белка и гемицеллюлез (частью типа полиуронидов), которые

---

[1] Интересно отметить, что в опыте, где средой был чистый кварцевый песок, на долю промежуточных продуктов приходилось 21,1 *г* углерода по сравнению с 79,7 *г*. углерода, синтезированного в виде бактериальных клеток; в другом опыте с той же культурой **Spirochaeta (Cytophaga)**, в которой средой была почва, на долю промежуточных продуктов приходилось 111,1 *г* углерода при 84,6 *г* в бактериальных клетках.

[2] В этом процессе, возможно, играют роль некоторые актиномицеты, обладающие, по Бейеринку, способностью давать темные пигменты благодаря образованию хинона из белков (Beijerinck, 1900).

входят в состав микробных клеток или выделяются в виде бактериальной слизи.

Выше уже было сказано о сходстве химической природы гемицеллюлез типа полиуронидов с пектиновыми веществами и оксицеллюлезой. На способности целлюлезы превращаться в оксицеллюлезу основаны взгляды Маркуссона (Marcusson, 1925) о значительной роли целлюлезы в качестве источника гуминовых веществ, так как входящие в состав оксицеллюлезы урановые компоненты, по его мнению, легко превращаются в гуминовые вещества даже при кипячении с водой. Взгляды Маркуссона основываются на химическом изучении состава торфа, из которого им выделены в значительном количестве вещества типа оксицеллюлезы; образование последней из целлюлезы, по автору, происходит под влиянием воздуха, света и влажности, т. е. химическим путем. Значение этого химического процесса окисления целлюлезы по сравнению с микробиологическими процессами является сомнительным. Что же касается предположения о возможности превращения производных урановых кислот в гуминовые вещества, то оно не исключено, однако механизм этого превращения в природных условиях пока не изучен.

Разложение гемицеллюлез и пектиновых веществ. Благодаря большому разнообразию гемицеллюлез, при общей их способности гораздо легче гидролизоваться по сравнению с целлюлезой, в разложении их участвует большое число микроорганизмов. Исследования Ваксмана и Дима (Waksman, Diehm, 1929) показали, что целый ряд родов из класса фикомицетов (грибов-водорослей), неспособных к разложению целлюлезы, обладает способностью разлагать те или иные гемицеллюлезы. Кроме плесеней и актиномицетов, в разложении гемицеллюлез принимает участие большое число аэробных и анаэробных бактерий. В частности, азотусвояющий азотобактер может отчасти использовать гемицеллюлезы в качестве источника энергии (Waksman, 1931).

Различные гемицеллюлезы оказываются неодинаково устойчивыми к разложению. Значительная часть пентозанов и некоторые гексозаны разлагаются быстрее, чем целлюлеза, или приблизительно с одинаковой скоростью с последней, например ксилан, находящийся в тесном соединении с целлюлезой в клеточных оболочках растительных остатков. Другие же гемицеллюлезы, например галактан и особенно полиурониды, оказываются более устойчивыми. Так как гемицеллюлезы типа гексозанов и полиуронидов образуются в почве благодаря синтетической деятельности различных микробов (например, разлагающих клетчатку), то этой устойчивостью названных гемицеллюлез к дальнейшему разложению объясняется очень интересный факт, установленный рядом исследователей (Егоров, 1912; Norman, 1929; Waksman, Diehm, 1929, и др.), который имеет большое значение с точки зрения состава гумуса. Оказывается, что разложение гемицеллюлез, идущее вначале очень быстро (быстрее целлюлезы), скоро ослабляется, и в дальнейшем содержание гемицеллюлез остается почти на одном уровне, в то время как целлюлеза может совершенно исчезнуть. Поэтому в составе почвенного гумуса и торфа всегда обнаруживается довольно значительное количество гемицеллюлез при отсутствии или гораздо меньшем содержании целлюлезы (Ремезов, 1933; Waksman, Hutchings, 1935a, 1935b).

Разложение гемицеллюлез и пектиновых веществ, так же как и целлюлезы, очевидно, начинается с гидролиза под влиянием соответствующих энзим, выделяемых бактериями и грибами, с образованием пентоз, гексоз, и урановых кислот. Пентозы легко окисляются в аэробных условиях под влиянием различных бактерий с образованием CO_2 при незначительном количестве органических кислот. Сбраживание пентоз при анаэробных условиях, особенно при кислой реакции, сопровождается обильным накоплением кислот — муравьиной, уксусной, масляной, молочной и янтарной.

Аналогичным процессам подвергаются, по-видимому, и такие гексозы, как манноза и галактоза.

Что же касается уроновых кислот, то их превращения пока не вполне ясны. В частности, указанная выше устойчивость производных уроновых кислот находится в противоречии с тем, что пектиновые вещества, содержащие значительное количество уроновых кислот, легко разлагаются под влиянием различных микроорганизмов: плесневых грибов, аэробных и анаэробных бактерий (Waksman, 1932).

Исследования Эрлиха (Ehrlich, 1930) показали, что под влиянием ферментов, содержащихся в такадиастазе из плесневых грибов, пектиновые вещества последовательно гидролизуются вплоть до простых сахаров и моногалактуроновой кислоты, которая при выделении CO_2 может переходить в пентозу (арабинозу), а последняя, как уже сказано, легко разлагается как в аэробных, так и анаэробных условиях.

Это противоречие отчасти может быть объяснено синтетической деятельностью микробов, образующих гемицеллюлозы типа полиуронидов, причем материалом для этого синтеза могут служить гексозы. С другой стороны, не исключена возможность и чисто химических (или энзиматических) реакций полимеризации моноуроновых кислот при известных условиях, с образованием более устойчивых соединений, а также образования устойчивых комплексных соединений с другими веществами (например, с продуктами распада белков по типу реакции Мэйара). Этот вопрос требует еще изучения.

Разложение лигнина. Большинство исследователей, занимавшихся прямо или косвенно вопросом о судьбе лигнина растительных остатков в природных условиях, приходят к выводу о значительной устойчивости лигнина к разлагающему действию микроорганизмов по сравнению с более легко разлагающимися целлюлозой и гемицеллюлозами (в частности, пентозанами). Этот вывод, в связи с принимаемым принципиальным отличием строения лигнина от строения целлюлозы, лежит в основе лигнинной теории происхождения торфа, бурых и каменных углей, предложенной Фишером и Шрадером (Fischer, Schrader, 1921, 1922, 1933), которая оказала несомненное влияние и на современные взгляды о происхождении гумуса в почвах.

Некоторые из защитников лигнинной теории формулируют указанный вывод даже в более категорической форме, отрицающей вообще возможность микробиологического разложения лигнина в мертвых растительных остатках (Стадников, 1933).

В полном противоречии с этим взглядом, однако, находятся такие факты, как очень незначительное накопление гумуса (и почти полное отсутствие лесной подстилки) в хорошо аэрируемых и наиболее производительных почвах наших лесов, несмотря на большие количества лигнина в ежегодном опаде[1].

О возможности значительного разложения лигнина при известных условиях свидетельствуют и имеющиеся в настоящее время данные экспериментальных исследований.

Изучение вопроса о разложении лигнина под влиянием микроорганизмов наталкивается на ряд затруднений, причинами которых являются, во-первых, невозможность получения препаратов неизменненного природного

[1] Так, по нашим данным (Тюрин, 1935), в подзолистой тяжелосуглинистой почве под сосново-еловым лесом I бонитета в Лисине (под Ленинградом) общий запас гумуса во всех горизонтах был равен 100 *т/га*, причем только около половины его приходилось на долю негидролизуемых лигнино-гуминовых веществ. Ежегодный же приход лигнина при 4—5 *т* опада должен составить 1,2—1,5 *т/га*. Если бы допустить, что лигнин не разрушается, а целиком переходит в гуминовые кислоты, то для образования имеющихся в почве запасов гуминовых веществ потребовался бы очень короткий срок в 30—40 лет, который является ничтожно малым по сравнению с возрастом почвы.

лигнина для постановки опытов подобно тому, как это проделано с целлюлезой, и, во-вторых, ненадежность методов количественного определения лигнина в продуктах разложения при применении в качестве объектов изучения естественных лигнинсодержащих материалов (Norman, 1935). Опыты по разложению препаратов лигнина, полученных по Вильштеттеру, дали отрицательные результаты: микроорганизмы на этих препаратах не развивались (Schrader, 1921; Wehmer, 1915; 1925), а прибавка лигнина Вильштеттера к почве не вызывала увеличения выделяющейся CO_2 (Waksman, 1926). «Щелочной» лигнин в опытах Прингсгейма и Фукса (Pringsheim, Fuchs, 1923), а также Вакcмана обнаруживал способность к значительному разложению, особенно в начале опыта. Однако эта способность, по Вакcману, должна быть отнесена к гемицеллюлезам, содержащимся в значительном количестве в препаратах щелочных лигнинов.

О сравнительной устойчивости природного лигнина при разложении растительных остатков имеется ряд указаний Розе, Лиссе (Rose, Liesse, 1917) и других исследователей.

Экспериментальные исследования Брея и Эндрьюса (Bray, Andrews, 1924), а также Филлипса (Phillips, 1930; Phillips, Weihe, Smith, 1930) над разложением древесины чистыми культурами некоторых бактерий и грибов показали, что целлюлеза быстро разлагается, тогда как лигнин остается практически нетронутым. Однако было бы неправильным из этих результатов делать общий вывод о неспособности лигнина к разложению, ввиду незначительного числа испытанных чистых культур микроорганизмов.

Многочисленные данные о сравнительной устойчивости лигнина при разложении растительных остатков в экспериментальных условиях получены Вакcманом с сотрудниками (Waksman, 1926; Waksman, Gerretsen, 1931; Waksman, Stevens, 1928, 1929; Waksman, Tenney, 1927, 1928, 1929, 1930). Общий вывод, который делает на основании их Вакcман, может быть сформулирован следующим образом. Лигнин является наиболее устойчивым соединением против разлагающего действия главных групп микроорганизмов, особенно в анаэробных условиях, так как при этом активность грибов и актиномицетов равна нулю. При аэробных условиях лигнин разлагается, но медленнее, чем целлюлеза. На разложение лигнина оказывают также влияние состав разлагающегося материала и температура.

Так, в анаэробных условиях лигнин люцерны не обнаружил разложения, а лигнин стеблей кукурузы разложился (в течение 500 дней) на 30% (Waksman a. Tenney, 1929, 1930).

При температуре 37° разложение лигнина в аэробных условиях происходит довольно быстро — в девять месяцев исчезает 50—60%, тогда как при 7° лигнин сохраняется почти целиком (Waksman a. Gerretsen, 1931).

Природа микроорганизмов, разлагающих лигнин, еще мало выяснена. Энергичные разрушители лигнина — некоторые грибы из класса базидиальных (Basidiomycetes). В зависимости от природы участвующих в разложении микроорганизмов разложение лигнина может происходить с различной быстротой. Например, Фальк (Falck, 1927, 1928, 1930, 1931; Falck и Haag, 1927) различает два типа микробиологических процессов разложения древесных остатков в лесных почвах — деструкцию, характеризующуюся разложением целлюлезы и пентозанов и сохранением лигнина, и коррозию, при которой происходит разложение целлюлезы вместе с лигнином, причем последний иногда разлагается даже быстрее целлюлезы. К числу грибов, вызывающих коррозионное разложение, относится Agaricus nebularis, распространенный в лиственных и смешанных лесах (Falck, 1930). Примером такого случая являются, по-видимому, скопления гнилого дерева «Palo podrido» в лесах Южного Чили, которые содержали 84% целлюлезы и 3,3% пентозанов. Это коррозионное разложение

древесины, сопровождающееся разрушением лигнина, вызывается плесневым грибком Mucor chlamydosporus racemosus (Crassa, 1932). Вакcман (Waksman, Allen, 1932; Waksman, Nissen, 1932) нашел, что шампиньон (Agaricus campestris) разлагает в первую очередь лигнин и протеины и только в незначительной степени гемицеллюлезу и целлюлезу.

Кроме грибной коррозии, в природе существует и бактериальная коррозия, при которой также происходит уменьшение лигнина, хотя и не в такой степени, как при коррозии грибами (Falck, 1928).

Из этих примеров, во всяком случае, можно сделать вывод, что в почвах, несомненно, имеется ряд специфических микроорганизмов, обладающих способностью разлагать лигнин наряду с целлюлезой и гемицеллюлезами или даже интенсивнее последних.

Убедительное доказательство в пользу этого вывода — опыты Филлипса, Вейхе и Смита (Phillips, Weihe, Smith, 1930) над разложением лигнинсодержащих материалов при заражении их почвенной вытяжкой в аэробных условиях при нейтральной реакции. Эти опыты, продолжавшиеся сравнительно короткий срок (1—2 месяца), обнаружили значительное разложение лигнина, причем в некоторых случаях даже более значительное по сравнению с пентозанами и целлюлезой (табл. 2).

Таблица 2

Изменение состава растительного материала при гумификации в течение 65 дней, % потери при разложении *

Материал	Пентозаны	Целлюлеза	Лигнин
Стебли кукурузы	43,9	50,3	29,0
Овсяная мякина	15,4	35,3	9,3
Початки кукурузы	35,8	34,5	45,1
Пшеничная солома	31,44	39,9	34,3

* Названия к таблицам 2—9, 11, 16—23 даны нами. (*Ред.*).

Одновременно с этим опыты названных авторов обнаружили, что разложение лигнина происходит с различной скоростью в зависимости от природы разлагающегося материала.

По Норману (Norman, 1935), заметное уменьшение лигнина наблюдается уже через шесть — восемь недель опыта; за год потеря, при аэробном разложении овсяной соломы, достигала 40—50%.

Недавно Хан-Денхо (1936) установил интересный факт, что разложение лигнина зависит от реакции среды; при нейтральной и щелочной реакции лигнин разлагался медленнее целлюлезы, тогда как при кислой реакции (pH 4,5), наоборот, быстрее последней.

Необходимо отметить, что почти во всех упомянутых работах по экспериментальному изучению процессов разложения лигнина под влиянием микроорганизмов определение остаточного лигнина производилось методом Вильштеттера или Кенига (в различных видоизменениях). Следовательно, к неизмененному лигнину причислялись (в значительной мере) и образующиеся при разложении гуминовые вещества.

Исследования Гросскопфа (Grosskopf, 1926; 1928, 1929, 1932), который наряду с определением лигнина по Вильштеттеру учитывал также содержание в нем гуминовых веществ, применяя ацетил-бромид, показали, что по мере разложения содержание неизмененного лигнина убывает значале быстрее, а затем почти параллельно с убыванием целлюлезы, тогда как содержание гуминовых веществ возрастает.

В качестве объектов для изучения последовательных стадий разложения Гросскопф взял еловую хвою, верхний слой словой подстилки (Streu),

затем полуразложившийся средний слой (Moder) и нижний гумифицированный слой; кроме того, в качестве дальнейших стадий гумификации были взяты торф лесного болота и бурый уголь.

Полученные Гросскопфом (Grosskopf, 1926; 1929) результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав органических веществ различных материалов, %

Материал	Растворимые в эфире	Растворимые в спирте	Растворимые в воде	Пентозаны	Целлюлоза	Лигнин	Гуминовые вещества	Растворимые в NH_3 гуминовые кислоты, % от гуминовых веществ
Свежая хвоя	7,5	14,2	22,5	10,4	26,3	37,6	0	0
Верхний слой подстилки	4,9	7,6	2,4	8,8	21,0	22,0	29,3	12,8
Средний » »	3,8	6,2	1,2	6,0	19,5	20,8	39,1	23,6
Нижний » »	3,4	2,9	0,4	3,3	14,0	14,2	41,6	100,0
Торф лесного болота	4,1	5,5	0,1	31,0	2,4	9,1	59,6	62,4
Бурый уголь	4,6	6,4	0,8	0,1	0,0	3,2	98,3	33,9

Из этих данных Гросскопф делает вывод, что гуминовые вещества образуются за счет лигнина, так как увеличение содержания их идет в обратном отношении к уменьшению содержания лигнина. Целлюлоза по мере разложения превращается в темный аморфный продукт, который можно наблюдать под микроскопом и который получается при определении целлюлозы по Кроссу и Бивену, но этот «гумоидный» продукт отличается от настоящих гуминовых веществ способностью гидролизоваться в 42% HCl с образованием сахара. К сожалению, Гросскопф не определял азота, поэтому в его работе осталось неизвестным, какую часть гуминовых веществ можно считать производной лигнина и какая часть приходится на долю азотистых соединений, в образовании которых, несомненно, приняли участие грибы и бактерии.

Переход лигнина при аэробных условиях разложения в гуминовые вещества (или в гуминовую кислоту) наблюдался рядом исследователей (Трусов, 1917; Wehmer, 1925; Kürschner, 1927, и др.), которые одновременно установили отсутствие образования этих веществ при разложении целлюлозы. К выводу о том, что образование темных гуминовых веществ происходит от изменения лигнина, а не целлюлозы и пентозанов, пришли также Дю Туа и Пэдж (Du Toit, Page, 1930, 1932). Сопоставляя величину гумификации (на основании колориметрических определений) с процентом потери лигнина, целлюлозы и пентозанов при разложении, они нашли, что эта величина находится в довольно постоянном соотношении с процентом потери лигнина (в среднем, как 1 : 2,5), тогда как соотношение с разложившейся целлюлозой и пентозанами колебалось в очень широких пределах. В опытах с препаратами отдельных веществ гумификация наблюдалась только в случае лигнина и притом в одинаковой степени как при заражении почвенной микрофлорой, так и в стерильных условиях.

Таким образом, наряду с более или менее заметным разложением лигнина в аэробных условиях, остающаяся часть его подвергается изменениям, ведущим к образованию гуминовых веществ.

В отличие от разложения лигнина, вызываемого микроорганизмами, гумификация лигнина является, по-видимому, химическим процессом, в котором деятельность микроорганизмов играет только косвенную роль. Общее направление процесса изменения лигнина при его превращении в гуминовые вещества, исходя из элементарного состава и эмпирических

формул лигнина и гуминовой кислоты, следует охарактеризовать, как окисление и дегидратацию (Варлыгин, 1930). Приняв для лигнина эмпирическую формулу Фрейденберга (Freudenberg u. Durr, 1932) — $C_{10}H_{11}O_3$, а для гуминовой кислоты формулу Детмера (Detmer, 1871) — $C_{60}H_{54}O_{27}$ (или Фукса — Fuchs, 1930 — $C_{69}H_{52}O_{30}$), легко видеть, что лигнин отличается от гуминовой кислоты значительно меньшим содержанием кислорода и более высоким содержанием водорода:

$$\text{лигнин } (C_{10}H_{11}O_3) \times 6 = C_{60}H_{66}O_{18}$$

$$\text{гуминовая кислота} — C_{60}H_{54}O_{27}.$$

Следовательно, переход лигнина в гуминовую кислоту может быть схематически изображен следующим уравнением:

$$C_{60}H_{66}O_{18} + 15O = C_{60}H_{54}O_{27} + 6H_2O.$$

Будучи окислительным процессом, гумификация лигнина, очевидно, возможна только при доступе кислорода; весьма вероятно, что в этом процессе принимают участие окислительные энзимы. В анаэробных условиях при кислой (и до нейтральной) реакции лигнин почти не изменяется, а при щелочной реакции превращается в неизученные еще продукты восстановления (Fuchs, 1931). Однако для сохранения и накопления гуминовых веществ необходимы уже условия затрудненной аэрации, так как в аэробных условиях и на свету гуминовые кислоты подвергаются дальнейшим процессам окисления и разложения (Филиппова, 1931; Fuchs, 1926).

Гумификация лигнина, выражающаяся с внешней стороны потемнением и увеличением растворимости в щелочах, зависит от ряда условий, как это было довольно подробно выяснено еще исследованиями Трусова (Трусов, 1917).

Одним из важных факторов гумификации лигнина, по Трусову, является присутствие аммиака, источник которого в природе — белковые вещества растительных остатков и грибной мицелий. Поэтому при наличии в разлагающемся материале значительного количества белков гумификация лигнина происходит несравненно быстрее, тогда как древесина без белковых веществ подвергается только медленному побурению. Такое же влияние оказывает и пленка грибного мицелия, непосредственно под которой лигнин гумифицируется, очевидно, под влиянием аммиака, получающегося при разложении отмерших частей мицелия, тогда как более глубокие слои древесины не обнаруживают гумификации. Влияние аммиака, по-видимому, сводится к ускорению процессов окисления ароматических групп лигнина, дающих соединения гуминового характера. Оно наблюдается и без участия микроорганизмов при действии на древесину аммиака, а также других щелочей, например углекислого натрия, а отчасти даже и углекислого кальция. Далее, гумификация лигнина сильно зависит от аэрации; в анаэробных условиях древесина почти не бурела, тогда как на воздухе за тот же срок приняла темно-бурую окраску. Однако если в гумификации принимают участие щелочи, то аэрация не играет заметной роли, так как от прибавления аммиака даже находившаяся под водой древесина сильно бурела. Отсюда Трусов приходит к заключению, что если в природе наряду с древесиной разлагаются белки, при гниении которых образуется аммиак, то для превращения лигнина в гумус хороший доступ воздуха не обязателен. По поводу этого вывода, однако, можно заметить, что условия опытов Трусова не были строго анаэробными.

Опыты Трусова также выяснили значение температуры: побурение древесины быстро наступало при температуре 37°, тогда как при температуре 8° оно проявлялось очень медленно. Такой же вывод можно сделать и из работы Вакcмана и Геретсена (Waksman, Gerretsen, 1931).

Выводы Трусова в отношении влияния белковых веществ на гумификацию лигнина находят себе подтверждение в упомянутой выше работе Дю Туа и Пэджа, по наблюдениям которых наиболее значительная гумификация наблюдалась при разложении клеверного сена, тогда как сосновые опилки дали очень незначительную величину гумификации Наблюдения Трусова в отношении влияния щелочей подтверждаются данными Шрадера об окислении лигнина на воздухе в гуминовую кислоту при действии раствора щелочи (Schrader, 1922), а в отношении влияния углекислого кальция — многочисленными опытами Ваксмана (и сотрудников), так как эти опыты, приведшие к выводу об относительной устойчивости лигнина и о роли его в образовании гуминовых веществ (лигнино-протеинового комплекса, по Ваксману), в подавляющем большинстве случаев проводились при внесении углекислого кальция (часто в значительных количествах).

При гумификации лигнина происходит уменьшение содержания метоксильных и накопление фенольных и карбоксильных групп, что обусловливает кислый характер образующихся гуминовых веществ и легкую растворимость их в щелочах (Fischer, Schrader, 1921, 1922, 1933; Fuchs, 1926; 1931; Waksman, Smith, 1934) Переход лигнина в гуминовую кислоту совершается с образованием промежуточных соединений, имеющих менее окисленный характер по сравнению с гуминовой кислотой; к таким переходным соединениям относят лигниновые кислоты, легко растворимые (в отличие от лигнина) в щелочи, но сходные с лигнином по содержанию метоксила (Brandl, 1928). Ряд авторов предполагают, что образованию гуминовой кислоты из лигнина предшествует распад лигнинного комплекса с образованием более подвижных соединений — Vorstufen по Майвальду (Maiwald, 1931), обладающих наклонностью к агрегации и уплотнению (Dragunow, 1935). Это предположение является вероятным, исходя из характера структурной связи лигнина с целлюлозой по Фрейденбергу, так как оно объясняет возможность разложения целлюлозы, фибриллы которой окружены лигнином. Механизм этого процесса перехода лигнина в подвижные соединения, однако, пока совершенно не изучен. Точно так же пока неизвестно, имеет ли место непосредственное уплотнение лигнина с одновременным окислением и переходом, может быть, в нерастворимые в щелочи гуминовые вещества (лигногумины)

Разложение прочих безазотистых соединений Разложение углеводов, не входящих в состав клеточных оболочек. Эти углеводы содержатся в растительных остатках в значительно меньших количествах, чем целлюлоза или гемицеллюлозы Попадая в почву, они быстро подвергаются разложению под влиянием различных микроорганизмов как в аэробных, так и анаэробных условиях с образованием углекислоты и различных органических кислот Так, в аэробных условиях плесневые грибы окисляют сахара с образованием янтарной, фумаровой, лимоиной, щавелевой кислоты, дрожжевые грибки и отчасти мукоровые плесени сбраживают сахара с образованием спирта, который уксуснокислыми бактериями окисляется в уксусную кислоту При анаэробных условиях сахара подвергаются маслянокислому брожению с образованием масляной и уксусной кислот, метана и водорода Тем же самым процессам разложения подвергаются и полисахариды типа крахмала, так как под влиянием энзим, выделяемых различными микробами, особенно плесенями, происходит быстрый гидролиз их с образованием сахаров

Образующиеся при разложении сахаров и близких к ним соединений (например, спирта маннита) органические кислоты служат энергетическим материалом для многих сапрофитных бактерий и грибов, окисляющих эти кислоты в аэробных условиях до CO_2 и воды, в анаэробных условиях разложение под влиянием бактерий сопровождается выделением метана и водорода, в свою очередь и эти последние при подходящих усло-

виях могут окислиться до CO_2 и H_2O. Таким образом, путем последовательного воздействия различных микробов углеводы быстро разлагаются до конца, т. е. с образованием простых газообразных, большей частью вполне окисленных соединений (Омелянский, 1931; Федоров, 1934; Waksman, 1931).

Однако наряду с перечисленными процессами окислительного и анаэробного распада сахаров в природе существуют и процессы иного типа, сопровождающиеся образованием более сложных соединений. Таким процессом является слизевое синтетическое брожение сахаристых веществ, сопровождающееся образованием декстрина или вискозы ($C_6H_{10}O_5$) — вещества, по-видимому, близкого к слизистому продукту разложения целлюлезы (Омелянский, 1931).

Синтетическое брожение сахара под влиянием почвенных бактерий (из группы Subtilis и Mesentericus) в присутствии аммонийных солей сопровождается, как показал Лемуань (Lemoigne, 1928), образованием некоторых количеств ароматического соединения — орто-дифенола. Фенольные же производные, как известно, легко превращаются в гуминовые вещества при окислении и уплотнении. Если, кроме того, принять во внимание возможность химической реакции сахаров с продуктами распада белков — аминокислотами по Мэйару, то следует прийти к заключению, что и простые углеводы подобно целлюлезе и гемицеллюлезам могут при некоторых условиях принимать участие в образовании гумуса вообще и гуминовых веществ в частности.

Разложение жиров. Источником жиров в почве являются как растительные и животные остатки, так и отмирающие тела микробов, в составе которых, особенно у бактерий, содержание жиров может быть довольно значительным.

Разложение жиров происходит под влиянием как бактерий, так и плесневых грибов. Первый этап разложения — гидролиз жиров на глицерин и жирные кислоты под влиянием энзима липазы, широко распространенного среди различных групп микроорганизмов. Образующийся при гидролизе глицерин является хорошим источником энергии для многих микробов и быстро подвергается окислению. Что же касается жирных кислот, то это более устойчивые продукты, окисление которых идет медленнее и требует аэробных условий. Быстроте разложения способствует равномерное распределение жирового материала в массе разлагающегося вещества; поэтому жиры микробных клеток, находящихся в состоянии значительного рассеяния, по-видимому, разлагаются сравнительно быстро. В случае же значительного скопления жиров (например, в трупах крупных животных, в скоплениях водорослей и животных в сапропелевых илах) разложение их затруднено. При этом, по мнению Стадникова (Стадников, 1933), предельные и непредельные, с одной двойной связью, кислоты сохраняются без изменения, а более непредельные кислоты, подвергаясь частичному окислению, образуют циклические кислоты полиметиленового ряда, входящие в состав так называемых битумов.

Разложение восков, смол и дубильных веществ. Воска, стерины и смолы по общепринятым взглядам являются весьма устойчивыми соединениями, трудно поддающимися воздействию микроорганизмов. Эти взгляды подкрепляются фактами нахождения ископаемых смол в виде янтаря и копала, значительным содержанием растительных восков и смол (в виде битумов) в торфах и бурых углях, хорошей сохранностью березовой коры в торфяниках и т. д. Однако все эти факты, свидетельствующие об устойчивости названных соединений, относятся к анаэробным условиям разложения органических остатков, при которых эти соединения, имеющие в своем составе очень незначительное содержание кислорода, не могут быть использованы в качестве истсчника энергии микробами и подвергаются только частичным химическим изменениям.

В условиях же аэробного разложения в почвах эти соединения, обладающие весьма большими запасами энергии, надо полагать, несомненно, используются микроорганизмами, подвергаясь окислению до CO_2 и H_2O. Убедительным доказательством в пользу этого предположения служит быстрое уменьшение содержания смолистых веществ и восков (наряду с дубильными веществами) при разложении подстилки в хвойных лесах. Исследования Немеца (Němeč, 1930) показали, что уменьшение веществ, растворимых в бензол-алкоголе, при разложении еловой, лиственничной и сосновой хвои происходит даже быстрее общего уменьшения разлагающегося материала. При этом нет никаких оснований предполагать сколько-нибудь значительный переход названных веществ в гуминовые или в не растворимые в бензол-алкоголе соли, так как накопление гумуса в хорошо аэрируемых почвах под лесами очень незначительно.

Подтверждением этому выводу о доступности смол, восков и дубильных веществ является открытие ряда микроорганизмов, окисляющих весьма стойкие соединения в виде углеводородов жирного и ароматического ряда и даже ядовитых производных последних в виде фенола, крезола и т. д. Таусон делит эти микроорганизмы на три группы: 1) бактерии и плесени, окисляющие соединения открытой цепи; 2) бактерии, окисляющие соединения ароматического ряда, и 3) бактерии и актиномицеты, окисляющие полиметиленовые соединения.

Окисление перечисленных соединений происходит до образования CO_2 и H_2O; источником азота могут служить нитраты и аммиачные соли. Процесс совершается в аэробных условиях, а при наличии нитратов или сульфатов может идти и в анаэробных условиях за счет восстановления азотной и серной кислот (Таусон, 1932; Таусон и др., 1934). Как и в случае жиров, разложение смол может затрудняться при их значительном скоплении, например в пнях сосны; наоборот, при рассеянном их распространении в мелких растительных остатках в виде хвои и т. п. разложение их при хорошей аэрации не встречает затруднений.

При анаэробных условиях воска, по-видимому, не изменяются, а смолы претерпевают некоторые изменения, состоящие в полимеризации и уплотнении и в частичном восстановлении до углеводородов. При чередовании анаэробных условий с аэробными полимеризация может ускоряться под влиянием частичного окисления. Такая смесь восков, измененных смол и продуктов превращения непредельных жирных кислот (см. выше) носит название битумов, содержание которых в торфах может достигать 15—20%. На основании изложенного едва ли можно сомневаться, что и другие устойчивые соединения растительного происхождения, как суберин, кутин и, может быть, даже спорополленины, могут в аэробных условиях при достаточной влажности подвергаться микробиологическому окислению. В анаэробных же условиях спорополленины не разлагаются; в известной мере это, по-видимому, относится также к кутину и отчасти к суберину.

Разложение азотистых соединений

Азотистые соединения растительных (и животных) остатков, поступающих в почву, подвергаются в почве энергичным процессам микробиологического распада, в котором принимают участие разнообразные группы микроорганизмов, находящиеся между собой в метабиотических отношениях.

Разложение белковых веществ начинается с их гидролиза под влиянием протеолитических энзим, выделяемых бактериями, плесневыми грибами и некоторыми актиномицетами. Главную роль при этом играют микроорганизмы, выделяющие эктоэнзимы. Микроорганизмы, не выделяющие протеолитических энзим наружу, непосредственно на белок не действуют и питаются продуктами гидролиза, образуемыми первой группой микроорга-

чизмов. Впрочем, в почве гидролиз белков может происходить и под влиянием эндоэнзим при аутолизе отмирающих клеток.

Продуктами гидролиза белков под влиянием протеолитических ферментов являются разнообразные аминокислоты, из которых построена сложная молекула белковых веществ. Будучи растворимыми соединениями, аминокислоты усваиваются микроорганизмами в качестве материала для построения азотистых и безазотистых веществ микробной клетки, а в некоторых случаях, при недостатке углеводов, и в качестве источника энергии. При этом часть аминокислот дезаминируется с выделением аммиака, благодаря чему этот процесс получил название аммонификации белковых веществ.

Аммонификация белков в почве вызывается рядом бактерий и плесневых грибов, относительное участие которых может быть различным в зависимости от условий реакции, аэрации, состава среды и т. д. Менее энергичными аммонификаторами являются, по исследованиям Ваксмана, актиномицеты (Waksman, 1932).

Аммонификация может идти как в аэробных, так и в анаэробных условиях; в последнем случае она идет только несколько медленнее, чем в первом.

С химической стороны процесс выделения аммиака из аминокислот может быть мыслим, например, в виде следующих реакций [1]:

1. $R \cdot CH(NH_2)COOH + O_2 = R \cdot COOH + CO_2 + NH_3$.
2. $R \cdot CH(NH_2)COOH + H_2O = R \cdot CH(OH)COOH + NH_3$.
3. $R \cdot CH(NH_2)COOH + H_2O = R \cdot CH_2OH + CO_2 + NH_3$.
4. $R \cdot CH(NH_2)COOH + H_2 = R \cdot CH_2COOH + NH_3$.

Заслуживает внимания тот факт, что реакция дезаминирования по второму из указанных направлений может идти без всякого участия биологических факторов при фильтровании водного раствора аминокислот через активный животный уголь. Так как почва, подобно углю, обладает чрезвычайно развитой поверхностью, то едва ли можно сомневаться, что такого рода реакции возможны и в почве.

Как видно из приведенных выше реакций дезаминирования, выделение аммиака при разложении белковых веществ неразрывно связано с образованием карбоновых кислот, оксикислот или спиртов (а также альдегидов). Из аминокислот жирного ряда получаются соответственные жирные кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валерьяновая и др.), тогда как из ароматических аминокислот (тирозина, фенилаланина, триптофана) образуются ароматические кислоты и другие циклические и гетероциклические соединения (например, бензойная, индолуксусная кислота, фенол, индол, скатол и т. п.).

Эти продукты в аэробных условиях разложения подвергаются дальнейшему окислению вплоть до CO_2 и H_2O, с полным выделением энергии, заключающейся в белковой молекуле. При анаэробных условиях образующиеся соединения могут накапливаться или подвергаться брожению с образованием метана. В этих условиях не исключена возможность реакций аминокислот с альдегидами и сахарами, о которых было сказано раньше.

Выделяющийся аммиак при известных условиях может подвергаться процессу нитрификации.

Несмотря на легкость, с которой совершается процесс распада белковых веществ, при разложении растительных остатков в почве (или в компосте) в большинстве случаев не наблюдается значительного выделения

[1] Приведенные реакции не исчерпывают всего разнообразия возможных процессов дезаминирования; подробнее об этом см. у Ваксмана «Principles of soil microbiology» (Waksman, 1932).

аммиака, а в ряде случаев оно совершенно отсутствует, несмотря на сильное уменьшение общей массы разлагающегося материала. При этом процентное содержание азота в растительных остатках, подвергнувшихся разложению, оказывается значительно выше, чем в свежих, не подвергавшихся разложению. Это обстоятельство давно уже обратило на себя внимание в связи с высоким содержанием азота в почвенном гумусе или перегное. Причину этого явления пытались объяснить Майер (Mayer, 1880) и Раманн (Ramann, 1888), первый — медленностью разложения растительных протеиновых веществ или образованием особенных, устойчивых соединений, а второй — накоплением хитина животных, принимающих участие в разложении растительных остатков и в образовании гумуса.

Ближе к истинной причине указанного явления подошел П. А. Костычев (Костычев, 1886, 1889, 1890), которого с полным правом следует считать основателем современного представления о процессах разложения органических остатков в почве и, в частности, процессов превращения азотистых соединений.

Произведя, при участии Симановского, ряд опытов по разложению различных растительных остатков в аэробных условиях, с количественным учетом азота до и после опыта, Костычев обнаружил, что общее количество азота при разложении не изменяется, несмотря на значительное уменьшение общей массы разлагающегося материала. При этом только незначительная часть азота после опыта оказалась в форме аммиака, нитратов и амидных соединений, главная же масса азота, как до опыта, так и после него, заключалась в белковых веществах (Костычев, 1889).

Некоторые данные, полученные Костычевым, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Изменение состава растительного материала при гумификации

Материал	Вес сухой массы, %			% общего N		Количество N		N белковых веществ, %	N простейших соединений, %
	до опыта	после опыта	потери	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	после разложения	
Степное сено, разлагавшееся 6 месяцев	100	62,25	37,75	1,270	2,042	1,2700	1,2711	1,893	0,149
Листья дуба после 8 месяцев разложения .	100	62,61	37,39	1,42	2,60	1,420	1,4495	2,38	0,22 NH_3 — 0,03 NO_3 — 0,12
Листья дуба после 12 месяцев разложения . .	100	47,9	52,1	1,42	2,98	1,420	1,4274	2,73	0,22 NH_3 — 0,03

Исследуя причины обнаруженных явлений, Костычев пришел к выводу, что разложение белковых веществ растительных остатков сопровождается синтезом белковых веществ бактериями и грибами, развивающимися в огромных количествах на разлагающемся материале. При этом выделяется только углерод в виде угольной кислоты, а весь азот остается, и азотистые вещества претерпевают только постоянный круговорот изменений, представляющий разрушение и новообразование белковых веществ (Неуструев, 1930).

Только что изложенные взгляды Костычева получили полное подтверждение в многочисленных работах последующих и современных исследователей. Существенным дополнением этих работ к выводам Костычева является детальное выяснение условий, при которых может происходить на-

копление и уменьшение количества белковых веществ в разлагающемся материале или, наоборот, связывание минеральных соединений азота с одновременным увеличением содержания белковых веществ. Важнейшим из этих условий оказывается относительное содержание безазотистых и азотистых соединений в разлагающихся растительных остатках, которые обыкновенно характеризуются соотношением между общим углеродом и азотом (C : N). Накопление аммиака (и последующая нитрификация) может иметь место только при известном соотношении C : N, которое по Бартелю (Barthel, 1929) в среднем равно 28 : 1, если безазотистые вещества представлены углеводами. При этом соотношении, соответствующем содержанию азота в исходном материале около 1,7%, весь азот органических остатков потребляется микроорганизмами, переходя в форму микробного белка, а при более широком соотношении C : N микроорганизмы используют для синтеза минеральные формы азота, если последние имеются (Waksman, 1931; 1933).

Указанное соотношение, однако, может варьировать в зависимости от природы безазотистых соединений и условий разложения (реакции, состава микрофлоры и т. д.); так, по Хан Денхо, в случае лигнина при нейтральной и слабощелочной реакции оно может расшириться до 70 : 1 (Хан-Денхо, 1936). Отсутствие связывания азота при широком соотношении C : N наблюдается также при разложении сфагновых мхов вследствие малой доступности безазотистых соединений сфагнов (гемицеллюлез и целлюлезы) при кислой реакции (Waksman, Tenney, 1927—1930).

Указанные явления объясняются тем, что при наличии безазотистых веществ, являющихся источником энергии для микроорганизмов, последние усиленно растут и в связи с этим потребляют аммиак, образующийся при разложении азотистых соединений растительных остатков, для синтеза собственных белковых веществ.

Так как количество синтезированного микробного вещества, содержащего от 5 до 10% азота, может составлять от 10 до 40% от массы исходного материала (в среднем около 20%), то на каждые 100 *г* разложенного материала микробы могут связать от 1 до 2 *г* азота.

В опытах Ваксмана и Тенни (Waksman, Tenney, 1927—1930) с разложением растений (рожь), собранных в различные стадии развития, выделение аммиака наблюдалось при содержании азота выше 1,7%; при более низком содержании, наоборот, происходило связывание минерального азота из прибавленной к разлагавшемуся материалу аммиачной соли. Это видно из данных табл. 5.

Таблица 5

Минерализация азота при гумификации растительного материала (ржи)

№ образца	N в исходном материале, %	Количество CO_2, выделившейся за 27 дней из C		Аммачный и нитратный N, в мг N, выделившегося (+) или усвоенного (−) за 27 дней	
		среднезернистый песок	почва	среднезернистый песок	почва
I	2,50	337,7	286,8	+10,1	+22,2
II	1,76	286,5	280,4	−0,8	+3,0
IIIa	1,01	215,7	199,5	−12,1	−7,5
IIIв	2,20	261,9	244,8	+5,7	+7,5
IVa	1,26	269,9	273,8	−4,4	−2,1
IVв	0,24	221,4	187,9	−16,0	−8,9

В соответствии с этим разложение органических остатков, богатых азотом, сопровождается уменьшением белковых веществ с самого начала процесса разложения, тогда как при разложении остатков, бедных азотом, сначала наблюдается увеличение не только относительного, но и абсолютного содержания протеинов за счет связывания небелкового азота растительных остатков или минерального азота почвы. Эти явления хорошо подтверждаются результатами опытов Тенни и Ваксмана (Waksman, Tenney, 1929, 1930) по разложению ржаной и кукурузной соломы, дубовых листьев и

люцернового сена при аэробных условиях с прибавкой и без прибавки питательных солей в виде $(NH_4)_2HPO_4$, K_2HPO_4 и $CaCO_3$. В то время как при разложении люцернового сена, содержавшего 2,58% общего N и 8,13% протеиновых веществ, количество белковых веществ уменьшалось, при разложении более бедных протеином кукурузной и ржаной соломы, а также дубовых листьев наблюдалось значительное увеличение количества белковых веществ Результаты этих опытов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Изменение содержания протеиновых веществ при разложении, % к первоначальному количеству протеина в исходном материале

Материал	Протеин в исходном материале, %	27 дней	68 дней	205 дней	405 дней
Кукурузные стебли:					
без прибавки солей	1,98	140,65	108,23	133,67	133,17
с прибавкой солей		128,68	141,90	146,63	138,15
			66 дней	143 дня	386 дней
Ржаная солома:					
без прибавки солей	0,81		172,44	164,44	209,78
с прибавкой солей			220,88	180,00	240,00
			66 дней	143 дня	386 дней
Дубовые листья:					
без прибавки солей	4,25		244,24	228,00	255,88
с прибавкой солей			266,35	254,12	242,59
		27 дней	68 дней	205 дней	405 дней
Люцерновое сено:					
без прибавки солей	8,13	72,23	52,51	58,09	43,42
с прибавкой солей		77,01	61,07	67,22	44,47

Примечание Содержание протеиновых веществ вычислялось по общему азоту за вычетом азота водорастворимых азотистых соединений Следовательно, увеличение количества протеинов в опытах без прибавки минеральных солей, наблюдаемое для первых трех объектов, происходит за счет усвоения и перевода в белковые вещества водорастворимых азотистых соединений.

Непрерывное возобновление белковых веществ благодаря синтезирующей деятельности микроорганизмов считается причиной того, что протеиновый комплекс является наиболее устойчивым при разложении органических остатков и в почве, как показали, например, опыты Стэргиса в полевых условиях (Sturgis, 1932).

Однако эту устойчивость нельзя приписать только синтезирующей деятельности микробов, так как после известного периода, необходимого для разложения безазотистых соединений и уменьшения отношения C : N, следовало бы ожидать распада микробного белка со значительным выделением аммиака и окислением последнего в азотную кислоту благодаря деятельности нитрифицирующих бактерий. На самом же деле, как показывают многочисленные исследования, почвенный азот, содержание которого в гумусе равно в среднем 4—5%, обнаруживает значительную устойчивость и, за редкими исключениями, подвергается весьма медленной минерализации. Это наблюдается даже при внесении в почву, бедную гумусом, белкового материала (сушеной крови), часть которого переходит в устойчивую форму (Lathrop, 1916, 1917). Эта устойчивость, по-видимому, тесно связана с участием азотистых соединений почвы в образовании гуминовых веществ.

Указание на возможность образования гуминовой кислоты из белковых веществ при действии минеральных кислот было сделано еще Мульдером (Mulder, 1861—1862), однако оно имело такое же значение, как и еще более давно известный способ получения искусственных гуминовых веществ из углеводов при нагревании их с кислотами. Другое указание на почернение влажной смеси альбумина с почвой, сделанное Сузуки (Suzuki, 1906—1908), оставляет место сомнению — не являлось ли причиной почернения образование сернистого железа в результате воздействия сероводорода на соединения железа (Трусов, 1917). Несомненные доказательства образования гуминовых веществ — именно, гуминовой кислоты и отчасти гумина, при разложении белковых веществ под влиянием микроорганизмов были получены Трусовым, который высказал также весьма вероятные предположения о механизме совершающихся при гумификации белков реакций. Основываясь на работах Абдергальдена, Сэмюэля, Буркело, Бертрана и ряда других авторов, а также на своих экспериментах, Трусов развил взгляд, что источником образования гуминовой кислоты при разложении белков являются ароматические аминокислоты и гетероциклические продукты распада белков, которые под влиянием оксидаз легко превращаются в бурые и черные продукты, растворимые в щелочах и осаждаемые кислотами, т. е. обладающие свойствами гуминовой кислоты. Коэффициент гумификации белковых веществ зависит от характера последних и, в частности, от содержания в них легко окисляющихся и полимеризующихся ароматических соединений. Другими словами, гумификация белков, по мнению Трусова, происходит за счет таких же соединений, что и гумификация дубильных веществ и лигнина.

В последнее время взгляды Трусова получили дальнейшее развитие у Майвальда в его сводке об органическом веществе почвы (Maiwald, 1931). Принимая полностью взгляд Трусова об образовании гуминовых веществ при разложении белков за счет циклических продуктов их распада под влиянием ферментов и при доступе воздуха, Майвальд развивает этот взгляд также и в отношении процессов распада вновь синтезированного микробного белка. По его мнению, белковые соединения микробной плазмы точно так же могут служить немаловажным источником гуминовых веществ, так как при аутолизе или при разложении микробного белка другими микробами должны также получаться в известной мере легко гумифицирующиеся циклические продукты, как и при разложении белковых веществ растительных остатков. Применяя термин «меланины» к продуктам гумификации циклических продуктов распада белков, Майвальд считает вероятным наличие в гумусе почвы меланинных гуминовых веществ (меланинного гумуса) первого порядка, образующихся из продуктов распада белковых веществ исходных растительных остатков, и меланинных гуминовых веществ второго порядка, возникающих при распаде микробного белка. Окислительные энзимы для первых доставляются частью исходными растительными остатками, частью микробами, для вторых — исключительно микробами.

Предположение Майвальда о гумификации микробного белка является весьма ценным дополнением к высказанному Костычевым и развиваемому в настоящее время взгляду о превращении азотистых соединений растительных остатков в форму микробного белка. Будучи весьма вероятным с биохимической точки зрения, это предположение вместе с тем находится в соответствии с данными об устойчивости почвенного азота к дальнейшему разложению микроорганизмами, так как, очевидно, что гумификация известной части продуктов распада должна постепенно приводить к относительному накоплению меланинных гуминовых веществ.

Кроме образования меланинных гуминовых веществ, теоретически возможны и другие пути перехода азота белковых веществ в устойчивую форму, например, образование устойчивых комплексов белковых

веществ с дубильными веществами и с лигнином, о чем уже упоминалось раньше.

По поводу этих реакций белковых веществ с дубильными веществами и лигнином следует иметь в виду, что в почве они имеют, по всей вероятности, несколько иной характер, чем в условиях лабораторного эксперимента, вследствие способности дубильных веществ и лигнина к окислению и конденсации в гуминовые вещества.

Не исключена возможность, что в почве мы имеем на самом деле образование комплексных соединений протеинов (или продуктов их распада) не с дубильными веществами и лигнином, а с образующимися из последних гуминовыми веществами (Драгунов, 1936). Имеются основания предполагать, что кроме гуминовых веществ в образовании устойчивых азотсодержащих комплексов принимают участие и другие группы соединений почвенного гумуса. Этого вопроса мы коснемся в дальнейшем.

Итак, процессы превращения азотистых соединений растительных остатков, поступающих в почву, существенно отличаются от процессов превращения большинства безазотистых соединений тем, что процессы распада почти полностью (а в некоторых случаях даже с избытком) компенсируются процессами микробного и отчасти химического и физико-химического синтеза, тогда как в отношении безазотистых соединений наблюдается по большей части решительное преобладание процессов распада и минерализации. Результатом этого является относительное увеличение содержания азота в остатке от разложения, тем более значительное, чем дальше продвинулся процесс разложения безазотистых соединений. В этом отношении гумус почвы сильно отличается от некоторых видов торфа и особенно бурых углей, в которых содержание азота незначительно. В связи с этим находится различное отношение к белковым веществам как к источнику гуминовых веществ у специалистов, занимающихся химией торфа и углей, с одной стороны, и специалистов по химии почвенного гумуса — с другой; в то время как первые не придают существенного значения белковым веществам, сосредоточивая почти исключительное внимание на безазотистых соединениях, вторые с полным основанием признают за белковыми веществами крупную роль в образовании почвенного гумуса.

Судьба зольных элементов

Зольные элементы растительных остатков при разложении последних частью освобождаются в форме минеральных соединений, а частью усваиваются микроорганизмами, переходя при этом снова в органическую форму наряду с азотом и углеродом.

К числу элементов, в трансформации которых микробиологические процессы синтеза играют весьма крупную роль, относятся сера и фосфор.

Сера, входящая в состав белковых веществ, выделяется сначала, при гидролитическом распаде белков, в форме цистеина (или цистина); последний может быть частью непосредственно усвоен микроорганизмами, частью же подвергается дальнейшему распаду с выделением серы в виде сероводорода. Сероводород при аэробных условиях легко окисляется как чисто химическим путем (при участии окиси железа), так и особенно биологическим (под влиянием серобактерий), сначала до элементарной серы, а затем до серной кислоты. Последняя образует с основаниями почвы сульфаты, в виде которых сера может быть снова вовлечена в биологический круговорот благодаря усвоению высшими растениями и микроорганизмами. При анаэробных условиях описанный круговорот усложняется восстановлением сульфатов до сероводорода.

По имеющимся данным (Waksman, 1932; Мишустин и Рунов, 1933), от 80 до 90% всей серы в гумусовых горизонтах почвы находится в органической форме (следовательно, главным образом в протеинах мик-

робного синтеза или их производных) и только 20—10% в форме сульфатов.

Фосфор органических соединений — нуклеопротеидов, а также лецитина и фитина, входящий в состав последних в форме замещенных остатков фосфорной кислоты, выделяется при разложении этих соединений непосредственно в форме фосфорной кислоты. Значительная часть последней усваивается как растениями, так и микроорганизмами, в которых, по данным Стоклаза, содержится 4—5% P_2O_5 при общем содержании золы 6—9% (Waksman, 1932).

Этим объясняется значительная аккумуляция фосфора в гумусовых горизонтах почв, где более 50% всей фосфорной кислоты находится в органической форме (Карпинский и Замятина, 1933). При анаэробных условиях в почве могут протекать восстановительные процессы, сопровождающиеся образованием менее окисленных форм фосфора вплоть до фосфористого водорода (Рудаков, 1926а, б).

Из других элементов в довольно заметных количествах микроорганизмами усваивается калий. Усвоение прочих элементов менее значительно; поэтому при разложении растительных остатков они освобождаются в минеральной форме, т. е. в форме солей (карбонатов, сульфатов, фосфатов, нитратов) и гидратов окисей, которые, однако, могут вступать в химические и физико-химические реакции с гумусовыми веществами.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ В ПОЧВЕ

Из только что сделанного обзора процессов превращения растительных остатков в почве можно видеть, насколько разнообразны эти процессы в зависимости от характера вызывающих их причин, от природы исходных веществ и от условий среды.

В этом разнообразии рассмотренных процессов, однако, легко наметить два основных, противоположных друг другу направления, одно из которых объединяет процессы разложения, а другое — процессы новообразования или синтеза.

Процессы разложения, вызываемые почти исключительно биологическими факторами, главным образом деятельностью микроорганизмов, с химической точки зрения выражаются в реакциях гидролитического распада, разрыва углеродных цепей и циклов, восстановления и окисления, сопровождающихся выделением энергии. Результат этих процессов — распад сложных органических веществ и превращение их в конечном итоге обратно в простые минеральные соединения.

Будучи обязаны в основном деятельности микроорганизмов, процессы разложения неизбежно сопровождаются противоположными процессами синтеза веществ, составляющих клетки микробов. Количество этих вновь синтезированных веществ значительно меньше разложенной массы (в среднем около 20%), а существование их непродолжительно, так как после отмирания микробов они подвергаются разложению наряду с другими органическими остатками.

Повторение при этом разложении нового микробного синтеза не может остановить прогрессивной убыли веществ этой категории при отсутствии поступления свежих растительных остатков.

Но наряду с микробиологическими процессами разложения и микробного синтеза в почве идут процессы и другого рода, обязанные способности ряда органических веществ к реакциям частичного окисления, полимеризации и уплотнения, или взаимной конденсации, в результате которых возникают более устойчивые к разложению высокомолекулярные соединения, имеющие характер гуминовых веществ. Возможность таких реакций, происходящих под влиянием кислорода воздуха, при уча-

стии минеральных катализаторов и энзим, доставляемых как растительными остатками, так и микроорганизмами, облегчается тем обстоятельством, что значительная часть веществ, способных к этим реакциям, отличается при известных условиях меньшей доступностью для микробиологического распада.

К числу таких веществ относятся преимущественно соединения циклического строения, присутствующие в свежих растительных остатках (лигнин, дубильные вещества) или возникающие в качестве промежуточных продуктов распада при разложении других соединений (например, ароматические аминокислоты).

Как по способу своего образования, так и по своей природе гуминовые вещества, как будет видно в дальнейшем, представляют собой характерные для почв соединения, наличие которых отличает гумус от неизменного вещества растений, животных и микроорганизмов. В почве они также подвергаются разложению, но в более медленном темпе, чем растительные, животные и микробные остатки. Поэтому мы вправе выделять своеобразные процессы их синтеза в особую категорию процессов гумификации. В такую же особую категорию могут быть выделены и процессы образования битумов при изменении смол, жиров и восков в анаэробных условиях разложения. Процессы битуминизации, как уже можно заключить из изложенного выше и как будет видно далее, не играют заметной роли в образовании гумуса большинства почв, но приобретают довольно большое значение в образовании торфов и сапропелей.

Только что изложенное об основных направлениях процессов превращения органического вещества может быть представлено в обобщенном виде следующей схемой.

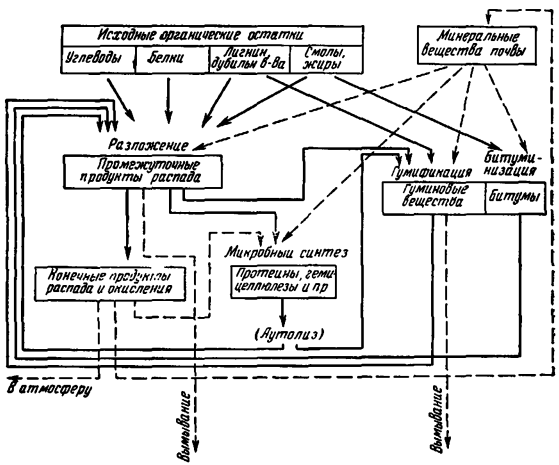


Схема процессов превращения органического вещества в почвах

При составлении ее нами были использованы аналогичные схемы, предложенные Майвальдом (Maiwald, 1931) и Ваксманом (Waksman, 1932; Waksman, Jyer, 1932, 1933). Схема Майвальда, дающая весьма подробный обзор процессов превращения органических остатков, имеет, однако, целью

представить пути образования в почве гуминовых веществ (или гумусовых в собственном смысле этого слова, по терминологии Майвальда). Поэтому в ней недостаточно отчетливо выступает роль микробного синтеза. Более простая по сравнению с ней схема Ваксмана дает отчетливое представление о процессах разложения и микробного синтеза; что же касается процессов гумификации, то они сведены только к реакции взаимного осаждения лигнина и протеина (при участии оснований почвы).

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЧВАХ

Накопление органического вещества в почвах зависит прежде всего от соотношения между величиной ежегодного прихода органического материала и величиной расхода или убыли его вследствие процессов минерализации; в некоторых случаях убыль может происходить также за счет вымывания растворимых соединений за пределы почвы.

При равенстве величин годового прихода и расхода накопление органического вещества в почве, очевидно, будет отсутствовать; оно возможно только в том случае, если приход превышает убыль от разложения. Накапляющееся органическое вещество отличается, как правило, более значительной устойчивостью к разложению; однако в известной мере оно также подвергается минерализации (и вымыванию). Поэтому по мере накопления его в почве общая величина ежегодного расхода органического вещества должна постепенно увеличиваться и через некоторый, более или менее длительный период может сравняться с величиной ежегодного прихода свежего материала. По достижении этого момента дальнейшее накопление становится, очевидно, уже невозможным.

Другими словами, теоретически можно предполагать, что при известных постоянных условиях в отношении поступления и разложения накопление органического вещества в почвах имеет предел, выше которого накопление невозможно.

Этот вывод, сформулированный Костычевым (1886), послужил основанием для теоретических расчетов по определению возможной величины накопления гумуса и продолжительности периода накопления, причем, однако, Костычевым, а затем и Сибирцевым (Сибирцев, 1900—1901) было сделано недостаточно обоснованное допущение, что разложение как свежих растительных остатков, так и накопляющегося гумуса идет с одинаковой скоростью.

При этом допущении накопление органического вещества не может превышать величины $(n-1)A$, где A — величина ежегодного прихода, а n — знаменатель дроби разложения. По достижении указанной величины $(n-1)A$ последующий ежегодный приход A уже не увеличивает содержания органического вещества в почве, так как одновременная величина разложения будет равна этому приходу (Сибирцев, 1900—1901):

$$\frac{1}{n}[(n-1)A + A] = \frac{nA}{n} = A.$$

Следовательно, если от ежегодного прихода разлагается в течение года $0{,}1\,A$, то общее количество органического вещества, накапливающегося в почве, будет равно $9\,A$; при величине разложения, равной $0{,}01\,A$, накопление будет $99\,A$ и т. д.

Приведенные расчеты, однако, не имеют реального значения из-за ошибочности лежащего в основе их допущения об одинаковой скорости разложения свежих остатков и накопляющегося органического вещества почвы; в действительности последнее разлагается значительно медленнее первых, как об этом можно судить по результатам многочисленных исследований ряда авторов (Waksman, 1936, и др.). Поэтому для определения возмож-

ной величины накопления необходимо принимать во внимание как дробь (или коэффициент) разложения поступающих остатков, так и дробь разложения гумуса, причем последняя должна быть меньше первой. Какое значение имеют обе эти величины для размеров накопления, можно видеть из следующего примера.

Допустим, что коэффициент разложения поступающего материала равен 0,5, а коэффициент разложения образующего гумуса — 0,1; накопление в этом случае прекратится, когда в почве накопится $5A$ органического вещества, так как при этом будет ежегодно разлагаться: $0{,}5A + \frac{5A}{10} = A$. Принимая первый коэффициент равным 0,8, а второй = 0,01, получим величину накопления в $20A$, так как тогда общая величина разложения будет равна: $0{,}8A + \frac{20A}{100} = A$. Вообще, обозначая коэффициент разложения свежего материала через a, коэффициент разложения гумуса через x и величину ежегодного прихода через A, предельная всличина накопления S может быть выражена формулой:

$$S = \frac{1-a}{x} \cdot A.$$

Из этой формулы видно, что размеры накопления гумуса определяются: величиной ежегодного прихода органических остатков, коэффициентом разложения этих остатков и коэффициентом разложения самого гумуса.

Будучи обязано главным образом деятельности микроорганизмов, разложение зависит от целого ряда факторов, к которым относятся: состав поступающих в почву растительных остатков, климатические и почвенные условия. Эти факторы оказывают также большое влияние и на одновременно идущие процессы микробного и физико-химического синтеза, результаты которых отражаются на составе и свойствах образующегося гумуса.

Значение химического состава растительных остатков

Отдельные стороны этого вопроса нами были уже выяснены раньше, при характеристике процессов превращения различных групп соединений, входящих в состав растительных остатков. Поэтому сейчас нам можно ограничиться только некоторыми обобщающими замечаниями.

Многочисленные экспериментальные исследования различных авторов, особенно исследования Ваксмана и сотрудников, показывают, что быстрее всего разлагаются воднорастворимые соединения, представленные сахарами, органическими кислотами и т. п. Поэтому скорость разложения растительных остатков в первый период находится в прямой зависимости от содержания воднорастворимых соединений.

Другая группа соединений, к которым относятся целлюлеза и гемицеллюлезы, составляющих главную массу растительных остатков (свыше 50%), разлагается несколько медленнее, причем скорость разложения находится в зависимости от наличия азотистых соединений в растительных остатках или в почве (в виде минеральных солей), так как процесс разложения сопровождается синтезом значительных количеств микробного белка.

При недостатке азота разложение целлюлезы и гемицеллюлез идет медленнее, но потеря от разложения может быть в конце концов больше ввиду меньших размеров микробного синтеза.

Еще медленнее в большинстве случаев разлагается лигнин, причем наличие значительных количеств его замедляет разложение целлюлезы (Ostwald, Steiner, 1925; Rege, 1927; Waksman, Tenney, 1927—1930).

Такое же замедляющее влияние на разложение органических остатков в целом и на разложение гемицеллюлез и целлюлезы в отдельности оказывает большое содержание смол и дубильных веществ (Nemeč, 1930; Wollny, 1897).

Органические азотистые соединения растительных остатков в общем легко подвергаются разложению, однако вместо последних немедленно образуются протеины микробного синтеза. При разложении растительных остатков, бедных азотом, развитие микроорганизмов лимитируется содержанием азота (при отсутствии дополнительного источника его в виде минеральных солей почвы); поэтому чем выше, до известных пределов, содержание азотистых соединений, тем энергичнее идут процессы разложения.

Однако потеря от разложения при достаточной длительности процессов может быть в этом случае меньше благодаря значительным размерам микробного синтеза и участию протеинов (и продуктов их распада) в образовании более устойчивых гуминовых веществ.

Для иллюстрации изложенного можно привести результаты опытов Ваксмана и Тенни (Waksman a. Tenney, 1929, 1930) по изучению хода разложения четырех различных по составу материалов — кукурузных стеблей, ржаной соломы, дубовых листьев и люцерны. Химический состав этих материалов приведен в табл. 7.

Таблица 7

Химический состав растительных материалов, %

Материал	Эфирно-растворимая фракция	Растворимые в холодной воде	Растворимые в горячей воде	Гемицеллюлезы	Целлюлеза	Лигнин	Протеин	Зола	N
Кукурузные стебли . .	1,80	10,58	3,56	17,63	29,67	11,28	1,98	7,53	0,66
Ржаная солома	1,84	4,51	1,75	21,10	38,52	14,63	0,81	4,18	0,24
Дубовые листья	3,71	8,28	5,65	12,93	13,78	30,30	4,25	5,09	0,77
Люцерна	2,75	12,44	4,80	8,52	26,71	10,78	8,13	10,30	2,58

О размерах потерь после разложения через различные сроки в аэробных условиях можно судить по данным табл. 7а.

Таблица 7а

Изменение химического состава растительных материалов в процессе разложения

Материал	1-й срок		2-й срок		3-й срок		4-й срок	
	число дней	потери, %	число дней	потери, %	число дней	потери, %	число дней	потери, %
Кукурузные стебли	27	36,46	68	54,40	205	70,70	405	79,70
Ржаная солома	—	—	66	66,97	143	28,88	386	38,27
Дубовые листья	—	—	66	22,42	143	29,15	386	42,15
Люцерна	27	30,0	68	41,60	205	54,20	405	61,50

Как видно из полученных результатов, общая потеря при разложении оказалась наиболее значительной у измельченных кукурузных стеблей; на втором месте стоит люцерна, на третьем и четвертом — дубовые листья и ржаная солома. Малая скорость разложения ржаной соломы по сравнению с кукурузными стеблями объясняется незначительным содержанием водорастворимых веществ и азота; в отношении дубовых листьев сказывается, очевидно, влияние высокого содержания лигнина и наличия дубильных веществ (и восков). Особого внимания заслуживает различная скорость разложения кукурузных стеблей и люцерны; при почти одинаковом содер-

жании водорастворимых веществ и лигнина и более высоком содержании азота люцерна дала меньший процент потери при разложении, чем кукурузные стебли. Очевидно, более высокое содержание протеиновых веществ явилось причиной значительного развития процессов микробного синтеза и гумификации, тогда как при разложении кукурузных стеблей эти процессы были выражены значительно слабее.

Намеченные выводы о влиянии состава растительных остатков на скорость разложения и на размеры убыли органического вещества имеют большое значение при приготовлении компостов и навоза, при запашке зеленых удобрений и пожнивных остатков различных культур. Влияние этого фактора в природных условиях значительно ослабляется, во-первых, смешанным составом естественной растительности, благодаря чему сглаживаются резкие различия в химическом составе поступающих в почву остатков, а во-вторых, влиянием ряда других факторов на процессы разложения. Поэтому непосредственные наблюдения в природе могут привести к совершенно обратным выводам, в частности относительно более медленного разложения лигнина, дубильных веществ и смол. В качестве примера можно воспользоваться сопоставлением лесных почв с луговыми или лугово-степными. Несмотря на то, что лесная растительность дает более значительную массу органических остатков с более высоким содержанием лигнина, дубильных веществ и смол, чем луговая или лугово-степная, все общее количество гумуса в лесных почвах, как правило, меньше, чем в лугово-степных (черноземах) или в луговых почвах (Тюрин, 1935). Из этого примера можно заключить, что более решающими факторами разложения органических остатков и накопления гумуса являются не состав растительных остатков, а почвенные и климатические условия.

В связи с влиянием почвенных условий несомненное значение имеет также и характер поступления растительных остатков в почву — в виде поверхностного опада надземных органов, или непосредственно в минеральные горизонты за счет отмирающей корневой системы, так как условия разложения надземного опада и корневых остатков очень различны в отношении увлажнения, аэрации и влияния минеральной части почв.

Влияние условий увлажнения и аэрации

Одним из наиболее существенных факторов, определяющих энергию разложения и характер других процессов превращения органических остатков в природе, является степень аэрации, зависящая от условий увлажнения. На значение аэрации давно уже обращали внимание исследователи, в результате чего было установлено два типа разложения — аэробное и анаэробное, известные со времени Шпренгеля и Либиха под названием тление (Verwesung, Eremacausis) и гниение (Fäulniss, Putrefactio).

Аэробное разложение органических остатков в почве происходит при условии свободного доступа воздуха под влиянием аэробных бактерий и грибов, а также окислительных энзим и отчасти минеральных катализаторов. Оно характеризуется интенсивно идущими процессами биохимического (и частью химического) окисления, конечным результатом которого является минерализация органических веществ. Промежуточные продукты гидролитического распада и неполного окисления имеют временный характер и накопления их при прочих благоприятных условиях не происходит.

Разложение сопровождается процессами микробного синтеза, однако продукты последнего неустойчивы и в свою очередь подвергаются разложению.

То же самое относится и к образующимся гуминовым веществам. Если принять во внимание, что образование гуминовых веществ (в частности,

из лигнина) является окислительным процессом, то следует прийти к выводу, что аэробное разложение должно, несомненно, сопровождаться процессами гумификации лигнина, дубильных веществ и циклических продуктов распада белка. Но при резко выраженных аэробных условиях разложения гуминовые вещества неустойчивы и могут подвергнуться разложению.

Таким образом, резко выраженный аэробный тип разложения, при благоприятном сочетании прочих условий, может привести к почти полной минерализации органического вещества в почве.

Анаэробное разложение происходит при отсутствии доступа кислорода и в типичном виде может иметь место в нижних горизонтах болотных почв, пересыщенных неподвижной (застойной) влагой (а также на дне прудов и озер). Оно совершается под влиянием анаэробных бактерий, вызывающих различные виды брожений, при которых выделение энергии происходит путем внутримолекулярных перегруппировок и окисления за счет кислорода, содержащегося в самих органических веществах (и в некоторых минеральных соединениях почвы). Поэтому количество вполне окисленного продукта разложения — CO_2 — значительно меньше, чем при аэробном разложении, и наряду с CO_2 происходит выделение резко восстановленных газообразных соединений — CH_4, H_2, H_2S. Промежуточные продукты распада и неполного окисления (в виде органических кислот и других соединений) образуются в значительных количествах и угнетают процессы разложения, которые в общем идут несравненно медленнее, чем при аэробных условиях, и приводят к значительному накоплению неразложившегося органического вещества (в виде торфа и сапропелей). Количество освобождающейся энергии, вследствие далеко не полного окисления, гораздо меньше, чем при аэробном разложении; поэтому микробный синтез выражен значительно слабее. По данным Вексмана (Waksman, 1931), только около 2—5% углерода разложенных соединений переходит в микробную форму. Из характера анаэробных процессов должно быть ясно, что ими в большей степени должны затрагиваться органические соединения с более значительным содержанием кислорода в молекуле, например углеводы, пектиновые вещества, протеины, тогда как менее окисленные соединения, к числу которых относятся лигнин, жиры и смолы, должны быть более устойчивыми и накопляться, подвергаясь лишь медленным изменениям (битуминизация).

Это соображение подтверждается как экспериментальными наблюдениями, так и анализами состава природных продуктов анаэробного разложения.

Резко выраженные анаэробные условия неблагоприятны для процессов гумификации (т. е для образования гуминовых веществ). В частности, в отношении одного из наиболее вероятных источников гуминовых веществ — лигнина — имеются указания, что при кислой и нейтральной реакции он почти не изменяется, а при щелочной реакции превращается в еще не изученные продукты восстановления (Fuchs, 1931). Противоположные выводы Трусова (1917) по этому вопросу получены в условиях, которые нельзя считать строго анаэробными.

Наряду с типичными формами аэробного и анаэробного разложения в природе гораздо большее распространение имеют промежуточные формы неполного аэробиоза или неполного анаэробиоза, при которых аэробные процессы одновременно или периодически сопровождаются анаэробными процессами, или, наоборот, при господстве последних отчасти имеют место и аэробные процессы.

Более или менее значительное накопление органического вещества, являющееся результатом влияния таких смешанных условий, сопровождается при этом более заметно выраженными явлениями микробного синтеза и гумификации.

Попытка подразделения природных типов разложения и накопления органического вещества в зависимости от условий аэрации была сделана Потонье (Потонье, 1920; Potonie, 1910). Его классификация, с некоторыми сокращениями, имеет следующий вид (схема).

Схема

Типы разложения и накопления органического вещества в природе (по Потонье)

Обозначение процесса		Доступ кислорода	Увлажнение	Химический характер процесса		Образующийся материал	
Процессы, которым подвергаются суходольные и болотные растения	Тление	В присутствии кислорода	При наличии влаги	Полное окисление		Не остается углеродсодержащих веществ	
	Перегнивание	При меньшем доступе кислорода		↕		Перегной (Moder)	
	Торфообразование	Вначале при доступе кислорода, а затем в отсутствие его	Вначале в присутствии атмосферной влаги, затем в застойной воде		Обугливание	Торф	Гумус
Процесс, которому особенно подвергаются настоящие водные организмы	Гниение	Без доступа кислорода	В застойной воде	Преимущественно процессы дистилляции и восстановления	Битуминизация	Сапропель	

Условия накопления гумуса в почвах по схеме Потонье укладываются в первые три процесса — тление, перегнивание и торфообразование, характеристика которых в отношении условий аэрации и увлажнения сделана, несомненно, очень удачно. Что же касается химической характеристики процессов, то она в настоящее время должна быть изменена следующим образом:

Тление — почти полное окисление, в результате чего остается очень мало продуктов микробного синтеза и гумификации.

Перегнивание — неполное окисление при наличии микробного синтеза и гумификации; умеренное накопление гумуса (перегноя).

Торфообразование — брожение, битуминизация и консервация трудно разлагающихся, бедных кислородом соединений, медленная гумификация. Большое накопление органического вещества в виде торфа.

Разложение в аэробных условиях обнаруживает при прочих равных условиях зависимость от степени увлажнения. Этот вопрос подвергался многочисленным экспериментальным исследованиям ряда авторов (Меллера, Вольни, Фодора, Петерсена и особенно Костычева), применявших для суждения об энергии разложения метод определения выделяющейся CO_2.

На основании этих исследований, влияние различной степени увлажнения на выделение CO_2 сказывается следующим образом (Коссович, 1916; Костычев, 1886). При влажности, соответствующей воздушно-сухому состоянию (гигроскопическая влажность), количество выделяющейся углекислоты чрезвычайно незначительно; следовательно, разложение хотя и не прекращается, но идет очень медленно, правильно повышаясь с повышением температуры (т. е. совершается, как химический процесс). При смачивании воздушно-сухого материала водой выделение CO_2 резко повы-

шается благодаря развитию микроорганизмов: дальнейшее увеличение содержания сравнительно слабо повышает энергию разложения, а после известного предела вызывает уменьшение выделения CO_2 вследствие ограничения доступа воздуха.

Различная степень увлажнения и колебания в содержании влаги оказывает неодинаковое влияние на жизнедеятельность бактерий и грибов; последние легче переносят пересыхание и при низких содержаниях влаги более активны, чем бактерии (Dubos, 1928). Так как коэффициент использования энергии, выделяющейся при разложении, у грибов выше, чем у бактерий, то отсюда можно предположить, что размеры микробного синтеза при меньшем содержании влаги могут быть относительно более значительными, чем в более влажных условиях. Это предположение находится в соответствии с взглядом, что энзиматическим процессам синтеза благоприятствует уменьшение влаги. Так как и образование гуминовых веществ является в известной мере энзиматическим процессом, то можно предполагать, что для гумификации более благоприятны меньшие степени увлажнения, при которых, кроме того, более обеспечены и процессы закрепления гуминовых веществ основаниями. Более же сильное увлажнение должно способствовать процессам гидролитического распада.

Кроме содержания влаги, имеет значение и характер поступления влаги к разлагающемуся веществу. Опыты С. П. Кравкова (1908, 1912), в которых учет энергии разложения производился по количеству переходящих в раствор минеральных веществ, показали, что при сквозном промачивании в разлагающемся материале накапливаются соединения кислого характера, угнетающие дальнейший процесс разложения, тогда как при отсутствии промывания разложение протекало энергично. Причиной этого явления Кравков считает удаление при сквозном промачивании щелочноземельных оснований, играющих важную роль в нейтрализации образующихся при разложении кислых продуктов неполного окисления. Весьма вероятно, однако, что, кроме этого, при сквозном промачивании имеет значение удаление растворимых азотистых соединений, в отсутствие которых сильно задерживается разложение целлюлозы и гемицеллюлоз.

В природных условиях, как показывают наблюдения над лесными почвами влажных областей, умеренное сквозное промачивание не ведет к накоплению значительных количеств органического вещества. Разложение здесь, хотя и сопровождается образованием кислых продуктов, все же идет энергично. Кроме того, здесь может происходить потеря части органического вещества путем вымывания его из почвы. Периодическое промачивание почвы атмосферными осадками имеет и положительное влияние, благодаря пополнению кислородом (Russel, Appleyard, 1916).

Таким образом, влияние влажности как фактора накопления органического вещества в почвах может сказываться только или при резком недостатке влаги или, наоборот, при избытке ее, причем в последнем случае влажность имеет не прямое, а косвенное значение вследствие ограничения доступа воздуха.

Влияние резко выраженного недостатка влаги на накопление гумуса в природе ослабляется, во-первых, незначительным количеством поступающих в почву растительных остатков, во-вторых, влиянием температуры.

Влияние температуры

Вопрос о влиянии температуры, как одного из важнейших климатических факторов почвообразования, на процессы разложения органических остатков подвергался многочисленным исследованиям как в экспериментальных условиях, так и на основании наблюдений в природе.

Экспериментальные исследования прежних авторов, судивших о скорости разложения по выделению CO_2 (особенно Костычева, Дегерена и

Демусси и др.), исчерпывающе резюмированные Коссовичем (1916), приводят к выводу, что в пределах обычных температур, наблюдаемых на земной поверхности, скорость разложения повышается с повышением температуры. При дальнейшем повышении температуры выделение углекислоты сначала падает, а затем снова значительно возрастает. Такая зависимость выделения CO_2 от температуры объясняется тем, что при разложении идут как биологические, так и чисто химические процессы. Биологические процессы, начинаясь при температуре около 0°, значительно усиливаются при повышении температуры до известной оптимальной величины, которая может быть различной для разных групп микроорганизмов. Дальнейшее повышение температуры действует уже угнетающим образом на большинство микроорганизмов. Этим объясняется уменьшение скорости разложения при повышении температуры за пределы оптимальных значений для микроорганизмов. Но одновременно с биологическими процессами разложения идут и чисто химические (частью энзиматические, внеклеточные) процессы окисления, которые, будучи незначительными при низких температурах, усиливаются при повышении температуры и могут приводить к выделению значительных количеств CO_2 уже после того, как биологические процессы прекращаются.

По исследованиям Костычева и Беллена (Костычев, 1886), оптимальная температура разложения свежих материалов (березовые листья) оказалась около 35°; в опытах же с листьями, предварительно подвергавшимися разложению, оптимальная температура была выше — 45—60°. Последний вывод был подтвержден Дегерепом и Демусси (Deherain, Demoussy, 1896) на опытах с почвами, где оптимальная температура оказалась равной 65°. По исследованиям Мишустина (1933), оптимальные значения температуры для микрофлоры в различных почвах неодинаковы и повышаются от северных почв к южным.

Выводы экспериментальных исследований о крупной роли температуры в процессах разложения находят подтверждение в незначительном содержании гумуса в почвах жарких стран, где накопления гумуса возможно только при анаэробных условиях (Mohr, 1922).

Влияние температуры отражается также на общем содержании азота и на соотношении между углеродом и азотом.

Дженни нашел, что при однородных условиях увлажнения содержание органического вещества и азота (в пахотных почвах) увеличивается в 2—3 раза по мере понижения годовой температуры на 10°, причем происходит одновременное возрастание соотношения C : N (Jenny, 1928, 1929, 1930а, б).

В работе Ваксмана и Геретсена (Waksman, Gerretsen, 1931) вопрос о влиянии температуры был снова подвергнут весьма обстоятельному экспериментальному исследованию с гораздо более полным учетом не только количественной стороны явлений разложения, но и изменений качественного состава. Опыты велись с овсяной соломой, с прибавкой и без прибавки солей, при температуре 7, 18, 27 и 37° в течение девяти месяцев; в одной серии опытов влажность поддерживалась в 66,6%, в другой — в 80%.

Уменьшение общей массы разлагающегося материала вследствие выделения CO_2 и других продуктов можно видеть из данных табл. 8.

Полученные Ваксманом и Геретсеном результаты подтверждают выводы прежних авторов о значительном увеличении энергии процессов разложения при повышении температуры, причем разница в величине разложения при разных температурах особенно резко выражена в начальный период разложения. В дальнейшем скорость разложения в равные отрезки времени становится одинаковой при всех температурах, а при 7° в опыте без прибавки питательных солей она была даже больше, чем при более высоких температурах. Это видно из сопоставления величин потери от разложения за период от 105 до 273 дней (см.

Таблица 8

Уменьшение общей массы разлагающейся соломы при гумификации

Условия разложения		Осталось после разложения, % к первоначальному количеству			Потеря за период 105—273 дня, %
температура, °	влажность, %	16 дней	48 дней	105 дней	273 дня	
		Солома без прибавки солей				
7	66	Не опред	Не опред	99,4	76,4	23,0
27	66	» »	72,0	56,0	36,4	19,6
37	66	» »	72,1	51,8	40,1	11,7
Солома с прибавкой солей (5 *г* $(NH_4)_2SO_4$, 1 *г* KCl, 0,5 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 5 *г* $CaCO_3$) на 100 *г* сухого вещества						
7	66	Не опред	Не опред	73,7	64,3	9,4
7	80	» »	» »	77,8	63,7	14,1
18	66	» »	63,3	53,2	49,5	3,7
18	80	81,7	60,2	46,7	39,2	7,5
27	66	66,7	51,2	44,1	35,3	8,8
27	80	67,5	46,4	37,6	29,9	7,7
37	66	64,2	48,6	39,8	30,0	9,8
37	80	61,0	39,4	32,0	23,6	8,4

табл. 8), а также по приводимым авторами данным учета выделявшейся CO_2; так, количества CO_2 за время 16—105 дней, выделившиеся из 2 *г* овсяной соломы при 7, 27 и 37°, были равны 400, 520, 460 и 480 *мг*, а в последний период — 105—273 дня — 178 *мг* при 7° и 188 *мг* при 37°.

Эти результаты, как будто, позволяют сделать вывод, что температура обусловливает величину коэффициента разложения свежих растительных остатков и имеет меньшее значение для коэффициента разложения гумуса; величина последнего коэффициента, очевидно, зависит в большей степени от продолжительности теплого периода в течение года.

Данные исследования Ваксмана и Геретсена позволяют также сделать ряд выводов, касающихся влияния температуры на характер изменений химического состава органического вещества при разложении. При низкой температуре в течение всего периода разложения синтез белковых веществ микробами превышает одновременно идущий процесс распада белков, тогда как при высоких температурах распад (спустя некоторое время после начала опыта) несколько превышает синтез. Поэтому общее количество протеинов в конце опыта было выше в остатках от разложения при низкой температуре. Одновременно с этим, благодаря более медленному разложению безазотистых соединений (особенно лигнина) при низкой температуре, отношение C : N здесь было значительно выше, чем при более высоких температурах (табл. 9).

Таблица 9

Изменение отношения C : N в соломе при ее гумификации

Условия опыта		Отношение C : N в остатках после разложения в течение 300 дней	
температура, °	влажность, %	без прибавки солей	с прибавкой солей
7	66,6	90,0	22,5
	80,0	—	36,6
18	66,6	—	14,7
	80,0	—	18,4
27	66,6	36,9	16,4
	80,0	—	15,7
37	66,6	39,3	11,8
	80,0	—	10,8

Исследования Ваксмана и Геретсена, к сожалению, не сопровождались количественным учетом образующихся гуминовых веществ, так как в примененной ими методике анализа эти вещества попадали в одну фракцию с неизмененным лигнином. Содержание этой фракции оказалось

более высоким в остатках от разложения при 18 и 27°, а именно: при 7° = = 22,4%, при 18° = 35,0%, при 27° = 42,0% и при 37° = 34,6%.

Судя по внешним признакам, гумификация была полной при 37 и 27°, несколько менее полной при 18° и значительно слабее при 7°. Отсюда можно предположить, что гумификация усиливается с температурой, но при высокой температуре образующиеся гуминовые вещества подвергаются и более сильному разложению.

Выводы работы Ваксмана и Геретсена находят себе подтверждение при сопоставлении их с данными по изучению состава гумуса в почвах различных климатических областей СССР; эти данные будут сообщены в V главе.

Влияние химических и физических свойств почвы

Растительные остатки, поступающие в минеральные горизонты почвы непосредственно при отмирании корневой системы (либо попадающие в эти горизонты с поверхности почвы в результате деятельности почвенной фауны, либо при запахивании зеленого удобрения и пожнивных остатков), разлагаются в существенно других условиях по сравнению с надземным опадом благодаря влиянию химического и механического состава почвы, наличию азотистых соединений почвенного гумуса, другим условиям аэрации и реакции и особому составу микрофлоры. Кроме того, минеральная часть почвы, особенно Са и глинистая фракция, играют решающую роль в закреплении образующихся гумусовых веществ.

Значение перечисленных условий может быть весьма различным в зависимости от типа почвы, от стадии ее развития и от степени культурного воздействия. На протяжении длительной истории развития любой почвы эти условия, особенно в отношении химического состава, наличия азотистых соединений, реакции и микрофлоры, несомненно изменялись в соответствии с эволюцией почвообразовательного процесса.

Влияние химического состава почвы на процессы разложения поступающих остатков может быть обязано прежде всего наличию растворимых или легко доступных минеральных веществ, необходимых для развития микроорганизмов, т. е. минеральных форм азота, фосфора, калия и других элементов. Значение этого фактора тем больше, чем беднее азотом и зольными элементами поступающие в почву растительные остатки. В этих случаях разложение и микробный синтез должны усиливаться при наличии перечисленных веществ в почве. Косвенное подтверждение этому мы имеем в результатах опытов по разложению растительных остатков с прибавкой небольших доз солей азота, фосфора и калия, произведенных Вольни (Wollny, 1897) и Раманном (Ramann, 1888), и особенно многочисленных опытов Ваксмана и сотрудников.

На усиление процессов разложения гумуса в почве внесение питательных солей оказывает влияние только при широком соотношении C : N (Waksman, 1936).

Другим важным фактором, зависящим от химического состава почв, является реакция почвы. Первые экспериментальные данные о влиянии реакции на энергию разложения были получены Вольни, который, применяя вместо воды поливку 0,1 н. растворами кислот или едкого кали, нашел, что кислая реакция заметно задерживала разложение, тогда как щелочная реакция несколько повышала его.

В природных условиях различная реакция почв в большинстве случаев (за исключением солонцов и солонцеватых почв) обусловливается наличием или отсутствием углекислой извести и степенью насыщенности почвы кальцием. Поэтому вопрос о влиянии реакции почвы на процессы разложения в значительной мере сводится к влиянию поглощенного (обменного) и углекислого кальция. Присутствие кальция, однако, не ограничивается влиянием на реакцию почвы, так как кальций играет крупную роль в фи-

зических свойствах почвы и в свойствах гумуса благодаря образованию нерастворимых гуматов.

Вопрос о роли кальция изучался с двух точек зрения: с точки зрения роли углекислой извести в процессах накопления гумуса в естественных почвах и с точки зрения влияния известкования на процессы разложения органического вещества в навозе, компостах и в почвах.

Наблюдения в природе приводят к довольно согласным выводам о крупной роли углекислой извести как фактора, способствующего накоплению гумуса в почвах, особенно во влажных (гумидных) и гумидно-аридных областях.

Кроме хорошо известного примера накопления гумуса в перегнойно-карбонатных почвах подзолистой зоны, образование наиболее богатых гумусом почв — черноземов — ставится в тесную связь с карбонатностью материнских пород (Танфильев, 1926).

В более сухих (аридных) областях, по мнению Гильгарда (Hilgard, 1892, 1894), углекислая известь способствует накоплению гумуса только в глинистых почвах, тогда как в песчаных она, наоборот, ускоряет разложение гумуса. Наличие углекислой извести, по Гильгарду, ускоряя процессы окисления углерода и водорода, в то же время способствует быстрому превращению растительных остатков в черный нейтральный гумус, а в аридных областях ведет к концентрации в последнем азота (Hilgard, 1906).

Что же касается экспериментальных исследований по вопросу о влиянии извести на процессы разложения, то здесь наблюдаются большие расхождения в выводах различных авторов. Старые опыты Вольфа (Wolff, 1859) с разложением навоза показали, что прибавка кальция в виде едкой извести замедляла разложение, тогда как в опытах Петерсена (Petersen, 1870) с разложением материалов, содержавших кислые гумусовые вещества, при внесении углекислой извести наблюдалось более интенсивное выделение CO_2 (за вычетом углекислоты от разложения углекислой извести). Опыты Вольни (Wollny, 1897) с разложением ржаной соломы и торфа привели его к выводу, что едкая известь понижает энергию разложения свежих растительных остатков и, наоборот, ускоряет разложение органического вещества торфов и почв. Объяснение этого влияния Вольни видел в нейтрализующем действии извести на гуминовые кислоты, так как по его опытам гумат кальция разлагается энергичнее, чем свободная гуминовая кислота. Слезкин (1900), однако, указал на спорность выводов Вольни. По опытам Костычева и Опритова (Костычев, 1886) с разложением древесных листьев и гумуса чернозема оказалось, что углекислая известь почти не влияет на процесс выделения CO_2 или слабо замедляет его. Более определенные результаты, противоположные выводам Вольни, были получены Коссовичем и Третьяковым (1902) в опытах с влиянием углекислой извести на разложение свежих растительных остатков (степного сена и древесных листьев); оказалось, что, «если свежие остатки растений и разлагаются в присутствии углекислого кальция в некоторых случаях, благодаря нейтрализации образующихся перегнойных кислот, сперва несколько быстрее, чем без него, то по некотором разложении вещества углекислый кальций начинает проявлять замедляющее действие на дальнейший процесс разложения, и в конечном итоге общее влияние $CaCO_3$ выражается в задержке разложения органических веществ», что можно объяснить образованием продуктов, трудно поддающихся дальнейшему разложению. «А поэтому,— говорит Коссович,— мы можем полагать, что углекислый кальций, содержащийся в почвах, может содействовать накоплению в них перегноя» (Коссович, 1916).

Этот вывод, казалось, правильно разрешал противоречия результатов предыдущих исследований, однако некоторые работы последнего времени (Тюлин, 1926; Konig, Hasenbäumer, 1920; Starkey, 1924; Van Suchtelen,

1910, 1913; Waksman, Starkey, 1924; White, Holben, 1924) снова укрепили мнение, что углекислый кальций ускоряет разложение не только свежих растительных остатков, но и гумуса в почвах (André, 1898; Waksman, 1936).

К выводу, сходному с выводом Коссовича, пришел Роде, произведя опыты по влиянию углекислой извести на разложение гумуса в торфянисто-подзолистой почве и черноземе, предварительно лишенных оснований путем промывания 0,05 н. HCl и водой (Роде, 1927). В этих опытах известь вызывала увеличение выделения углекислоты в начале опыта, которое в дальнейшем сменялось задерживающим действием. Наибольшее увеличение наблюдалось при двойной дозе $CaCO_3$ по сравнению с величиной ненасыщенности; при тройной дозе выделение CO_2 уменьшалось. Более значительное выделение CO_2 сопровождалось увеличением количества водорастворимого гумуса.

В опытах М. Г. Чижевского гумус чернозема, насыщенного Ca, разлагался, наоборот, медленнее, чем того же чернозема при более кислой реакции (Чижевский, 1932; Чижевский и Хлустинова, 1933).

Попытка более углубленного подхода к сложному вопросу о влиянии кальция на процессы разложения в экспериментальных условиях была сделана в последнее время Кононовой (1937). Объектами исследования послужили чернозем и подзолистая почва, которые были предварительно насыщены водородом путем промывания 0,03 н. HCl и последующего диализа водой, а затем насыщены кальцием до различных значений pH путем нейтрализации раствором $Ca(OH)_2$. Опыты велись с внесением небольших количеств свежего растительного материала и прибавкой 1 *г* чернозема.

Учет CO_2, выделившейся при разложении, показал, что интенсивность последнего находится в прямой зависимости от реакции среды, обусловленной различными количествами внесенного $Ca(OH)_2$. В изученных пределах от pH 3,8 до pH 8,4 наиболее интенсивное развитие наблюдалось при pH 8,4. При кислой реакции (pH 3,8—5,8) происходило накопление аммиачного азота и отсутствовала нитрификация; при нейтральной и слабощелочной реакции (pH 7,0—8,4) имело место накопление нитратов и уменьшение аммиака.

Состав микрофлоры оказался резко различным в зависимости от pH: при кислой реакции наблюдалось интенсивное развитие плесневых грибов, при слабокислой и нейтральной — развивалась бактериальная микрофлора, а при pH 8,4 получали большое развитие актиномицеты.

Наибольшую потерю при разложении показали фракции целлюлозы и гемицеллюлоз. В отношении более устойчивых гуминовых веществ было обнаружено, что в зависимости от степени насыщенности почвы кальцием и водородом изменяется соотношение между гуминовой кислотой, растворимой в 0,1 н. NaOH, и группой гумина, не растворимой в NaOH. Именно, при насыщении кальцием количество гумина увеличивается за счет гуминовой кислоты; следовательно, кальций вызывал переход гуминовых веществ в более трудно пептизируемую и более устойчивую форму.

Если попытаться суммировать изложенные данные о влиянии кальция на процессы разложения и на накопление гумуса, то можно, как нам кажется, прийти к следующим выводам.

Кальций оказывает большое влияние как на процессы разложения, так и на накопление гумуса, причем это влияние частью косвенное — как фактора, обусловливающего реакцию почвы (и физические свойства последней), а частью прямое — благодаря образованию нерастворимых гуматов.

Влияние кальция как фактора, обусловливающего реакцию почвы, выражается в усилении процессов разложения при переходе от кислой реакции в щелочную по мере увеличения содержания обменного кальция, причем, начиная с нейтральной реакции, процессы разложения приобре-

тают более резко выраженный окислительный характер. Такое усиление разложения имеет место при известковании кислых почв, и оно происходит главным образом за счет веществ, легко поддающихся разложению микробами (гемицеллюлез и целлюлезы), и в меньшей степени за счет гуминовых веществ и лигнина. Одновременно с этим усиление окислительных процессов при нейтральной и щелочной реакции должно способствовать гумификации таких веществ, как лигнин, дубильные вещества и циклические продукты распада белков. Возникающие гуминовые вещества образуют с кальцием нерастворимые гуматы. Образование их может явиться причиной постепенного общего накопления гумуса, несмотря на более энергичное разложение значительной части поступающего в почву свежего органического материала.

Это накопление, по-видимому, более вероятно при нейтральной, чем при щелочной реакции, следовательно, в отсутствие избытка углекислой извести, так как при этом окислительные процессы разложения протекают менее интенсивно, а поступление растительных остатков увеличивается благодаря лучшему развитию растений (André, 1898). Кроме того, на величину накопления оказывают влияние температура, влажность и аэрация. При резко выраженных аэробных условиях, особенно при высокой температуре, окислительные процессы протекают настолько интенсивно, что ведут к сильному разрушению и гуминовых веществ.

Одним из важных почвенных факторов накопления гумуса является механический состав почв. Значение этого фактора установлено уже давно, так как общеизвестно, что глинистые почвы при прочих равных условиях имеют более высокое содержание гумуса, чем легкосуглинистые и особенно песчаные. Влияние механического состава на процессы разложения объясняется прежде различными физическими свойствами глинистых и песчаных почв, создающими различные условия аэрации. При легком механическом составе в силу лучшей аэрации процессы разложения идут более интенсивно; кроме того, в песчаных почвах часть органического вещества может теряться вследствие вымывания. Существенной причиной малого накопления гумуса в песчаных и вообще легких по механическому составу почвах является также бедность их кальцием и глинистой фракцией, которые играют большую роль в закреплении гумуса. Влияние механического состава сказывается также и на ходе процессов разложения органических остатков, что отражается на химическом составе образующегося гумуса (Симаков и Исакова, 1933).

РАЗМЕРЫ НАКОПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЧВАХ

Для определения общей величины запасов органического вещества в почвах необходимо принимать во внимание как процентное содержание его во всех горизонтах почвенного профиля, так и удельный (объемный) вес отдельных горизонтов. К сожалению, определения гумуса, как и другие почвенные анализы, до сих пор обычно не сопровождались определением объемного удельного веса. Поэтому для точного вычисления общих запасов гумуса в различных почвах мы не располагаем необходимыми данными. Принимая, однако, во внимание, что в большинстве почв удельный вес отдельных горизонтов колеблется от 1,1—1,2 до 1,5, причем первые цифры относятся к верхним горизонтам, а последняя — к более глубоким, можно с достаточным, для сравнительных целей, приближением перечислять имеющиеся данные (Глинка, 1931; Захаров, 1927) процентного содержания гумуса на абсолютные количества последнего во всем профиле, на единицу площади, например на 1 $м^2$. Для лесных почв подзолистой зоны мы располагаем более точными данными, полученными нами на основании одновременного определения объемного веса. Вычисленные нами данные

Главные или основные типы	Переходные типы	Характерные сочетания условий гумусообразования	Характеристика процессов
Торфяно-болотный	—	Избыточное увлажнение преимущественно застойного характера, отсутствие аэрации или слабая степень последней в верхнем слое (преимущественно, но не исключительно — влажный и холодно-умеренный климат)	Брожение, консервирование неразложенных остатков, битуминизация и медленная гумификация
—	Полуболотный	Усиление аэрации в верхнем слое или периодически во всем профиле, периодически неглубокое сквозное промачивание	↕
Гумидный кислый	—	Влажный климат, сквозное промачивание, кислая реакция вследствие недостатка сильных оснований	Энергичный гидролитический распад при умеренном или ослабленном проявлении окислительных процессов, слабая гумификация
—	Гумидный нейтральный	То же, но нейтральная (или близкая к ней) реакция благодаря присутствию кальция	↕
Семигумидный нейтральный	—	Полузасушливый климат с умеренно продолжительным летом; нейтральная реакция, обусловленная наличием кальция	Энергичная гумификация при умеренной интенсивности гидролитического распада
—	Семиаридный слабощелочной или щелочной	↕	↕
Аридный щелочной	—	Сухой климат и интенсивная аэрация, щелочная реакция (от $CaCO_3$), высокая температура и большая продолжительность лета	Резко выраженные процессы окислительного распада

общих запасов гумуса (в глинистых и суглинистых почвах) приведены в табл. 10, причем мы ограничились только почвами элювиального ряда, т. е. почвами незаболоченными, с нормальными для различных климатических зон условиями аэрации. Эти данные, кроме того, представлены на рисунке (рис. 1). Для сравнения этих данных с размерами накопления органического вещества при анаэробных условиях можно принять во внимание, что 1 $м^3$ торфа в естественном состоянии содержит от 77 до 91 *кг* сухого вещества, часть которого приходится на долю золы (Лепин, 1935). Следовательно, накопление гумуса в черноземах соответствует приблизи-

Размеры накопления гумуса на 1 м²	Соответствующие типы почв	
	основные	переходные
Очень большое в виде торфа; при средней мощности в 2,5 м — около 200 кг	1. Сфагновые торфяники 2. Травяно-осоковые торфяники	—
Умеренное (до большого), частью в минеральных горизонтах, частью в виде небольшого слоя торфа	—	1. Торфянисто-подзолистые 2. Лугово-болотные
1 Незначительное — около 10 кг 2. Умеренное — 15—30 кг	1 Подзолистые почвы северной лесной зоны 2. Выщелоченные и оподзоленные лесные почвы влажных субтропиков	—
Умеренное — 20—40 кг	—	1 Перегнойно-карбонатные почвы влажных лесных областей 2. Лесные почвы лесостепной зоны
Большое — 40—80 кг	Черноземы	—
1. Умеренное — 20—25 кг 2. Незначительное — 10 кг	—	1. Темно-каштановые 2 Светло-каштановые
Очень незначительное — 5 кг	Сероземы	—

тельно слою торфа в 50—100 *см*. При средней мощности торфяников в Европейской части СССР в 2,0—2,5 *м* запас органического вещества в них на единицу площади только в 2—2,5 раза превышает запас гумуса в мощном черноземе.

Из этого сопоставления ясно, что различные полуболотные почвы подзолистой зоны с небольшим торфянистым слоем имеют гораздо меньшие запасы органического вещества, чем черноземы.

Как можно видеть из диаграммы, кривая накопления гумуса при господстве аэробных условий не обнаруживает общего соответствия ни с од-

ним из рассмотренных нами факторов, влияющих на процессы разложения органических веществ в почве. Отсюда следует сделать вывод, что размеры накопления гумуса обусловливаются в природе определенными сочетаниями (или комбинациями) нескольких факторов, которым соответствует тот или иной характер поступления в почву органических остатков, процессов их разложения и гумификации, накопления и разложения гумуса.

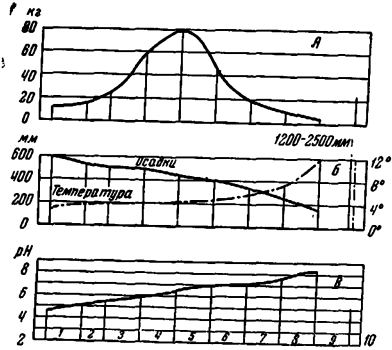


Рис 1 Запасы гумуса в почвах

А— запасы гумуса в почвах до глубины 100—120 см в кг на 1 м² площади, *Б* — годовая температура и осадки (средние) *I* — температура, *II*— осадки; *В*— pH верхнего слоя; почвы *1*— подзолистые (оподзоленные лесостепные): *2* — светлые, *3* —темные; черноземы *4* — выщелоченные, *5* — мощные, *6* — обыкновенные; каштановые *7* — темные *8* — светлые; *9* — сероземы; *10* — буроземы, краснозем

На основании имеющихся данных можно наметить четыре главных или преобладающих типа накопления органического вещества в почвах (включая и торфяно-болотные), а именно.

Преобладание анаэробных процессов	1) торфяно-болотный
Преобладание аэробных процессов	2) гумидный кислый, соответствующий подзолистому типу почвообразования
	3) семигумидный нейтральный, или черноземный
	4) аридный щелочной или сероземный

Наряду с этими главными типами можно различать подтипы и переходные типы, например полуболотный, гумидный нейтральный, семиаридный щелочной и пр.

Запасы гумуса в почвах приведены на рис. 1.

Краткая характеристика этих типов в отношении условий гумусообразования, характера происходящих процессов, размеров накопления и соответствующих типов почв дана в схематической форме на стр. 54—55.

Схема эта не претендует на полноту и законченность, так как для некоторых форм гумусообразования у нас слишком мало данных, например для тундровых, горнолуговых, солончаков и солонцов. В отношении по-

Таблица 10

Запасы органического вещества в почвах

Почвы	Гумус в верхнем слое, %	Общее количество гумуса	
		кг/м²	т/га
Сероземы	1,0—2,0	5,0	50
Светло-каштановые (бурые полупустынные)	1,5—2,0	10,0	100
Темно-каштановые (и южные черноземы)	3,0—4,0	20—25	200—250
Обыкновенные черноземы	7,0—8,0	40—50	400—500
Мощные черноземы	10,0	80	800
Выщелоченные черноземы	8,0—7,0	60—50	600—500
Лесостепные оподзоленные	6,0—4,0	30—15	300—150
Подзолистые северной лесной зоны*	4,0—3,0	12—8	120—80
Красноземы, буроземы и оподзоленные почвы влажных субтропиков	6,0—4,0	30—15	300—150
Перегнойно-карбонатные лесных областей	4,0—8,0	20—40	200—400
Горнолуговые**	25	30	300

* Включая подстилку

** Для приблизительного вычисления запасов гумуса в горнолуговой почве мы воспользовались данными определения общей скважности, приведенными в рукописи В. Гулисашвили. Несмотря на очень высокий процент гумуса, общий запас его оказался умеренным благодаря очень большой скважности.

следних, по-видимому, можно считать, что умеренная солонцеватость не изменяет общего характера процессов гумусообразования по сравнению с нормальными почвами соответствующих зон. Что же касается тундровых и горнолуговых (альпийских) почв, то они по характеру гумусообразования относятся к гумидному кислому типу, отличаясь, однако, от подзолистых почв понижением интенсивности окислительных процессов и общим замедлением разложения вследствие влияния низкой температуры и короткого лета.

ГЛАВА III

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГУМУСА

КРАТКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ВЗГЛЯДОВ НА СОСТАВ ГУМУСА

Первой группой соединений, обратившей на себя внимание при изучении состава гумуса, является группа гуминовых веществ, растворимых в щелочах. Установление этой группы связывается с именем Ахарда (Achard, 1786), впервые получившего при подкислении щелочной вытяжки из торфа темно-бурый осадок вещества, для которого впоследствии было предложено сначала название «ульмина», а затем «гумусовой» или «гуминовой» кислоты.

Название «ульмин» было введено Томсоном (Thomson, 1807) для темно-бурого осадка, полученного Вокленом (Vauquelin, 1797) при подкислении щелочной вытяжки из гнилой древесины вяза (Ulmus). Затем это название было распространено на аналогичные осадки, получаемые из почв и торфов, а после открытия Браконно (в 1819 г.) искусственных гуминовых веществ (Bouyoucos, 1932, 1933) — и на эти последние.

Термин «гумусовая кислота» был предложен Доберейнером в 1822 г. (Dobereiner, 1822) и некоторое время применялся наряду с термином «ульмин» в качестве его синонима. Начиная с Берцелиуса (Berzelius, 1839), вместо названия «гумусовая» кислота более употребительным стало название «гуминовая» кислота; с этим названием связаны также применяемые в настоящее время термины «гумин» и «гуминовые вещества», значение которых будет ясно из дальнейшего изложения.

Первыми сведениями о химической природе гумуса, или «terreau», наука обязана Соссюру (Saussure, 1804), указавшему, что гумус богаче углеродом и беднее водородом и кислородом по сравнению с растительными материалами, из которых он образовался. Однако действительное начало научного изучения состава и природы гумуса было положено выдающимися для своего времени исследованиями Шпренгеля (Sprengel, 1826, 1831, 1837). С именем Шпренгеля связаны первые, обширные по объему затронутых вопросов, исследования природной гуминовой (или, по Шпренгелю, гумусовой) кислоты и ее многочисленных солей — гуматов; им же был предложен метод выделения и количественного определения гуминовой кислоты, который в основном сохранил свое значение и до настоящего времени. Ему же принадлежит первое известное в литературе определение углерода в гуминовой кислоте из почвы, давшее цифру 58%. Вместе с тем, результаты этих исследований были увязаны в стройную систему представлений о значении гуминовой кислоты и ее солей для плодородия почвы, на основе которых Шпренгелем был предложен ряд агрикультурных и агрохимических приемов.

В отношении вопроса о составе гумуса в целом Шпренгель писал: «Гумус образуется там, где растительные и животные остатки разлагаются на

воздухе, и представляет собою очень сложное тело, составные части которого зависят от состава растений и животных, участвующих в его образовании». «Если,— говорит далее Шпренгель,— гумус не был подвергнут выщелачиванию водой, то он содержит гумусовую кислоту, гумусовый уголь, неразложившиеся животные и растительные остатки, воско-смолы и минеральные вещества SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, соли K, Na и NH_4, хлор, фосфорную и серную кислоты, железо и марганец» (Sprengel, 1837).

Таким образом, Шпренгель отчетливо представлял себе сложность состава гумуса, хотя и не обратил внимания на органические вещества, переходящие в кислый фильтрат после осаждения гуминовой кислоты.

Это было сделано следующим крупным исследователем в области химии гумуса — знаменитым химиком Берцелиусом. В своем «Lehrbuch d. Chemie» (т. VIII. 1839) он писал: «При гниении растений и животных в верхних слоях земной поверхности образуются очень многие различные вещества, которые более или менее продолжительное время остаются в неизменном состоянии и которые мы еще не можем изучить в изолированном друг от друга виде». Высказывая надежду, что это случится в будущем, Берцелиус писал, что до настоящего времени мы знаем из этих веществ немногие, главным образом те, которые находятся в наибольшем количестве. Такими веществами являются, во-первых, гуминовая кислота [1] и гумин, из которых последний, по его мнению, представляет индифферентную модификацию гуминовой кислоты и эквивалентен гумусовому углю Шпренгеля, и, во-вторых, открытые и изученные Берцелиусом креновая (ключевая) и апокреновая (осадочно-ключевая) кислоты, для которых он дал методы выделения и описал свойства ряда солей

Взгляды Берцелиуса получили дальнейшее развитие в работах его ученика Мульдера (Mulder, 1840, 1844, 1861). Эти работы, сопровождавшиеся в отличие от предыдущих большим числом тщательных анализов элементарного состава выделенных из почвы и торфа, а также искусственно полученных гумусовых веществ, сыграли большую роль в истории изучения гумуса, определив на долгое время почти общепринятые взгляды на его состав.

На основании своих исследований элементарного состава и некоторых свойств как естественных, так и искусственно полученных (из сахара) продуктов Мульдер различал следующие характерные для гумуса соединения:

Не растворимые в щелочах	*Растворимые в щелочах*
Ульмин	Ульминовая кислота
Гумин	Гуминовая кислота
	Креновая (ключевая) кислота
	Апокреновая (осадочно-ключевая) кислота

В своих представлениях о природе перечисленных соединений Мульдер исходил из взгляда, что исходное вещество для их образования — главным образом целлюлеза, а самый процесс образования состоит из окисления и дегидратации.

Образование ульмина и ульминовой кислоты (бурых ульминовых веществ) является первым актом разложения целлюлезы и некоторых других органических веществ; черные гуминовые вещества (гумин и гуминовая кислота) возникают из ульминовых веществ при дальнейшем окислении и дегидратации. Поэтому образование гуминовых веществ Мульдер считал вторым актом превращения растительных веществ в гумус. Третьим актом этого превращения, по Мульдеру, является образование апокреновой кислоты при дальнейшем окислении гуминовых (и ульминовых) ве-

[1] В своих первых работах Берцелиус применял вместо «гуминовая кислота» другие названия — «Mylla» и «геиновая кислота», от которых потом отказался

ществ во влажном состоянии. Близко к апокреновой кислоте стоит креновая кислота, которая возникает при восстановлении апокреновой кислоты. Кроме того, Мульдер допуская непосредственное образование креновой кислоты из ульминовой.

Таким образом, взгляды Мульдера на образование различных гумусовых веществ можно представить следующей схемой:

Целлюлоза, гумми, крахмал, сахар, инкрустирующие вещества $\xrightarrow{+O,\ -H_2O}$ Ульмин и ульминовая кислота $\xrightarrow{+O,\ -H_2O}$ Гумин и гуминовая кислота $\xrightarrow{+O,\ -H_2O}$ Апокреновая кислота $\xrightarrow{+H_2}$ Креновая кислота

Подтверждение этой схемы Мульдер видел в результатах определения элементарного состава перечисленных соединений.

На основании этих определений[1] Мульдером были вычислены следующие эмпирические формулы:

Ульмин — $C_{40}H_{32}O_{14}$; ульминовая кислота, $C_{40}H_{28}O_{12}$; впоследствии $C_{40}H_{32}O_{14}$. Гумин — $C_{40}H_{30}O_{15}$; гуминовая кислота, $C_{40}H_{24}O_{12}$; впоследствии $C_{40}H_{30}O_{15}$ или $C_{24}H_{18}O_9$.

(Геиновая[2] — $C_{40}H_{24}O_{14}$)

Креновая — $C_{24}H_{24}O_{16}$

Апокреновая — $C_{24}H_{12}O_{12}$.

К сожалению, в целях по возможности полного удаления поглощенной воды Мульдер подвергал свои препараты высушиванию при 140°, что, несомненно, должно было сопровождаться заметным разложением. Этот дефект в исследованиях Мульдера явился поводом к отрицанию всякого значения за выведенными им эмпирическими формулами со стороны ряда последующих авторов, что едва ли можно считать справедливым. Не имея значения, которое принято считать за формулами определенных органических соединений, формулы Мульдера, с нашей точки зрения, все же имеют известную ценность, так как дают представление о наличии в составе гумуса ряда веществ (или групп), отличающихся друг от друга различной степенью окисленности, что подтверждается и современными исследованиями.

Как видно из приведенных формул, Мульдер считал характерные для гумуса вещества за безазотистые соединения. Наличие азота, обнаруженное им при анализе элементарного состава во всех выделенных соединениях, он объяснял присутствием аммиака, связанного в виде кислых солей, причем эта связь, например с гуминовой кислотой, является, по Мульдеру, очень прочной. Вместе с тем, им было отмечено, что при определении гуминовой кислоты из почв, содержащих свежие органические остатки, она загрязняется белковыми веществами или, может быть, другими азотистыми соединениями, которые отделить от гуминовой кислоты очень трудно.

В почвах перечисленные кислоты, по Мульдеру, находятся большей частью в виде солей с различными основаниями. Кроме перечисленных со-

[1] Приводим средние данные элементарного состава перегнойных кислот, по Мульдеру:

	C	H	O	N
Ульминовая кислота (из торфа — 2 анализа) . .	62,02	4,65	33,48	Не опр.
Гуминовая кислота (из пахотной почвы, садовой земли, выгона, торфа и гнилого дерева — 5 анализов)	57,2	4,8	34,1	3,9
Апокреновая кислота (кислая аммиачная соль из почв — 4 анализа)	48,8	4,0	44,6	2,5
Креновая кислота (из почв — 3 анализа) . . .	44,8	5,3	47,9	1,9

[2] Мульдер упоминает о геиновой кислоте, как более окисленной промежуточной стадии перехода кислоты в апокреновую.

единений, Мульдор указывал на наличие в гумусе некоторого количества других — негумусовых соединений, в частности продуктов распада белков — лейцина, масляной кислоты, тирозина, пропионовой кислоты и продуктов разложения различных безазотистых соединений, например щавелевой, муравьиной, уксусной, янтарной, молочной кислот.

Продолжительность существования этих кислот незначительна, тем не менее их присутствие имеет значение для роста растений.

Одновременно с работами Мульдера были опубликованы исследования Германа (Герман, 1836, 1837; Hermann, 1837, 1841, 1842, 1845), который пришел к заключению о существовании гораздо более значительного числа гумусовых веществ, причем, в отличие от Мульдера, большая часть этих веществ представляет, по данным Германа, азотистые соединения.

Герман делил все гумусовые вещества как естественные, так и искусственные, на три группы, в общем согласно Берцелиусу и Мульдеру, но с более подробным разделением на подгруппы.

Для каждой из намеченных подгрупп Герман нашел несколько кислот, обнаруживших более или менее заметные различия в элементарном составе, на основании чего он рассматривал их как индивидуальные вещества. Работы Германа были встречены скептически Мульдером, который высказал сомнение в их точности и достоверности и потому оставил без внимания в своем распространенном труде «Die Chemie d. Ackerkrume» (1861).

Положительная оценка работ Германа была дана впоследствии только Бауманом (Baumann, 1909—1910), использовавшим эти работы в качестве аргумента против взглядов Мульдера. За довольно продолжительный период после работ Мульдера внимание к химии гумуса значительно ослабело, и появившиеся за это время исследования относились главным образом только к гуминовым (и ульминовым) веществам, причем различие между ними, намеченное Мульдером, не нашло себе отражения (Детмер, Состини и др.). Дополнением к списку гумусовых веществ, предложенному Мульдером, явилось разделение гуминовой кислоты, получаемой осаждением минеральными кислотами из щелочных вытяжек, на спирторастворимую и не растворимую в спирте части, сделанное Состини (Sostegni, 1886), причем оказалось, что спирторастворимая фракция имеет более высокий процент углерода (62—63%), чем преобладающая часть, не растворимая в спирте (58%). Гоппе-Зейлер (Hoppe-Seyler, 1889) предложил для спирторастворимой фракции название гиматомелановой кислоты, которое удержалось до настоящего времени.

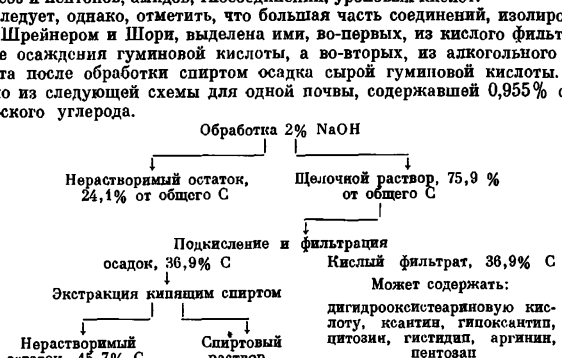
Одновременно с этим в ряде работ (Eggertz, 1888; Miklauz, 1908, и др.) наметилось отрицательное течение в отношении реальности существования перечисленных кислот гумуса и их кислотной природы. Очень большая неустойчивость состава и свойств этих кислот, в зависимости от применяемых методов выделения, явилась основанием для возникновения взгляда на перегнойные кислоты, как на искусственные лабораторные продукты, не существующие в природе. Этому отрицательному представлению о перегнойных кислотах Берцелиуса и Мульдера оказали большую поддержку не совсем правильно понятые взгляды Ван-Беммелена (Bemmelen, 1910) о коллоидной природе гумусовых веществ. Указав на большую сложность состава этих веществ и безрезультатность попыток их разделения на химические индивидуумы путем применения различных растворителей и реакций осаждения, Ван-Беммелен, однако, не отрицал кислотной природы гумусовых веществ и возможности существования в сложном коллоидном комплексе их определенных химических соединений. Тем не менее, эти взгляды послужили Бауманну и Гулли (Гулли, 1914; Baumann, Gully, 1910; Gully, 1913, 1914, 1915) основанием для полного отрицания существования гумусовых кислот и для объяснения их «кислотных» функций (например, реакций разложения солей минеральных кислот) исключительно коллоидными свойствами.

Выводы Бауманна и Гулли, однако, скоро были опровергнуты работами целого ряда авторов (Такке и Зюхтинг, Эренберг и Бар, затем Оден и др.), установившими, что гуминовая кислота имеет свойства слабой кислоты. Более решительный, казалось, удар учению о существовании специфических гумусовых или перегнойных кислот был нанесен работами американских химиков Шрейпера и Шори с сотрудниками, которые, применив методы изолирования отдельных соединений, принятые в органической химии, выделили из почвенного гумуса свыше 40 различных органических соединений, по своей химической природе относящихся к разным группам, а именно:

1. Углеводороды.
2. Стерины (стеролы).
3. Жиры (глицериды жирных кислот), смоляные эфиры, воска.
4. Органические кислоты.
5. Альдегиды.
6. Углеводы.
7. Азотистые органические соединения (аминокислоты, амины, пуриновые основания, пиримидиновые и пиридиновые производные).
8. Фосфорно-органические соединения.

Работами других авторов, кроме того, было установлено наличие в гумусе целлюлезы, лигнина, олеиновой и элаидиновой кислот, протеинов, протеоз и пептонов, амидов, тиосоединений, уроновых кислот.

Следует, однако, отметить, что большая часть соединений, изолированных Шрейнером и Шори, выделена ими, во-первых, из кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты, а во-вторых, из алкогольного экстракта после обработки спиртом осадка сырой гуминовой кислоты. Это видно из следующей схемы для одной почвы, содержавшей 0,955% органического углерода.



Таким образом, состав значительной части гумуса (не менее 40%), к которой относятся гумин и не растворимая в спирте гуминовая кислота, остался в работах Шрейнера и Шори не освещенным.

Кроме того, и для той части гуминовой кислоты, которая растворима в спирте, т. е. для так называемой гиматомелановой кислоты, выделенные

соединения представляют, по-видимому, очень незначительную часть, резко отличающуюся по своему составу от состава основной массы.

Как уже было указано выше, гиматомелановая кислота содержит около 62% С; эта цифра находит подтверждение и в последующих работах. Между тем, выделенные из этой фракции Шрейнером и Шори соединения характеризуются значительно более высоким содержанием углерода (Шмук, 1924).

	С, %
Смоляные кислоты	77,6
Фитостерол	80,0
Агростерол	84,3
Парафиновая и лигноцериновая кислоты	78,2
Агроцериновая кислота	73,7
Монооксистеариновая кислота	72,0
Жиры (глицериды)	74,0

Поэтому должно быть совершенно ясно, что перечисленные соединения не могут характеризовать состав групп гиматомелановой, а тем более гуминовой кислоты в целом; кроме того, эти соединения не имеют и характерной для названных групп темной окраски.

Если принять также во внимание, что многие из выделенных из гумуса индивидуальных органических веществ находятся в почвах в ничтожных количествах, что наличие их часто является случайным и объясняется видом культуры, что большинство выделенных соединений, особенно азотистых веществ, представляет промежуточные продукты распада растительных веществ и потому возможность накопления их в почве в значительных количествах сомнительна, можно вполне согласиться с выводом Шмука, что работы названных американских исследователей «идут мимо главного специфического запаса» органического вещества в почве. Такое мнение было высказано также Эренбергом и Баром (Ehrenberg, Bahr, 1913). К этому следует еще добавить, что сравнительно небольшая относительная величина гумина плюс гуминовой кислоты в гумусе почвы, послужившей образцом для основных исследований Шрейнера и Шори, характерна для бедных гумусом почв влажных и сухих областей.

В почвах аридно-гумидных областей, например в черноземах, эта величина, как будет видно далее, значительно больше, поэтому относительная роль изолированных американскими авторами органических соединений для этих почв окажется гораздо менее значительной.

Поэтому несмотря на большое впечатление, произведенное работами американских химиков, внимание ряда исследователей снова обращается к гуминовым веществам как характерной составной части гумуса. Исследования этого периода (второе и начало третьего десятилетия XX столетия), как и раньше, шло по двум основным путям, а именно: 1) по пути изучения химической природы гуминовых веществ и 2) по пути выяснения процессов их образования в экспериментальных условиях с тем, однако, существенным отличием от аналогичных работ в предыдущий период, что главное внимание было обращено на реакции изменения органических веществ растительного происхождения, идущие при обычной температуре и в отсутствие сильно действующих реагентов (Одинцов, 1912; Трусов, 1914а, б; Maillard, 1912, 1913а, б, 1916, 1917).

Имея в основном химический характер, часть этих исследований принимает уже во внимание большую роль микробиологических процессов. Выдающееся место в этом отношении принадлежит работам Трусова (Трусов, 1914а, б, 1915, 1916а, б, в, 1917).

Наиболее значительными работами этого периода, имеющими большое значение для выяснения химической природы гуминовых веществ, являются почти одновременно появившиеся работы Одена и Шмука.

Свен Оден (Oden, 1919) в значительной мере реставрирует прежние взгляды на состав гумуса, который, по автору, характеризуется наличием четырех групп соединений: 1) гумусовых углей, 2) гуминовой (гумусовой) кислоты, 3) гиматомелановой кислоты, 4) фульвокислот (соответствующих креновой и апокреновой кислотам Берцелиуса). При этом в отношении гуминовой (в меньшей мере гиматомелановой) кислоты автор на основании своих обстоятельных исследований пришел к выводу о самостоятельности ее, как четырехосновной кислоты с эквивалентным весом около 350, т. е. как соединения, обладающего известным постоянством признаков, несмотря на неизбежные примеси ввиду невозможности получения чистых препаратов.

К сходным выводам в отношении гуминовой кислоты из черноземов пришел и Шмук (1924), рассматривающий ее в качестве характерного представителя специфических для почв гуминовых веществ, представляющих, по автору, особый класс органических соединений, характеризующихся известным общим типом строения.

Этот взгляд на реальность существования гуминовой кислоты, как особой специфической для гумуса группы очень близких по общему типу строения соединений, находит также подтверждение и дальнейшее развитие в ряде работ в области химии угля (Орлов, 1934; Стадников, 1932б; Штрахе-Лант, 1931; Fuchs, 1931).

Последние годы характеризуются интенсивным развитием экспериментальных исследований, на основании которых процессы гумусообразования освещаются почти исключительно с точки зрения микробиологических процессов разложения органических остатков. В отношении состава гумуса, с этой точки зрения, развито два взгляда, обоснованность которых фактическим материалом очень различна. Первый взгляд принадлежит акад. Вильямсу, второй — Ваксману.

Взгляды Вильямса (Вильямс, 1914, 1916, 1931, 1935а, б, 1936) на состав гумуса с внешней стороны представляют полную реставрацию учения Берцелиуса и Мульдера, так как Вильямс сохраняет для перегнойных кислот их прежние названия, различая ульминовую, гуминовую, креновую и апокреновую кислоты. Однако содержание, которое вкладывает Вильямс в эти понятия, существенно отличается от таковых прежних названных авторов. По мнению Вильямса, перечисленные кислоты — продукты жизнедеятельности соответствующих групп микроорганизмов, своего рода групповые эктозимы (Вильямс, 1935а, б; 1936).

Ульминовая кислота является продуктом выделения анаэробных бактерий, гуминовая кислота — аэробных бактерий, креновая кислота — продуктом выделения грибов, а апокреновая кислота — продуктом восстановления креновой кислоты под влиянием деятельности анаэробных бактерий. Последнее заключение резко расходится с прежними данными Мульдера о более значительной окисленности апокреновой кислоты по сравнению с креновой. Кроме того, по Вильямсу, все перегнойные кислоты — это азотистые соединения с очень высоким содержанием азота: в гуминовой свыше 20%, в ульминовой — 23%, в креновой — около 30%, апокреновой — 35% (Вильямс, 1935а, б). Происхождение этих цифр остается, однако, неизвестным, и они находятся в глубоком противоречии с имеющимися данными, по крайней мере, для гуминовой кислоты. Малая вероятность этих цифр ясна из сопоставления их со средним содержанием азота в гумусе, которое равно 4—5%. Если допустить правильность сообщаемых Вильямсом цифр процентного содержания азота в его перегнойных кислотах, то необходимо прийти к выводу, что, если даже весь азот находится в этих кислотах, то на долю последних придется только около $^1/_5$—$^1/_8$ общего количества гумуса. Что же в таком случае представляет собой остальная главная масса гумуса, т. е. $^4/_5$—$^5/_6$ от общего его запаса, остается совершенно неизвестным. Поэтому, несмотря на большой

интерес развиваемого Вильямсом взгляда о перегнойных кислотах, мы лишены возможности пока принимать во внимание даваемую им характеристику свойств перегнойных кислот ввиду указанного несоответствия этой характеристики с действительным составом гумуса. Что же касается взгляда на перегнойные кислоты, как на групповые продукты жизнедеятельности (эктоэнзимы) различных микроорганизмов, то это представление находится в противоречии с хорошо известным разнообразием продуктов жизнедеятельности различных микроорганизмов в пределах каждой из тех крупных групп (грибов, аэробных и анаэробных бактерий), которые имеет в виду Вильямс, а также с фактом метабиотических отношений между отдельными группами и видами, в результате чего продукты обмена одних микробов подвергаются разложению другими[1].

Совершенно другая концепция по вопросу о составе гумуса, основанная на учете микробиологических процессов, развита Вакcманом (Waksman, 1929, 1931, 1933, 1936; Waksman, Reuszer, 1930). В своих представлениях о составе гумуса Вакcман исходит из состава растительных (и животных) остатков, из различной устойчивости составляющих их соединений к микробиологическому разложению и из наличия синтетических процессов образования микробной субстанции при разложении. Поэтому состав гумуса, по Вакcману, характеризуется наличием тех же соединений, которые мы находим в растительных, животных и микробных остатках, только в своеобразных отношениях. Главную массу гумуса (до 70—80%), по Вакcману, составляют лигнин и протеины, находящиеся в тесном физико-химическом соединении друг с другом. Накопление первого объясняется устойчивостью его к микробиологическому разложению, а накопление вторых обязано синтетической деятельности микробов.

В своей последней монографии Вакcман (Waksman, 1936), сводит состав гумуса к следующим четырем главным группам веществ:

1. Жиры, воска, смолы (или вещества, растворимые в эфире и спирте).

2. Углеводы и родственные соединения (целлюлоза, гемицеллюлозы растительного и микробного происхождения, крахмал, сахар, глюкозиды).

3. Протеины и их производные.

4. Лигнины и их производные. Сюда относятся и гуминовые вещества других авторов, как генетически связанные с лигнином и близкие к нему по составу и свойствам.

Таким образом, Вакcман отрицает существование специфических для гумуса гуминовых веществ. По его мнению, за этим неопределенным понятием скрывается главным образом комплекс лигнина с протеином, который он обозначает термином «гумусовое ядро» (humus nucleus, Waksman, Iyer, 1932, 1933). Вакcман не отрицает, впрочем, того, что растительный лигнин при процессах разложения претерпевает значительные изменения; однако несмотря на это признание, он все же находит возможным применять и к этому измененному продукту то же название лигнина или лигниноподобных комплексов.

С химической точки зрения, такое расширение понятия «лигнин» надо признать мало обоснованным. Несмотря на известную общность некоторых свойств и несомненную генетическую связь лигнина и гуминовых веществ, в частности наиболее изученного представителя последних — гуминовой кислоты, они все же настолько существенно различаются и по составу и по ряду свойств, что отождествлять их и объединять под одним названием нет оснований, тем более, что образование гуминовых веществ возможно не только из лигнина, но и ряда других соеди-

[1] Следует, однако, отметить, что природа продуктов жизнедеятельности микроорганизмов пока выяснена только в общих чертах и требует дальнейшего изучения (Thom, 1935; Thom, Phillips, 1932).

нений (Fuchs, 1926, 1931; Maiwald, 1931). Другое возражение, которое может быть сделано в отношении гипотезы Ваксмана, касается предположения, что азотистая часть гумуса находится почти целиком в форме протеинов, связанных с лигнином (Springer, 1934, 1935). Ниже мы увидим, что это предположение нельзя считать доказанным, и характерные свойства азотистой части гумуса находят себе объяснение и с другой точки зрения.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛАВНЕЙШИХ ГРУПП СОЕДИНЕНИЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ГУМУСА

Изучение процессов гумусообразования и исследования химического состава гумуса одинаково приводят к выводу, что почвенный гумус представляет собой весьма сложный и динамический по своей природе комплекс многочисленных и очень разнообразных по своей химической природе соединений.

С точки зрения происхождения, в этом комплексе различают:

1. Органические соединения растительного и частью животного происхождения, принадлежащие неразложившимся органическим остаткам растений и животных.

2. Вещества микробного синтеза, принадлежащие живым и частью мертвым, но не успевшим еще подвергнуться разложению, микроорганизмам.

3. Промежуточные продукты распада сложных органических соединений предыдущих и, вероятно, последующей групп.

4. Гуминовые вещества (и отчасти битумы) как продукт своеобразных процессов физико-химического и внеклеточного энзиматического синтеза. Разнообразные по происхождению и по химической природе вещества гумуса находятся только отчасти в состоянии физической смеси друг с другом или в виде механической примеси к почве. Более значительная часть этих веществ образует сложные комплексы физико-химического и химического характера как между собой, так и с минеральной частью почвы — с ее основаниями и глинистой фракцией. Это обстоятельство является причиной почти непреодолимых пока трудностей изолирования гумуса из почвы и изучения его состава.

Поэтому современные представления о химическом составе гумуса имеют пока очень приблизительный характер, находясь в зависимости от состояния методики анализа. Последняя позволяет пока различать сравнительно небольшое число более или менее крупных групп веществ, химическая природа и однородность которых вызывают еще много сомнений.

Группа веществ, растворимых в органических растворителях (битумы)

В химии горючих ископаемых группу веществ, извлекаемых органическими растворителями (обыкновенно смесью спирта с бензолом), принято называть битумами, под которыми подразумевается „смесь углеводородов и их производных, образовавшихся путем превращения в течение геологических периодов восков, смол и жирных кислот“ (Стадников, 1932 а, б). В почвенном гумусе, представляющем более молодое, современное образование, для которого характерны продолжающиеся процессы поступления свежих органических остатков и их разложения при более или менее свободном доступе кислорода, содержание битумов в вышеуказанном смысле должно быть очень ограниченным, и значительная часть веществ, растворимых в органических растворителях, здесь представлена мало измененными соединениями, которые входят в состав исходных растительных остатков и микробных клеток, т. е. восками,

смолами, глицеридами жирных кислот и самими жирными кислотами, а также продуктами окисления этих соединений (Тюрин и Пономарева, 1937). Представляя собой вещества, очень бедные кислородом, следовательно, с богатым запасом энергии, эти соединения подвергаются разложению в аэробных условиях, и поэтому в более или менее нормально аэрируемых почвах содержание группы веществ, растворимых в органических растворителях, очень незначительно — обычно менее 5% от общего количества гумуса в целом (табл. 11). Но в анаэробных условиях разложение их сильно затруднено, почему в торфяных почвах содержание этой фракции сильно возрастает (до 15—20%), причем по составу и свойствам она уже вполне подходит к тому определению, которое дается для битумов. Кроме условий аэрации на накопление и состав этой фракции в почвах оказывает влияние различное содержание исходных для нее веществ (главным образом смол и восков) в растениях.

Таблица 11

Содержание органических веществ, растворимых в органических растворителях и различных типах почв

Почва	Горизонт	Общее содержание гумуса, % к почве	Растворимые в эфире	Растворимые в спирте	Растворимые в спирто-бензоле	Общая сумма
			% к гумусу			
Серозем	A_1	1,10	1,9	1,9	—	3,8
Каштановая	A_1	2,35	1,2	1,2	—	2,4
Солонец каштановой зоны	A_1	6,12	0,5	—	3,7	4,2
Чернозем	A_1	10,58	0,3	—	1,9	2,2
Серая лесная	A_1	4,1	—	—	2,6	2,6
Подзолистая	A_1	10,65	2,9	—	6,7	9,6
Осоковый торф	0,5 м	—	—	—	12,2	12,2
	1,0 м	—	—	—	7,9	7,9
Сфагново-пушицевый торф	0,5 м	—	—	—	13,8	13,8
	1,0 м	—	—	—	21,7	21,7
	2,0 м	—	—	—	24,4	24,4

Битумы торфов состоят главным образом из смеси восков и смол; те и другие содержат свободные кислоты и омыляемые вещества, среди которых имеются типичные для восков эфиры и характерные для смол ангидриды (Стадников, 1932а, б).

Так, по исследованиям Титова, не растворимый в эфире воск из сфагнового торфа состоял из 56% кислот и 44% неомыляемых веществ. Из смеси кислот выделены кислоты — церотиновая ($C_{25}H_{50}O_2$), карбоцериновая ($C_{27}H_{54}O_2$) и оксикислота состава $C_{30}H_{60}O_3$. Среди неомыляемых веществ установлено присутствие углеводородов (до 15%) — тритриаконтана ($C_{33}H_{68}$), пентатриаконтана ($C_{35}H_{72}$), а также предельного алкоголя — $C_{27}H_{56}O$ (гектакозанол). Входящие в состав битума смолы представляют смесь сложных эфиров, циклических алкоголей и циклических кислот, из которых выделены $C_{12}H_{22}O_2$ и $C_{14}H_{26}O_2$ (Стадников, 1932 а, б; Коссович и Третьяков, 1902).

Трейпер и Шори (Schreiner, Shorey, 1909а, б, 1910а, б, в, г, 1911) выделили из торфянистых почв «лигноцериновую» кислоту, агростерин ($C_{26}H_{44}O$) и углеводород гентриаконтан ($C_{31}H_{64}$); Аскан (Aschan, 1921) изолировал из финляндского торфа непредельную «гумоцериновую» кислоту ($C_{19}H_{34}O_2$).

Битумы торфов представляют, после удаления растворителя, желтобурую массу со слабым бальзамическим запахом, плавящуюся при

температуре от 63 до 87°; характеризуются числом кислотности от 46 до 69 и числом омыления от 110 до 200 (Стадников, 1932 а, б). Элементарный состав: С — 72—73%, Н — около 10%.

Состав «битумов» из почв пока мало исследован; по данным Шрейнера и Шори и других авторов, здесь могут присутствовать жирные кислоты, жиры, воска, смоляные кислоты и их эфиры, стерины. Как по внешним признакам (цвету, консистенции), так и по составу фракция, растворимая в органических растворителях, из разных почв сильно варьирует.

Для примера можно привести результаты исследования Тюрина и Пономаревой (Тюрин и Пономарева, 1937) для фракции, растворимой в эфире и затем в бензол-алкоголе из четырех различных почв (табл. 12).

Таблица 12

Приблизительный элементарный состав фракции, растворимый в эфире и бензол-алкоголе, %

Почва	Эфирная вытяжка			Бензол-алкогольная вытяжка		
	С	Н	О	С	Н	О
Чернозем	86,6	10,4	3,0	60,7	7,8	31,52
Солонец	83,3	11,1	5,6	59,0	10,2	30,8
Подзол	72,1	9,9	18,0	58,2	9,1	32,7
Лесной бурозем	79,3	9,2	11,5	65,9	9,3	24,8

Как можно видеть, фракция, растворимая в эфире, отличается значительно более высоким содержанием углерода и меньшим содержанием кислорода, т. е. представлена значительно менее окисленными соединениями, чем фракция, извлекаемая при последующей экстракции бензол-алкоголем.

Если в первой можно предполагать наличие стеринов или смеси жиров с углеводородами, то вторая, по-видимому, представлена производными смоляных кислот, сильно измененных в направлении гидратации и окисления. Для кислых подзолистых почв, кроме того, несомненно, наличие в этой фракции низкомолекулярных жирных кислот, частью улетучивающихся (с неприятным острым запахом) при удалении растворителя.

Смоляные и высокомолекулярные жирные кислоты, присутствующие в гумусе, могут находиться не в свободном состоянии, а в виде солей, например железа и алюминия. Последние не растворимы в органических растворителях (Stadnikoff, Wäehner, 1931), поэтому простая экстракция спирто-бензолом часто дает преуменьшенное представление о содержании группы «битумов». Предварительная обработка кислотой для удаления оснований, в особенности при нагревании, значительно увеличивает их выход.

Гуминовые вещества

К группе гуминовых веществ относятся характерные для почвенного гумуса (а также для торфа и бурых углей) вещества темной окраски, частью растворимые, частью не растворимые в щелочах, представляющие собой высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты с резко выраженными свойствами коллоидов (Fuchs, 1930). Общей их особенностью является также большая устойчивость к кислому гидролизу и нерастворимость в ацетилбромиде (Karrer, Boding-Wieger, 1923; Springer, 1928, 1931); по-

следняя резко отличает гуминовые вещества от большинства веществ растительного происхождения, в том числе от лигнина, с которым гуминовые вещества имеют общий признак в виде устойчивости к кислому гидролизу. Название «гуминовые вещества» эквивалентно выражению «гумусовые вещества» или «настоящие гумусовые вещества», применяемому рядом авторов для обозначения той же группы соединений (Maiwald, 1931; Springer, 1928, 1931, 1932). Принимая, однако, во внимание, что исходный для последних выражений термин «гумус» применяется в очень различном смысле и часто служит для обозначения всего органического вещества почв и торфов и даже углей, илов и т. д. (Waksman, 1936), название «гумусовые вещества» может иметь очень широкий смысл ввиду указанной выше сложности состава гумуса в целом. Поэтому мы считаем термин «гуминовые вещества» более определенным, исходя из названий «гуминовая кислота» и «гумин», которые не были так обезличены широким применением, как это случилось с термином «гумус».

На основании материалов, имеющихся в 1919 г., Оден дал следующее подразделение гуминовых (или по его терминологии «гумусовых») веществ (Oden, 1919):

Подразделение гуминовых веществ по Одену		*Прежние названия Берцелиуса (Б), Мульдера (М), Гоппе-Зейлера (Г-З)*
Не растворимые в щелочах	Гумусовый уголь	Гумин (БМ) и ульмин (М)
Растворимые в щелочах (гуминовые кислоты)	Гумусовая кислота (не растворима в спирте)	Гуминовая кислота (БМ)
	Гиматомелановая кислота (растворима в спирте)	Гиматомелановая кислота (Г-З) Ульминовая кислота (М)?
	Фульвокислоты (растворимы в воде)	Апокреновая кислота } (БМ) Креновая кислота }

В настоящее время на основании работ Фукса (Fuchs, 1930, 1931) выяснилось, что не растворимые в щелочи гуминовые вещества представляют, за исключением гуминов каменных углей, нерастворимую форму гуминовых кислот, и только в каменных углях эта группа представлена гуминами, под которыми подразумеваются редуцированные ангидриды гуминовых кислот, не содержащие карбоксильных и фенольных групп. Кроме того, в эту же группу входят, вероятно, частью и промежуточные продукты гумификации лигнина (гумолигнины).

Фуксом же было введено понятие о дегидрогуминовых кислотах, как о производных первичного окисления гуминовых кислот (Fuchs, 1931). Эти производные растворимы в спирте и ацетоне и соответствуют, по его мнению, гиматомелановой кислоте Гоппе-Зейлера и Одена. Ниже будет видно, что это соответствие нельзя считать доказанным, и не исключена возможность, что дегидрогуминовые кислоты Фукса в известной мере соответствуют апокреновой кислоте Берцелиуса и Мульдера.

Вопрос о природе фульвокислот Одена до сих пор остается совершенно невыясненным; по мнению ряда авторов, эти предполагаемые кислоты скорее относятся к группе промежуточных продуктов распада, а не к гуминовым веществам (Hobson, Page, 1932; Maiwald, 1931). Таким образом, современное подразделение группы гуминовых веществ может быть представлено в следующем виде:

1. Гуминовые вещества, не растворимые в щелочах.
2. Гуминовые кислоты, растворимые в щелочах, не растворимые в спирте.
3. Гиматомелановая кислота и дегидрогуминовые кислоты Фукса, растворимые в щелочах и спирте.

Вполне безупречного метода для определения общего содержания гуминовых веществ не имеется. Заслуживающий большого внимания ацетил-бромидный метод пока недостаточно изучен в отношении азотистых соединений, так как имеются данные, что при применении этого метода к растительным остаткам заметная часть протеинов не растворяется (Александрова, 1936а). Полученные с помощью ацетил-бромидного метода данные об общем содержании гуминовых веществ в гумусе различных почв пока немногочисленны и принадлежат главным образом Шпрингеру (Springer, 1928, 1931, 1932):

Почвы	Содержание гуминовых веществ по Шпрингеру, % к гумусу
Торфяно-болотные . . .	46—49
Подзолистые	46—52
Бурые лесные	50—70
Перегнойно-карбонатные	57—65
Черноземы	71—91
Лугово-болотные . . .	81—82

Эти данные показывают, что наименьшее содержание гуминовых веществ (около 45—50% от всего гумуса) наблюдается в кислых торфяно-болотных и подзолистых почвах, а наибольшее (70—90%) — в черноземах и лугово-болотных почвах; перегнойно-карбонатные почвы и лесные буроземы занимают промежуточное положение.

Александровой для мощного чернозема получена по методу Шпрингера цифра в 72% (Александрова, 1936а, в).

Гроскопф (Grosskopf, 1926, 1929) определил содержание гуминовых веществ («чистого гумуса») в различных горизонтах надпочвенного гумуса лесной почвы, в торфе и буром угле, путем обработки ацетил-бромидом негидролизуемого остатка после обработки 42% HCl по Вильштеттеру. Полученные им данные приведены в табл. 3 (см. главу II). Из них видно, что содержание гуминовых веществ в надпочвенном горизонте лесной почвы колеблется от 29,3% в верхнем слое до 41,6% в нижнем сильно гумифицированном слое, в лесном торфе оно равно 59,6%, а в буром угле — 98,3%.

По данным Пишара (Pichard, 1931, 1932), определявшего гуминовую кислоту, растворимую в аммиаке, и гумин (в качестве остатка от выделения гуминовой кислоты, гемицеллюлез, лигнина и целлюлезы), общее содержание гуминовых веществ в полевых почвах колебалось от 57 до 68%, а в торфе оказалось равным 44%. Следовательно, полученные цифры очень сходны с данными Шпрингера.

Такого же порядка данные получаются для негидролизуемой части гумуса в минеральных почвах по методу определения лигнино-протеинового комплекса по Ваксману.

Так, для черноземов содержание негидролизуемой части составляет около 60—70%, для подзолистых почв — около 40—50% (Кононова, 1934; Тюрин и Пономарева, 1937).

Сопоставление этих данных с предыдущими, однако, затруднительно, так как, с одной стороны, негидролизуемый остаток может содержать неизмененный лигнин, а с другой стороны, при гидролизе 80% H_2SO_4 возможна потеря части гуминовых веществ (Александрова, 1936в).

Во всяком случае, по-видимому, можно считать довольно вероятным, что гуминовые вещества составляют от 40—50 до 80—90% от всего гумуса, причем первая цифра соответствует кислым подзолистым почвам, а вторая — черноземам и лугово-болотным (нейтральным) почвам. В почвах аридного типа гумусообразования процентное содержание гуминовых веществ, по-видимому, снова уменьшается.

Гуминовые кислоты

Группа гуминовых веществ, растворимых в щелочи и осаждаемых кислотами, объединяется под общим названием «гуминовая кислота», которое часто применяется к смеси гуминовых кислот, не растворимых и растворимых в спирте. Оден предложил называть гуминовую кислоту, не растворимую в спирте, гумусовой кислотой. Это название, однако, не получило широкого употребления. Исходя из соображений, высказанных выше относительно неопределенности понятия «гумусовые вещества», мы полагаем, что термин «гуминовая кислота» заслуживает предпочтения, а для того, чтобы различать гуминовую кислоту от смеси ее с гиматомелановой, можно эту смесь назвать «сырой» гуминовой кислотой.

Выделение гуминовой кислоты производится различными методами, основанными на растворимости ее солей со щелочными металлами и на осаждении из полученных растворов минеральными кислотами.

В зависимости от способа получения выходы гуминовой кислоты и ее состав могут довольно сильно колебаться, что объясняется, во-первых, отсутствием резкой границы между растворимыми и не растворимыми в щелочах гуминовыми кислотами, во-вторых, различным содержанием тех или иных примесей, в-третьих, процессами окисления гуминовой кислоты в щелочном растворе, а также различной окисленностью гуминовых кислот в природе.

Содержание гуминовой кислоты в гумусе почвы. Ввиду отсутствия общепринятого и достаточно удобного метода количественного определения гуминовой кислоты систематических данных о содержании ее в гумусе различных почв не имеется.

Результаты определений, произведенных в нашей лаборатории путем извлечения гуминовой кислоты 0,1 н. раствором NaOH при комнатной температуре (после предварительного экстрагирования спирто-бензолом, декальцинирования и гидролиза 1,0 н. H_2SO_4 для удаления гемицеллюлеза), с применением для очищения полученного раствора высаливания сернокислым натрием, приведены в табл. 13.

Таблица 13

Содержание гуминовых кислот в некоторых почвах СССР

Почва	Горизонт	Гумус в почве, %	Гуминовая кислота	
			% к почве	% к гумусу
Тундровая (Хибины)	A_0	73,10	8,24	11,3
Подзолистая (Ленинград)	A_1	10,65	1,20	11,3
Серая лесная	A_1	3,48	0,84	24,1
Чернозем выщелоченный	A_1	8,00	3,20	40,0
» обыкновенный	A_1	10,58	3,80	35,9
Каштановая	A_1	4,16	1,19	22,7
Солонец	A_1	6,12	1,19	28,6
Оподзоленная лесная почва (Абхазия)	A_1	6,20	0,84	12,5
То же, другой разрез	A_1	3,10	0,32	10,1
Темный бурозем, близкий к перегнойно-карбонатной почве (Лепкорань)	A_1	10,60	3,27	30,8

Из этих данных видно, что гуминовая кислота составляет от 10 до 40% от общего содержания гумуса, следовательно, от 20 до 50% от суммы гуминовых веществ, причем максимальные цифры соответствуют черноземам, а минимальные — подзолистым почвам.

По данным Пишара, извлекавшего гуминовую кислоту аммиаком при 60°, содержание гуминовой кислоты составляло от 25 до 44% от всего

гумуса и от 38 до 66% от суммы гуминовых веществ. При извлечении гуминовой кислоты после обработки ацетил-бромидом Гросскопф получил полное растворение в аммиаке гуминовых веществ из сильно разложившегося слоя лесной подстилки. Довольно высокая растворимость гуминовых веществ в слабой щелочи (около 80%) после обработки ацетилбромидом наблюдалась и для чернозема (Александрова, 1936 б, в). По-видимому, ацетил-бромид оказывает заметное влияние на гуминовые вещества, обычно не растворимые в щелочах, способствуя переходу их в растворимую форму.

Из приведенных выше данных, полученных при непосредственном извлечении гуминовой кислоты 0,1 н. раствором NaOH, можно видеть, что существующее мнение об известном постоянстве содержания гуминовой кислоты в гумусе различных почв, точно так же, как и взгляд на гуминовую кислоту, как на преобладающую часть гумуса, оправдывается только в отношении черноземов и близких к ним почв, но совершенно не соответствует действительности при переходе к подзолистым почвам (под лесами). Но эти данные хорошо подтверждают приведенную в конце предыдущей главы общую характеристику главных типов гумусообразования.

Элементарный состав гуминовой кислоты. Гуминовая кислота, выделенная из почв и торфов, всегда содержит, кроме углерода, кислорода и водорода, еще азот и некоторое количество золы. Содержание золы обнаруживает довольно сильные колебания в зависимости от способа фильтрации и очищения щелочных растворов (Нефедов, 1894, 1897; Шмук, 1924), а при одном и том же способе получения препаратов и от типа почвы (Тищенко и Рыдалевская, 1936). При применении некоторых приемов очищения можно получить гуминовую кислоту, почти совершенно свободную от золы (Detmer, 1871; Oden, 1919).

Содержание углерода, водорода и кислорода обнаруживает, несмотря на различные способы получения и различные исходные материалы, сравнительно небольшие колебания. Меньшее постоянство наблюдается в отношении содержания азота, однако пониженные цифры содержания последнего относятся не к почвам, а к торфам и бурым углям, как об этом можно судить по данным табл. 14.

Тищенко и Рыдалевская (Тищенко и Рыдалевская, 1936), произведя анализы гуминовой кислоты из различных почв[1], получили довольно

Таблица 14

Элементарный состав гуминовой кислоты, % к беззольному веществу

Исходный материал	C	H	O	N	Автор
Пахотная почва	56,3	4,4	36,0	3,3	Mulder (1861)
Торф	59,0	4,7	32,7	3,6	
»	59,57	4,51	35,74	0,179*	Detmer (1871)
Чернозем	61,84	4,21	30,67	3,28	Шмук (1928)
Торф	58,20	4,27	—	—	Oden (1919)
Гуминовая кислота, Merk	58,59	4,91	—	3,55	
Сфагновый торф, глубина 1,5 *м*	59,75	4,87	—	1,37	Стадников и Коржев (1932)
Бурый уголь	56,3	3,9	39,97	1,0	В. Фукс (1936)
Гуминовая кислота	60,2	3,9	—	—	Eller (1923)

* Столь низкая цифра азота получена в результате применения разнообразных приемов очистки

[1] Выделение гуминовых кислот производилось, после экстрагирования спирто-бензолом, 1%-ным раствором NaOH с последующим фильтрованием через свечу Шамберлена.

правильный ряд сопряженных изменений в содержании С, Н и О, по мере перехода от подзолистой почвы через черноземы к каштановому черноземе. Именно, содержание углерода в этом направлении повышается, а содержание водорода и кислорода уменьшается, но не в одинаковой степени: отношение О : Н заметно возрастает при переходе от северных почв к черноземам. Иначе говоря, гуминовые кислоты северных почв оказались более оводненными и менее окисленными, чем в черноземах. Содержание азота и отношение С : N колебалось в незначительных пределах. Это можно видеть из данных табл. 15.

Таблица 15

Элементарный состав гуминовых кислот в различных почвах СССР, % к беззольному веществу

Почва	С	Н	О	N	С.N	С Н	О:Н
Подзолистая (Ленинградская область) . .	52,39	4,82	39,05	3,74	14	11	8,1
Торфяно-болотная (переходное болото) . .	54,29	4,53	37,34	3,84	14	12	8,2
Суглинистая рендзина (Ленинградская область)	54,90	4,36	36,67	4,07	13,5	12,6	8,4
Деградированный чернозем (Шатиловская опытная станция) . .	56,34	3,54	36,65	3,58	15,1	16	10,3
Мощный чернозем (ст. Тойда Воронежской области)	57,47	3,38	35,37	3,78	15	17	10,4
Обыкновенный чернозем (Острогожский район Воронежской области)	58,37	3,26	34,67	3,70	15,7	17,9	10,6
Каштановый чернозем (Аскания-Нова) . . .	58,56	3,40	33,95	4,09	14,1	17	10

Результаты, полученные Тищенко и Рыдалевской в отношении возрастания степени окисленности гуминовых кислот при переходе от северных почв к южным, находятся в хорошем соответствии с нашими данными об увеличении в этом же направлении степени окисленности всего гумуса в целом (Тюрин, 1935).

Процессы дегидратации и окисления, вероятно, сопровождаются явлениями уплотнения и усложнения строения молекул. Поэтому в химическом смысле гуминовые кислоты северных почв (подзолистой, торфяно-болотной и рендзины) более молоды, чем гуминовые кислоты черноземов (Тищенко и Рыдалевская, 1936). Этот вывод находится в согласии со взглядом Мульдера, считавшего менее окисленную ульминовую кислоту первой стадией гумификации, а более окисленную гуминовую кислоту — второй стадией.

В зависимости от различной степени окисленности природных гуминовых кислот эмпирические формулы элементарного состава гуминовой кислоты (вычисленные для безазотистой части) у разных авторов неодинаковы и могут быть разделены на три группы:

1. Соотношение между Н и О равно $H_2 : O$
   Детмер — $C_{60}H_{54}O_{27}$ (Detmer, 1871)
   Шмук — $(C_5H_4O_2)_n$ (Шмук, 1928).
2. Соотношение между Н и О равно $H_{(2-x)} : O$ (повышенная степень окисленности).
   Свен Оден — $C_2H_{1,75}O_{0,95}$ (Oden, 1919)
   Фукс — $C_{69}H_{52}O_{30}$ (Fuchs, 1930).

3. Соотношение между H и O равно $H_{(2+y)}:O$ (пониженная степень окисленности).

Боттомли — $C_2H_{2,1}O_{0,86}$ (Oden, 1919).

Последняя формула близко соответствует составу ульминовой кислоты Мульдера.

Из приведенных выше данных элементарного состава можно видеть, что гуминовая кислота из почв и некоторых торфов имеет довольно постоянное содержание азота — от 3,5 до 4%. Тем не менее, наличие в природе значительных скоплений гуминовой кислоты с низким процентом азота в бурых углях и сфагновых торфах, а также имеющиеся наблюдения о понижении содержания азота в препаратах гуминовой кислоты при повторном растворении и осаждении, особенно если для растворения применять $NaHCO_3$, а для осаждения H_3PO_4 (Detmer, 1871), служат основанием для взгляда, что собственно гуминовая кислота как специфическое соединение является безазотистым веществом. Наличие азота, с этой точки зрения, объясняется неизбежной примесью азотистых соединений (протеинов). В настоящее время, однако, можно считать установленным, что наряду с безазотистыми гуминовыми кислотами, образующимися из лигнина и других безазотистых соединений, в почве может происходить гумификация и азотистых веществ с образованием азотсодержащих гуминовых кислот (Орлов, 1934; Стадников, 1932а, б, 1933; Benni, 1896; Fuchs, 1931). Во-вторых, можно считать несомненным, что безазотистые гуминовые кислоты легко переходят в азотистые благодаря реакциям присоединения протеинов и продуктов их распада, о чем более подробно будет сказано ниже.

Принимая во внимание все изложенное, следует прийти к выводу, что термин «гуминовая кислота» является групповым понятием, под которым следует подразумевать целую группу высокомолекулярных соединений, имеющих несколько различный состав, но обладающих рядом общих свойств и, как будет видно далее, известным общим типом строения. Поэтому правильнее говорить не «гуминовая кислота», а «гуминовые кислоты», подобно тому, как принято говорить о белках, лигнинах и т. д. Указанный вывод, однако, не может служить основанием для отрицания самостоятельности группы соединений, объединяемых названием «гуминовые кислоты» (или их групповой индивидуальности) и, в частности, не дает права объединять эту группу с лигнином или с искусственными лигно-протеинами.

Строение гуминовой кислоты. Строение гуминовой кислоты или ее химическая природа пока еще полностью не раскрыты; имеющиеся данные относятся главным образом к ее функциональным (боковым) группам, оставляя недостаточно выясненным строение основного ядра.

Наличие групп COOH и OH. Кислые свойства гуминовой кислоты и способность ее давать соли с основаниями были установлены еще Шпренгелем (Sprengel, 1826, 1831, 1837), который считал, что гуминовая кислота образует кислые, средние (нейтральные) и основные соли. Детмер (Detmer, 1871) и Родзянко (1890) по серебряной соли гуминовой кислоты также пришли к выводу о многоосновном характере гуминовой кислоты.

Исследования других авторов (Тархов, 1881; Bemmelen, 1910) и особенно Бауманн и Гулли (Baumann, Gully, 1910) обнаружили, однако, отсутствие стехиометрических отношений при реакциях гуминовой кислоты, что явилось поводом к отрицанию кислотной природы гуминовой кислоты и к взгляду на гуматы, как на адсорбционные соединения, обязанные коллоидным свойствам гуминовой кислоты. Возникшая по этому вопросу оживленная полемика вызвала ряд новых работ (Czapek, 1913; Darwin, 1881; Oden, 1919, 1920; Rindell, 1911, 1913; Tacke, Süchting,

1911, и др.), в результате которых кислотная природа гуминовой кислоты, ее способность диссоциировать с отщеплением ионов водорода и давать соли с основаниями были доказаны. На основании определений электропроводности и потенциометрического титрования Оден пришел к выводу о наличии в гуминовой кислоте четырех карбоксильных групп при молекулярном весе около 1400 и эквивалентном весе 350. В дальнейшем кислотный характер гуминовой кислоты был доказан непосредственным установлением карбоксильных и фенольных групп методами органической химии.

Для гуминовой кислоты из чернозема присутствие карбоксильных групп было доказано Шмуком (Шмук, 1924) на основании реакции образования этиловых эфиров при этерификации алкоголем в присутствии сухого хлористого водорода. Присутствие в той же гуминовой кислоте гидроксильных (фенольных) групп было установлено им реакцией образования сложных эфиров бензойной кислоты при действии хлористого бензоила.

Исследования Шмука, однако, имели качественный характер. Более точные исследования в этом отношении были проведены Фуксом и Штенгелем с гуминовой кислотой из бурого угля. Фукс и Штенгель (Fuchs, Stengel, 1930) метилировали сначала гуминовую кислоту метиловым спиртом и HCl; при этом образовался метиловый эфир за счет карбоксильных групп. Полученный эфир дальше подвергался исчерпывающему метилированию диазометаном, причем происходило образование метоксильных групп с фенольными гидроксилами. В полученных продуктах исчерпывающего метилирования определялось общее содержание метоксила по Цейзелю и отдельно эфирных и гидроксильных групп путем омыления. На основании полученных результатов Фукс считает вероятным наличие в гуминовой кислоте четырех карбоксильных и трех фенольных групп. Кроме фенольных групп, гуминовая кислота может содержать еще первичные и вторичные спиртовые группы OH (т. е. при CH_2 и CH). Эти группы не являются кислыми и только с трудом метилируются диазометаном.

Предположение Фукса о наличии четырех карбоксильных групп и трех фенольных гидроксилов на молекулу гуминовой кислоты весом 1400 нашло подтверждение в работе Тищенко и Рыдалевской (1936), определивших содержание карбоксильных и фенольных групп в гуминовых кислотах разных почв (табл. 16). Близкие к этому, хотя и несколько колеблющиеся, результаты были получены Драгуновым с сотрудниками (Драгунов, 1933а; Dragunow, 1935).

На основании изложенных данных гуминовые кислоты должны быть отнесены к группе высокомолекулярных окси-карбоновых (или фенол-

Таблица 16

Содержание карбоксильных и фенольных групп в гуминовых кислотах различных почв

Гуминовая кислота	Исходный метоксил, %	Метоксил COOH-групп		Метоксил OH-групп	
		%	число групп	%	число групп
Подзолистой почвы	0,79	9,26	4	7,48	3
Торфяно-болотной почвы	1,57	9,50	4	7,00	3
Рендзины	1,18	9,44	4	7,07	3
Деградированного чернозема	0,34	8,97	4	7,17	3
Мощного чернозема	0,69	9,05	4	7,12	3
Обыкновенного чернозема	0,52	9,68	4	7,49	3
Каштанового чернозема	0,51	9,42	4	7,44	3

карбоновых) кислот, в которых гидроксилы присутствуют как боковые цепи бензольных ядер, т. е. имеют фенольный характер (см. также Stadnikoff, Ssyskoff, Uschakowa, 1935).

Прочие кислородные группы. Кроме групп COOH и OH в гуминовых кислотах констатировано наличие карбонильной группы CO (вероятно, в группе метил-кетона), в количестве одной группы CO на молекулу весом около 1400 (Fuchs, 1930). Далее, гуминовые кислоты содержат небольшое количество метоксила CH_3O, обычно ниже 3%. По Драгунову (1936), содержание метоксила в гуминовых кислотах из торфов колебалось от 1,53 до 4,10%; в гуминовых кислотах из почв, по приведенным выше данным Тищенко и Рыдалевской, содержание метоксила в большинстве случаев было ниже 1,0%.

Общее количество перечисленных кислородных групп COOH, OH, CO и CH_3O, однако, не покрывает всего содержания кислорода в гуминовой кислоте (Fuchs, 1931). Это обстоятельство, как и данные по изучению взаимодействия с аммиаком и метилгликолем, свидетельствует о наличии циклически связанного кислорода (—O—), который может замещаться на азот (Fuchs u. Leopold, 1927).

Двойные связи, замещаемый и дегидрируемый H. Опыты по хлорированию гуминовой кислоты, произведенные Мульдером (Mulder, 1840), Состини (Sostegni, 1886), Шмуком (1924), Эллером (Eller, 1923), обнаруживают легкость получения хлорпроизводных с большим содержанием хлора, причем часть хлора присоединяется, очевидно, по месту двойных связей, часть же замещает водород в молекуле гуминовой кислоты. При продолжительном хлорировании происходит, кроме того, значительное окисление. Аналогичные результаты получены и при бромировании Фуксом (Fuchs, 1930). На основании этих пока еще неполных данных можно предполагать в гуминовой кислоте наличие двойных связей (CH = CH) — в количестве одной (в боковых цепях) на молекулу весом около 1400, затем водорода, замещаемого галоидом, и от щепляемого водорода (Fuchs, 1930).

Строение основного ядра гуминовой кислоты. Из приведенных данных о наличии различных групп в молекуле гуминовой кислоты видно, что этими данными более или менее раскрыто строение сравнительно незначительной части молекулы; строение остальной, главной части, остается пока нераскрытым.

Наличие фенольных гидроксилов указывает на присутствие в ядре гуминовой кислоты бензольных циклов, а циклически связанного кислорода — на присутствие кислородных гетероциклов, которые в естественной азотсодержащей гуминовой кислоте могут быть представлены азотистыми гетероциклами.

В пользу предположения об ароматическом строении основного ядра гуминовой кислоты говорят также результаты исследования реакций окисления гуминовой кислоты в кислой и щелочной среде.

Окисление азотной кислотой изучалось многими авторами (Родзянко, 1890; Шмук, 1924; Crassa, 1932; Eller, 1923; Fuchs, 1928, 1930; Fuchs, Stengel, 1930; Malkomesius, Albert, 1904; Mulder, 1840; Thom, Phillips, 1932, и др.). В зависимости от времени воздействия и концентрации азотной кислоты получаются различные производные.

При осторожном окислении получаются почти в количественном выходе производные гуминовой кислоты («нитрогуминовые» кислоты), которые имеют состав, близкий к составу исходного продукта, но отличаются растворимостью в органических растворителях, особенно в ацетоне. Подобные же растворимые продукты частичного окисления получаются и при действии других окислителей (например, H_2O_2). Фукс называет эти продукты дегидрогуминовыми кислотами по признаку несколько меньшего содержания водорода (и повышенного содержания кислорода)

по сравнению с исходными гуминовыми кислотами и считает их за аналоги естественной гиматомелановой кислоты (Fuchs, 1931). Мульдер, однако, в свое время высказал мнение, что продукт окисления гуминовой кислоты азотной кислотой («нитрогуминовая» кислота) тождествен с креноводокислым аммонием. При энергичном окислении азотной кислотой получаются продукты глубокого распада, среди которых Тропш и Шеллепберг (Tropsch, 1927; Schellenberger, 1927) нашли до 5% тринитродиоксибензола неизвестного строения; Фукс и Штенгель (Fuchs, Stengel, 1930) нашли в продуктах окисления гуминовой кислоты из бурого угля бензол-карбоновые кислоты (пиромеллитовую, мелльфановую, меллитовую, в большом количестве бензол-цента-карбоновую); среди нитрофенолов преобладала пикриновая кислота. Общий выход кристаллических продуктов был 10% (приблизительно в равном количестве бензол-карбоновые кислоты и нитрофенолы).

Легкость, с которой происходит нитрование гуминовой кислоты азотной кислотой, и получение при энергичном окислении циклических продуктов подтверждают наличие в ядре гуминовой кислоты бензольных группировок. Но в то же время при окислении азотной кислотой получаются и такие продукты, как щавелевая, уксусная и муравьиная кислоты, образование которых можно объяснить окислением белков[1] (Шмук, 1924, 1930; Schmuck, 1930).

Из опытов окисления гуминовой кислоты в щелочной среде можно отметить опыты Шмука (1924), Фишера и Шрадера (Fischer, Schrader, 1921, 1922, 1933). Окисляя гуминовую кислоту щелочным раствором перманганата калия, Шмук обнаружил присутствие в продуктах окисления значительных количеств щавелевой и муравьиной кислот, которые можно считать продуктами окисления белков. Легкая окисляемость гуминовой кислоты щелочным раствором $KMnO_4$ указывает, по автору, на ненасыщенность кислоты. Фишер и Шрадер при окислении гуминовой кислоты щелочью и воздухом под давлением получили 2% муравьиной кислоты, 5% уксусной, 3% щавелевой, 1% янтарной, 1% бензойной, далее пиромеллитовую, меллитовую, изофталевую и терефталевую кислоты. Сходные продукты были получены Тропшем и Шелленбергом при нагревании со щелочью под давлением (см. Tropsch, 1927)

Попытка подойти к выяснению строения гуминовой кислоты на основании изучения продуктов глубокого распада при сплавлении с едким кали (при температуре 245°) была сделана Гоппе-Зейлером (Hoppe-Seyler, 1889), который при этом получил в качестве главного продукта черное вещество, растворимое в алкоголе, которому он дал название гиматомелановой кислоты; состав ее, по Гоппе-Зейлеру, соответствует формуле $C_{26}H_{20}O_9$. Этот продукт получался также при сплавлении красных дубильных веществ (флобафенов) и искусственных гуминовых веществ из сахара, из глюкуроновой кислоты, протокатехиновой и пирогаллола, причем из последних трех объектов гиматомелановая кислота имела более окисленный характер. Наряду с этим главным продуктом получались в некотором количестве продукты глубокого распада — жирные кислоты, щавелевая кислота, протокатехиновая кислота и пирокатехин.

Последние два соединения указывают на наличие бензольных (фенольных) группировок. Однако содержание протокатехиновой кислоты в продуктах распада естественной гуминовой кислоты из торфа было незначительным, одинакового порядка с гуминовой кислотой из углеводов, тогда как флобафены давали более значительный выход этих ароматических продуктов.

Шмук, повторивший опыт Гоппе-Зейлера с гуминовой кислотой из чернозема, обнаружил в продуктах распада гиматомелановую кислоту,

[1] Или их производных.

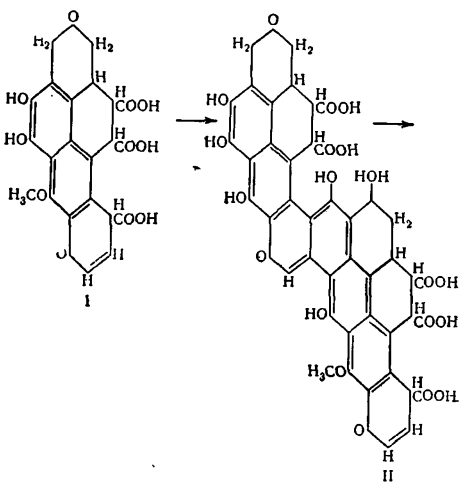
протокатехиновую кислоту, полифенолы (пирокатехин), гетероциклические продукты распада белков — индол, скатол, пиррол (или их производные), аммиак и метиламин.

По Гофману и Грефе, при сухой перегонке гуминовых кислот получается значительное количество фенолов (см. Стадников, 1932а).

Перечисленные исследования дают основание для признания ароматического строения основного ядра гуминовой кислоты. Этот вывод находит косвенное подтверждение в исследованиях Эллера (Eller, 1923) над синтетическими гуминовыми кислотами из полифенолов, которые обнаружили большое сходство с естественной гуминовой кислотой из бурого угля по своему элементарному составу, по способности к самоокислению в щелочных растворах и по составу и свойствам нитро- и хлоропроизводных. Принадлежность препаратов Эллера к классу гуминовых кислот была установлена Н. А. Орловым и Н. Д. Лихачевым (1932) путем деструктивного гидрирования (бергинизации); при этом из полученного масла была выделена небольшая фракция, из которой удалось изолировать чистый углеводород пирен (в согласии с формулой Фукса).

Сходство строения основного ядра гуминовых кислот и лигнина, ароматическое строение которого можно считать установленным, было показано Фуксом на основании изучения состава метилированных нитропроизводных из древесины, лигнина Вильштеттера, технического лигнина и гуминовой кислоты из бурого угля (Fuchs, 1928, 1930).

В дальнейших работах Фукс и Горн (Fuchs, Horn, 1930) нашли, что гуминовые кислоты или их нитропроизводные, подобно лигнину, реагируют с метилгликолем в присутствии HCl с образованием метилгликольдериватов, причем присоединение метилгликоля происходит одинаково с выделением циклически связанного кислорода, следовательно, сопровождается разрывом кислородного гетероцикла. Исходя из этих данных и принимая в основу разработанную им структурную схему строения лигнина, Фукс (Fuchs, 1931; Fuchs u. Daur, 1931) принимает, что основным компонентом молекулы гуминовой кислоты является окисленное ядро лигнина (см. формулу I).



Соединение двух ядер приводит к более сложному комплексу (II), имеющему состав $C_{44}H_{32}O_{20}$ и молекулярный вес 880. В природных гуминовых кислотах мы имеем, по-видимому, более полимеризованные соединения, состоящие из трех и более основных комплексов. Дальнейшая полимеризация и восстановление (вследствие уменьшения числа карбоксильных и гидроксильных групп) приводят к структуре гуминов и, в конце концов, к структуре графитов.

Структурной схеме Фукса, по признанию самого автора (Fuchs, 1931), нельзя придавать того значения, которое имеют структурные формулы однородных кристаллизующихся веществ. Приведенная схема дает только приблизительное представление об атомной группировке в стехиометрической молекуле гуминовых кислот; с этим представлением можно связать аналитические данные, химические свойства и результаты реакций глубокого распада. Иначе говоря, структурная формула Фукса дает лишь общую идею возможного строения гуминовых кислот, в основе которой лежит представление о наличии конденсированной циклической группировки, состоящей из бензольных, гидроароматических и гетероциклических ядер; с этой конденсированной системой связаны в качестве боковых групп карбоксилы, гидроксилы и отчасти метоксилы. Считать же изображенные выше комплексы за реально существующие, вероятно, еще преждевременно, тем более, что взгляды Фукса о строении основного (пиренового) ядра лигнина встречают серьезные возражения со стороны Фрейденберга, о чем было сказано раньше [1].

В последнее время И. Д. Седлецкий (Седлецкий, 1953; Cedletzky, Brunowsky, 1935) пытался подойти к выяснению строения гуминовой кислоты с помощью рентгеноспектрографического метода по Дебай-Шерреру. Результаты этого исследования привели автора к выводу о принципиальном тождестве строения основного ядра лигнина и гуминовой кислоты, графита и углей; различие спектрограмм этих веществ может быть объяснено различной плотностью упаковки основных ядер в кристаллах, наименьшей у лигнина благодаря наличию большого количества боковых цепей и увеличивающейся последовательно у гуминовой кислоты, углей и графита. Эти данные позволяют говорить о микрокристаллическом строении гуминовой кислоты. Попытка вычисления величины кристаллитов позволила автору высказать предположение, что кристаллит состоит из трех молекул (весом в 1400), т. е. имеет ничтожную величину, чем и объясняется, по-видимому, отсутствие способности гуминовой кислоты кристаллизоваться в обычном смысле этого слова.

Работа Седлецкого представляет несомненный интерес, хотя многие из его выводов и предположений нуждаются еще в серьезной проверке. Так, автор в своих попытках построения пространственной решетки гуминовой кислоты целиком принимает структурную схему молекулы последней по Фуксу, для чего достаточных оснований не имеется.

Этот вопрос требует еще дальнейших исследований.

Азотистая часть гуминовой кислоты Выше уже было отмечено, что природная гуминовая кислота, выделенная из почв и некоторых торфов, всегда содержит азот и притом в довольно заметных количествах —3,5—4,0%. Несмотря на это, большинство исследователей, начиная со Шпренгеля и особенно Мульдера, держится взгляда, что чистая гуминовая кислота представляет безазотистое вещество, наличие же азота объясняется неизбежными примесями азотистых (белковых) веществ (Штрахе-Лант, 1931; Fuchs, 1931; Oden, 1919, и др.). Придерживаясь этого взгляда, один из крупных исследователей гуминовой кислоты — Фукс, однако, оговаривается, что это мнение относится к наиболее распространенным в приро-

[1] См. гл I в работе И В. Тюрина «Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии». М.— Л., Сельхозгиз, 1937 (*Ред.*).

де гуминовым кислотам, происшедшим из лигнина, и не распространяется на гуминовые кислоты, которые могут получаться из белковых веществ (Fuchs, 1931). Значение последних в химии горючих ископаемых (сфагновых торфов и особенно бурых углей) очень незначительно, и этим может быть объяснено отсутствие внимания к содержанию азота в гуминовых кислотах со стороны ряда современных исследователей в области химии торфа и угля, давших очень много для познания природы и происхождения гуминовых кислот.

Другое отношение к этому вопросу наблюдается у ряда авторов, занимавшихся изучением гуминовой кислоты из почвенного гумуса, в работах которых вопросу о природе азотистой части гуминовой кислоты и о форме связи ее с основным безазотистым ядром уделено большое внимание.

В первой работе по этому вопросу (Дояренко, 1900) выяснилось, что содержание аммиачного азота во всех препаратах гуминовых кислот из черноземов оказалось очень незначительным; более заметным является содержание азота амидов, которое колебалось от 5,47 до 12,13% (по отношению ко всему азоту гуминовой кислоты); главная же часть азота во всех случаях принадлежит азоту аминокислот и азоту остатка, форма которого осталась невыясненной.

Сузуки (Suzuki,1906—1908), гидролизуя гуминовую кислоту и пользуясь методом Фишера для разделения аминокислот, показал, что в продуктах гидролиза содержатся: аланин, аминовалериановая кислота, пролин, лейцин, аспарагиновая кислота, глютаминовая кислота, тирозин, гистидин. Таким образом, продукты гидролиза гуминовой кислоты тождественны продуктам гидролиза белков; этот вывод, как будет видно ниже, относится и ко всему запасу азотистых соединений в почве.

Более подробное исследование азотистой части гуминовой кислоты из чернозема было сделано Шмуком (1924). Применяя гидролиз соляной кислотой по методу Гаусмана, как и для гидролиза белков, автор получил следующие результаты.

	% к гуминовой кислоте	% к азоту гуминовой кислоты
Азот амидов	0,36	11,25
Азот моноаминокислот .	0,92	28,75
Азот диаминокислот . .	0,14	4,37
Азот негидролизуемого остатка	1,78	55,63

Таким образом, только половина всего азота гуминовой кислоты (с общим содержанием в 3,28%N) способна к гидролитическому отщеплению. Распределение форм азота в гидролизуемой части близко напоминает соотношение тех же форм для продуктов гидролиза белков, за исключением более высокого содержания амидного азота. Последнее обстоятельство находит себе объяснение в опытах с поглощением гуминовой кислотой аммиака из аммиачных солей $(NH_4)_2CO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$, так как при этом поглощении наблюдается переход поглощенного аммиака в амидную форму (Дояренко, 1900).

Произведя пересчет гидролизуемого азота на белок умножением на 6,25, Шмук получил, что 8,87% гуминовой кислоты составлено белком; эта величина близко соответствует потере вещества при гидролизе, определенной по разнице веса гуминовой кислоты до и после гидролиза (9,76%).

Незначительная часть этого белка обнаруживает растворимость в NaCl—1,35% к весу гуминовой кислоты. Опыты же по дробному высаливанию раствора гуминовой кислоты сернокислым аммонием дали фрак-

ции с одинаковым содержанием азота. Слабые кислоты при нагревании не отщепляют или отщепляют очень незначительные количества азота. Все это указывает на большую прочность связи белка с гуминовой кислотой и на равномерность его распределения в последней.

Вместе с тем, сопоставление данных элементарного анализа гуминовой кислоты до и после гидролиза заставляет предполагать, что белковая часть гуминовой кислоты («почвенный белок») более окислена по сравнению с растительными белками и приближается в этом отношении к так называемым меланинам.

Содержание азота в негидролизуемой части гуминовой кислоты (после гидролиза белков) из чернозема в опытах Шмука было равно 1,97% N. Вопрос о природе этого «гуминового» азота остался невыясненным; по мнению Шмука, весьма вероятно, что эта часть азота также принадлежит окисленной форме почвенного белка, сходной с меланинами, но находящейся в более прочной связи с главной частью гуминовой кислоты.

В последнее время Драгуновым (Dragunow, 1935; Dragunow, Bachtina, 1934) получен ряд новых данных о формах азота в гуминовых кислотах из торфа. Содержание негидролизуемого азота, по Драгунову, колебалось около 40%, независимо от того, производился ли гидролиз 5% или 25% соляной кислотой; в абсолютных процентах (к исходной гуминовой кислоте) остаток от гидролиза содержал от 1,25 до 1,78% азота. Амидного азота оказалось 9—10%, азота моноаминокислот 24—28% и азота диаминокислот — 5—16% (около 4,8% азота в гидролизате не учитывалось методом Ван-Сляйка). Драгуновым же был установлен интересный факт, что распределение форм азота в гуминовой кислоте обнаруживает зависимость от метода ее выделения. Указанные выше цифры относятся к препаратам гуминовых кислот, выделенных обычным способом, т. е. при доступе воздуха. Препарат, полученный в токе азота, следовательно, при устранении окисляющего действия кислорода воздуха, показал значительно более высокое содержание моно- и диаминокислот и гораздо меньший процент негидролизуемого и амидного азота (табл. 17) (Драгунов и Бахтина, 1936).

Таблица 17

Формы азота в гуминовых кислотах

Условия получения гуминовой кислоты	Общий азот, %	Амидный N	N моноаминокислот	N диаминокислот	N негидролизуемого остатка
		% от общего азота			
На воздухе	3,55	10,5	28,3	16,3	44,9
В токе азота	3,62	4,1	51,0	25,2	25,9

Из этих данных можно сделать вывод, что в щелочной среде и в присутствии кислорода воздуха гуминовые кислоты реагируют с аминокислотами с образованием прочных форм связи азота, устойчивых к кислому гидролизу. Это наблюдение имеет значение для выяснения вопроса о происхождении азотсодержащих гуминовых кислот и в природных условиях. Такое же значение имеют и наблюдения названного автора о распаде гуминово-протеинового комплекса при кипячении гуминовой кислоты с водой; количество растворимой гуминовой кислоты в последовательных вытяжках уменьшается, тогда как содержание водорастворимого азота увеличивается (Драгунов и Бахтина, 1936), причем в водных вытяжках мож-

но открыть наличие аминокислот по Ван-Сляйку. Это явление объясняется тем, что при выделении гуминовых кислот из торфа щелочью последняя разрушает химическую связь между гуминовой кислотой и протеинами или продуктами их распада.

По вопросу о происхождении азотсодержащих гуминовых кислот имеется несколько точек зрения.

Первая из них основана на сходстве продуктов гидролиза гуминовой кислоты с продуктами распада белков и состоит в предположении, что гуминовая кислота представляет собой своеобразный комплекс безазотистого ядра с белком. Относительно характера этой связи мнения расходятся: некоторые оставляют вопрос открытым (Шмук, 1924, 1930) или считают белок за примесь (Oden, 1919, 1920, 1922), другие предполагают возможность связи по типу взаимной конденсации белков с дубильными веществами (Maiwald,1931), третьи рассматривают гуминовые вещества как лигнино-протеиновые комплексы (Waksman, Iyer, 1932, 1933), тогда как четвертые считают возможным присоединение белка к гуминовой кислоте благодаря наличию в последней карбонильных и гидроксильных групп (Драгунов и Бахтина, 1936).

Предположению, рассматривающему белок, как примесь, противоречит высокая устойчивость значительной части азота гуминовой кислоты к гидролизу, так как процент негидролизуемого азота в гуминовой кислоте в несколько раз выше обычного процента негидролизуемого остатка белков.

Относительно реакций взаимного осаждения белков с дубильными веществами и лигнином мы уже отмечали, что благодаря способности дубильных веществ и лигнина к реакциям окисления и уплотнения в почве мы имеем дело с измененными, именно с гумифицированными продуктами этих веществ, и, таким образом, предположения о связи белковых веществ с дубильными веществами и с лигнином не решают вопроса о связи белков с гуминовой кислотой в почве.

Предположение об образовании гуминовых веществ путем реакции лигнина с протеином было высказано Дегереном и в настоящее время горячо защищается Ваксманом на основании синтетических опытов получения искусственных лигнопротеинатов из щелочных растворов лигнина (т. е. собственно уже лигниновых кислот) и протеинов путем осаждения их смесей при подкислении. Полученные осадки обнаруживали ряд общих свойств с естественными гуминовыми кислотами, а именно: растворимость в щелочи, осаждение при подкислении, довольно высокую обменную способность к основаниям (однако более низкую, чем у естественных гуминовых кислот) и устойчивость к разложению микроорганизмами; в отличие от естественных гуминовых кислот, они, однако, значительно растворялись в ацетил-бромиде. На основании этих общих свойств Ваксман выдвинул взгляд, что гуминовые кислоты представляют собой комплексы лигнина с протеинами. В работах Ваксмана, однако, отсутствуют данные элементарного анализа и исследования поведения белка в искусственных лигнопротеинатах при кислом гидролизе, поэтому отождествлять эти комплексы с естественными гуминовыми кислотами пока нет оснований. А значительно более высокая окисленность гуминовых веществ по сравнению с лигнином (и с растительными белками) прямо противоречит взгляду Ваксмана.

Во всяком случае, если такие комплексы и образуются в природе, то для превращения их в гуминовые кислоты необходимы еще глубокие реакции окисления и уплотнения, которые характерны для образования гуминовых веществ.

Относительно характера возможной связи лигнина с протеинами Ваксман высказывает предположение, что при взаимодействии лигнина и белка происходит реакция конденсации между карбонильной группой лигнина

и группой NH_2 аминокислот белка (по типу образования оснований Шиффа):

$$C_{52}H_{46}O_{10}(OCH_3)(COOH)(OH)_4CO + H_2NRCOOH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_{52}H_{46}O_{10}(OCH_3)(COOH)(OH)_4C = NRCOOH + H_2O.$$

Выше мы видели, что и гуминовые кислоты также содержат карбонильную группу; поэтому предполагаемая Ваксманом реакция одинаково возможна и для гуминовых кислот (Hobson, Page, 1932; Драгунов и Бахтина, 1936).

Кроме указанной реакции с карбонильной группой, аминокислоты могут, вероятно, давать продукты конденсации путем присоединения через группу NH_2 к гидроксильным группам гуминовой кислоты по типу реакции образования иминокислот, на которую указал Стадников (Стадников, 1910). Дальнейшие реакции иминокислот с соединениями, имеющими карбоксильные и гидроксильные группы, указываются Драгуновым (Драгунов и Бахтина, 1936).

Во всех этих реакциях присоединение протеиновой молекулы к гуминовой кислоте обязано наличию групп NH_2 в остатках аминокислот, из которых состоит белковая молекула. Отсюда вполне естественно вытекает вторая точка зрения на происхождение азотсодержащих гуминовых кислот, которая состоит в предположении, что к гуминовой кислоте присоединяется не протеин как таковой (или не только протеин), а продукты его распада, т. е. аминокислоты. Это предположение высказано Драгуновым (Драгунов и Бахтина, 1936), и в пользу его можно привести целый ряд данных. Оно прежде всего не находится в противоречии с результатами кислого гидролиза, так как отщепляемые аминокислоты, являясь продуктами распада белков растительного и микробного происхождения, очевидно, должны в общей массе иметь состав, сходный с продуктами гидролиза растительных белков. В то же время это предположение лучше объясняет высокий процент негидролизуемого азота, так как после присоединения аминокислот к карбонильной или гидроксильным группам с образованием боковых цепей, в виде иминокислот, последние путем дальнейших превращений могут преобразоваться в азотистые гетероциклы (Драгунов и Бахтина, 1936; Стадников, 1933).

Наблюдение Драгунова над увеличением процента негидролизуемого азота и уменьшением гидролизуемых аминокислот при явлениях самоокисления гуминовой кислоты в щелочном растворе на воздухе убедительно говорит в пользу такого предположения. И, наконец, это предположение становится весьма вероятным, если принять во внимание легкость, с которой белковые вещества растительного и микробного происхождения подвергаются гидролитическому распаду под влиянием протеолитических энзим; при наличии такого распада реакции аминокислот с гуминовыми веществами более вероятны, чем непосредственные реакции самих белков.

Третья точка зрения на происхождение азотсодержащих гуминовых кислот состоит в предположении об образовании части гуминовых кислот из циклических и гетероциклических продуктов распада белков или путем взаимной конденсации аминокислот с сахарами, согласно Мэйару (Maillard, 1912; 1913 а, б; 1916; 1917). К первому предположению близок отмеченный выше взгляд Шмука о наличии в гуминовой кислоте окисленной формы почвенного белка, сходной с меланинами (Шмук, 1924). С этой точки зрения, азотсодержащие гуминовые кислоты можно рассматривать, как смесь безазотистых и азотистых (меланинных) гуминовых кислот. Вопрос о возможности образования гуминовых кислот (типа меланинов) из продуктов распада белков решается в положительном смысле различными авторами (Maiwald, 1931). С гуминовыми веществами типа меланинов связывается наличие негидролизуемого азота гуминовой кислоты

(Кудрявцева, 1924; Шмук, 1924). Но это наличие, как было видно выше, объясняется и с предыдущей (второй) точки зрения.

По поводу гипотезы Мэйара мнения пока расходятся; будучи весьма вероятной с химической точки зрения (Орлов, 1934; Стадников, 1932 а, б, 1933), она встречает возражения со стороны микробиологической ввиду малой устойчивости исходных для реакции Мэйара соединений (Waksman, 1926, 1936). В дальнейшем мы увидим, что эта гипотеза может иметь применение и для объяснения состава «негуминовой» части гумуса, позволяя наметить известную генетическую связь этой части с гуминовыми веществами.

Следует еще отметить возможность образования азотсодержащих гуминовых кислот путем замещения циклически связанного кислорода на азот при взаимодействии с аммиаком. Известно, что шестичленные циклы с кислородом (например, γ-пирон) легко замещают кислород на группу NH при действии аммиака при обыкновенной температуре. На возможность такого замещения в гуминовых кислотах из бурого угля (т. е. бедных азотом) указывают Фукс и Леопольд (Fuchs, Leopold, 1927).

Таким образом, можно считать, что наличие азота в гуминовых кислотах является, во-первых, результатом реакций присоединения протеинов и продуктов их распада (последних, может быть, главным образом) к основному ядру первоначально безазотистых гуминовых кислот; сюда же относится и замещение циклического кислорода на азот при действии аммиака; во-вторых, оно может быть обязано присутствию азотсодержащих гуминовых кислот, образовавшихся путем гумификации белков или точнее — циклических продуктов их распада, и, в-третьих, не исключена возможность образования азотсодержащих гуминовых веществ путем конденсации продуктов распада белковых веществ с растворимыми углеводами.

Гиматомелановая кислота

Природа спирторастворимой фракции «сырой» гуминовой кислоты, осаждающейся при подкислении щелочных вытяжек, получившей от Гоппе-Зейлера название гиматомелановой кислоты, пока изучена недостаточно. В монографии о гуминовых кислотах Оден (Oden, 1919), указывая, что в естественном гумусе спирторастворимая часть очень незначительна, считает вероятным образование части гиматомелановой кислоты из гуминовой кислоты в результате гидролиза при щелочной обработке.

Это заключение можно сделать также и из работы Миклауца (Miklauz, 1908). По Тиссену и Энгельдеру (Thiessen a. Engelder, 1930), гуминовая и гиматомелановая кислоты (из сгнившей древесины) имели почти одинаковый элементарный состав:

	C	O	H
	(в % на беззольное и безазотное вещество)		
Гуминовая кислота . .	58,8	36,1	5,1
Гиматомелановая кислота	59,0	36,0	5,0

Поэтому авторы заключают, что различие в растворимости их обязано различной величине частиц, иначе говоря, различной степени дисперсности. Необходимо, однако, отметить, что авторы имели дело с препаратами, частично окисленными в результате предварительной обработки двуокисью хлора.

Оден был склонен считать гиматомелановую кислоту за аналог ульминовой кислоты Мульдера. По анализам Мульдера, ульминовая кислота представляет менее окисленное соединение, чем гуминовая кислота и в этом отношении она занимает как бы промежуточное положение между лигниновыми и гуминовыми кислотами. Этому взгляду соответствуют данные элементарного анализа, приводимые Оденом (Oden, 1919) и Состени

(Sostegni, 1886), из которых ясно, что гиматомелановая кислота отличается более значительным содержанием водорода и несколько более высоким процентом углерода по сравнению с гуминовой кислотой.

		% C	% H
Оден:	Гуминовая кислота	58,2	4,3
	Гиматомелановая кислота . .	62,2	5,28
Состени:	Гиматомелановая кислота . .	62—63	4,9—5,3

По данным Одена, для гуминовой кислоты соотношение между водородом и кислородом равно $H_{1,75} : O_{0,95}$ (или $H_{1,84} : O$), тогда как для гиматомелановой кислоты оно равно $H_{2,03} : O_{0,77}$ (т. е. $H_{2,64} : O$).

Другой взгляд на природу гиматомелановой кислоты выдвинут Фуксом (Fuchs, 1931). Основываясь на получении растворимых в спирте и ацетоне производных гуминовой кислоты при осторожном окислении (в частности, при нитровании), Фукс считает гиматомелановую кислоту тождественной первичным продуктам окисления гуминовой кислоты, так называемым дегидрогуминовым кислотам. Изменение состава при переходе гуминовых кислот в дегидрогуминовые, по Фуксу, может быть выражено следующими примерами:

Гуминовая кислота . . . . . $C_{66}H_{70}O_{30}$; H : O = 1,73 : 1
Дегидрогуминовая кислота . . . $C_{44}H_{48}O_{20}$; H : O = 1,6 : 1

С точки зрения прежних авторов — Берцелиуса и Мульдера — дегидрогуминовые кислоты Фукса соответствуют апокреновой кислоте, которая также может быть искусственно получена при окислении гуминовой кислоты азотной кислотой и характеризуется растворимостью в спирте.

Некоторые материалы по вопросу о составе спирторастворимой фракции «сырой» гуминовой кислоты из чернозема мы находим в работе Шмука (1924).

Спирторастворимая фракция, извлеченная горячим алкоголем, составляла 21,6% от веса водорастворимой части гуминовой кислоты и 19,0% от веса не растворимой в воде главной части.

Исследование состава спирторастворимой фракции обнаружило значительную его сложность. Автором выделены четыре кислоты с точками плавления 170, 93, 84 и выше 300° следующего состава:

Точка плавления	Формула	C	H (в %)	O
82—84°	$C_{33}H_{60}O_6$	65,41	9,91	24,68
170°	$C_{33}H_{36}O_{14}$	52,72	4,75	42,52
Аморфная выше 300°. .	$C_{33}H_{34}O_{16}$	49,4	4,2	46,5

Первые две кислоты (с точками плавления 84 и 170°) обнаружили свойства, присущие смоляным кислотам. Поэтому автор считает их за различные продукты окисления смоляных кислот; наиболее окисленной и вместе с тем наиболее стойкой является последняя, аморфная кислота, присутствующая в наибольшем количестве.

У автора, к сожалению, нет данных элементарного состава всей спирторастворимой фракции в целом; поэтому трудно сказать, в какой мере выделенными им индивидуальными кислотами исчерпывается состав гиматомелановой кислоты из чернозема. В частности, неясным пока является вопрос о содержании в ней азота: в выделенных смоляных кислотах азота не обнаружено. Во всяком случае, исследованиями Шмука намечен третий взгляд на природу гиматомелановой кислоты, который сводится к представлению о последней, как о смеси окисленных производных смоляных кислот, следовательно, как о группе веществ, генетически близких битумам, но отличающихся от последних значительно более высокой степенью окисленности. Таким образом, имеющиеся материалы и взгляды на природу гиматомелановой кислоты очень противоречивы.

Не исключена возможность, что в состав этой фракции входят как менее окисленные по сравнению с гуминовой кислотой соединения, являющиеся как бы ее «предшественниками» в смысле ульминовой кислоты Мульдера (или промежуточных продуктов на пути перехода от лигниновых кислот к гуминовым — лигно-гуминовые кислоты, по Шпрингеру и Симону (Simon, 1934, 1935; Springer, 1934), так и более окисленные деривaты гуминовых кислот, т. е. дегидрогуминовые кислоты Фукса, напоминающие апокреновую кислоту Берцелиуса и Мульдера. Вопрос этот требует еще дальнейшего изучения.

Гуминовые вещества, не растворимые в щелочи

Природа гуминовых веществ, не растворимых при действии углекислых или слабых растворов едких щелочей, окончательно еще не выяснена. Шпренгель, установивший впервые наличие этих веществ в торфе и гумусе почв, предложил для них название «гумусового угля» и высказал мнение, что гумусовый уголь представляет собой промежуточное по своим свойствам вещество между гуминовой кислотой, с одной стороны, и углем — с другой стороны. Для определения содержания гумусового угля Шпрингель предложил метод продолжительного кипячения с раствором КОН после предварительного извлечения гуминовой кислоты раствором углекислого натрия или калия при температуре 60—70°. При кипячении с КОН гумусовый уголь переходит в раствор, из которого может быть выделен в виде гуминовой кислоты при подкислении.

В дальнейшем Берцелиус заменил термин «гумусовый уголь» на гумин, а Мульдер различал ульмин и гумин соответственно ульминовой и гуминовой кислотам, причем принимал, что не растворимые в щелочи ульмин и гумин имеют одинаковый состав с соответствующими ульминовой и гуминовой кислотами и, следовательно, различаются между собой по степени окисленности: ульмин богаче водородом, чем гумин

Изучение состава и природы не растворимых в щелочи гуминовых веществ долгое время ограничивалось искусственными продуктами, получаемыми при нагревании углеводов (сахаров) с кислотами, причем после Мульдера авторы не делали различия между ульминовыми и гуминовыми веществами, называя нерастворимые вещества преимущественно гумином, иногда ульмином или саккульмином (Sestini, 1881, 1898).

Исследования Бертело и Андре (Berthelot, Andre, 1891, 1892a, б, в; 1893; 1894), произведенные над такими искусственными продуктами из сахара, показали, что не растворимый в щелочи гумин представляет ангидрид гуминовой кислоты; состав его соответствует формуле $C_{18}H_{14}O_6$, тогда как состав гуминовой кислоты выражается формулой $C_{18}H_{16}O_7$.

Взгляд на гумин, как на ангидрид гуминовой кислоты, был принят Оденом и для естественных гуминов, которые он называет, следуя Шпренгелю, опять гумусовыми углями (Oden, 1919).

По мнению Вильямса, который сохранил для гумусовых веществ полностью терминологию Мульдера, ульмин и гумин являются нерастворимыми «денатурированными» формами ульминовой и гуминовой кислот.

С другой стороны, Ваксман, отрицающий самостоятельность гуминовой кислоты, считает фракцию гумина за неопределенную смесь различных соединений, включая даже целлюлезу (главным образом) и гемицеллюлезы, что подтверждается сообщаемыми им данными анализа остатка от щелочной вытяжки после извлечения гуминовой кислоты (Waksman, Reuszer, 1930). Этот вывод, однако, свидетельствует только о несовершенстве прежних методов разделения гумуса на перегнойные кислоты и индифферентные вещества (гумин и ульмин) с помощью обработки растворами щелочей.

По Фуксу, в группе гуминовых веществ, не растворимых в щелочах, можно различать: а) гуминовые кислоты, не растворимые в щелочах, и б) гумины.

Не растворимые в щелочах гуминовые кислоты обладают теми же характерными свойствами, что и гуминовые кислоты, растворимые в щелочах. При исчерпывающем метилировании они ведут себя, как оксикарбоновые кислоты; они выделяют из ацетатов уксусную кислоту, и их нерастворимые соли показывают обменную способность оснований. Наличие таких нерастворимых гуминовых кислот установлено в старых бурых углях (Fuchs, 1930). Нерастворимость их в щелочах может быть объяснена более высокой степенью полимеризации и уплотнения, сопровождающихся дегидратацией.

К собственно гуминам, входящим в состав каменных углей, Фукс относит вещества со значительно более высоким содержанием углерода (75—90% при содержании водорода 4—6%), в которых карбоксильные группы отсутствуют, а фенольные группы едва уловимы; иначе говоря, гумины уже не имеют кислых свойств. Содержание карбонильного кислорода достигает 3%; двойные связи, замещаемый и отщепляемый водород, по опытам бромирования, присутствуют в таких же количествах, как в гуминовых кислотах бурых углей. При коротком окислении азотной кислотой гумины переходят практически количественно в растворимые и не растворимые в щелочи гуминовые и дегидрогуминовые кислоты; при окислении воздухом в щелочной среде, перекисью водорода и т. д. гумины регенерируются в растворимые в щелочи гуминовые кислоты При полном окислении, при восстановлении и сухой дестилляции они дают те же продукты распада, что и гуминовые кислоты.

На основании этих данных Фукс считает гумины за редуцированные ангидриды гуминовых (оксикарбоновых) кислот (Fuchs, 1931). При этом Фукс отмечает, что в торфах гумины отсутствуют. Этот вывод можно сделать и из данных анализа торфов, полученных Стадниковым (Стадников, 1932а).

Весьма вероятно, что гумины, в смысле Фукса, отсутствуют и в гумусе почв, где нерастворимые гуминовые вещества скорее должны иметь свойства гуминовых кислот, не растворимых в щелочи.

При осторожном окислении азотной кислотой по методу Фукса, предложенному им для получения дегидрогуминовых кислот, нерастворимые гуминовые кислоты почвы частью приобретают способность растворяться в 0,1 н. NaOH. При применении этого метода к одной почве (темному буроземy) нами была получена гуминовая кислота с более высоким содержанием углерода, чем гуминовая кислота, растворимая в 0,1 н. NaOH после декальцинирования почвы:

	C	H	N	O
Гуминовая кислота после декальцинирования,%	59,68	4,01	3,42	32,84
Гуминовая кислота из нерастворимого остатка, после обработки HNO_3,%	66,88	2,43	3,25	27,44

Судя по этим данным, можно предполагать, что нерастворимые гуминовые кислоты представляют собой более конденсированные и более дегидратированные продукты, стоящие в этом отношении на пути перехода в гумины, в смысле Фукса, но отличающиеся от последних повышенной степенью окисленности.

Наряду с этими продуктами дальнейшей полимеризации и уплотнения гуминовых кислот не растворимая в щелочи фракция гуминовых веществ может содержать еще не определенные соединения другой категории, представляющие собой, может быть, неполно гумифицированный лигнин (а также кутин и т. п. вещества).

В этом предположении убеждают результаты определения гуминовых веществ (за вычетом лигнина) и гуминовой кислоты, растворимой в аммиаке, сделанные Гросскопфом (Grosskopf, 1926, 1929) для различных горизонтов лесной подстилки, а также торфа и бурого угля (см. табл. 3). Из данных Гросскопфа видно, что относительное содержание гуминовых веществ, не растворимых в ацетил-бромиде, увеличивается от верхнего слоя подстилки к нижнему и далее — к торфу и бурому углю. Следовательно, степень гумификации возрастает по мере разложения. Содержание же гуминовой кислоты, растворимой в аммиаке (в % к общей сумме гуминовых веществ), сначала увеличивается в том же направлении (в верхнем слое подстилки 12,8%, в среднем 23,6% и в нижнем 100%), а затем, начиная с торфа, опять уменьшается. Если уменьшение растворимых в щелочи гуминовых кислот в торфе и буром угле объясняется с точки зрения Фукса, т. е. процессами полимеризации и уплотнения гуминовых кислот по мере их старения, то убывание содержания гуминовой кислоты в более молодых и менее гумифицированных слоях подстилки должно, очевидно, объясняться совершенно другой причиной. С нашей точки зрения, это явление может быть объяснено наличием в группе гуминовых веществ в полуразложившихся слоях лесной подстилки не вполне гумифицированного лигнина и некоторых других веществ, потерявших способность растворяться в ацетил-бромиде, но еще не растворяющихся в щелочи.

К этой категории гуминовых веществ применим термин «гумолигнин» (или «лигногумин») Шпрингера (Springer, 1934) и Симона (Simon, 1934, 1935). По степени своей окисленности они соответствуют «ульмину» Мульдера. К сожалению, метода для разделения собственно гуминовых веществ от гумолигнинов пока не имеется.

Следует еще добавить, что нерастворимость в щелочах рассматриваемой группы гуминовых веществ в минеральных почвах может, помимо их химической природы, обусловливаться еще тесной связью гуминовых кислот с глинистой частью почвы. Наличие этой прочной связи является причиной пока непреодолимых затруднений для выделения и изучения данной группы гуминовых веществ в свободном и неизмененном состоянии.

Наконец, можно отметить, что в ряде случаев, особенно в почвах хвойных лесов, в состав этой группы может входить уголь как результат пожаров. Наличие его может быть и в культурных почвах (Кровзер, 1935а, б, 1936а, б; Robinson, Mc Lean, 1930; White, Holben, 1924).

Итак, состав гуминовых веществ, не растворимых в щелочи, т. е. «гуминов» или по прежней терминологии — гумусовых углей, в почвенном гумусе, по-видимому, существенно отличается от аналогичной группы в более древних образованиях — бурых и каменных углях. Наряду с гуминовыми веществами, образующимися из гуминовой кислоты путем ее старения, здесь вероятно наличие веществ, находящихся в состоянии перехода в гуминовую кислоту, т. е. относительно последней более молодых. Присутствие веществ первой категории (т. е. близких к гуминам) можно ожидать в почвах с большим содержанием гуминовых кислот, например в черноземах, тогда как в верхних горизонтах почв подзолистого типа и торфянистых вероятнее предполагать присутствие соединений второй категории (т. е. гумолигнинов). В этом отношении, однако, предстоит еще нелегкая задача дальнейших исследований.

Прочие соединения

Лигнин

Применяя к органическому веществу почвы методы анализа, разработанные для изучения состава растительных веществ, т. е. последовательно: экстрагирование органическими растворителями, затем гидролиз 2%

HCl для удаления гемицеллюлез и, наконец, гидролиз после обработки 80% H_2SO_4 для удаления целлюлезы, легко обнаружить, что значительная часть гумуса остается в виде негидролизуемого остатка черного цвета. Тот же результат получается при применении вместо 80% H_2SO_4 соляной кислоты в концентрации 41—42% по Вильштеттеру. Иначе говоря, более или менее значительная часть органического вещества почв ведет себя подобно лигнину растительных остатков.

Исследование состава этого негидролизуемого остатка обнаруживает известное содержание в нем азота. Если процент последнего умножить на коэффициент 6,25, применяемый при определении протеинов, и вычесть полученную величину из негидролизуемого остатка, то получим содержание в гумусе негидролизуемых безазотистых веществ, которые Ваксман объединяет под названием «лигнина» (или «лигнин-гумуса»), предполагая в составе последнего лигнин и близкие к нему его производные (Waksman, 1929, 1933, 1936; Waksman, Stevens, 1930).

Однако, исследуя эту негидролизуемую часть гумуса с помощью ацетил-бромидного метода (и некоторых других), легко убедиться, что главная масса ее состоит из гуминовых веществ (более или менее измененных действием 80% H_2SO_4 и последующим гидролизом) и только небольшая доля приходится на лигнин в собственном смысле этого слова.

Применение ацетил-бромидного метода к исследованию негидролизуемой части гумуса было сделано Гросскопфом (Grosskopf, 1926, 1929); определение лигнина при этом методе производится по разности веса негидролизуемого остатка до и после обработки ацетил-бромидом.

Из данных Гросскопфа (см. табл. 3) видно, что в сильно разложившемся (гумифицированном) слое лесной подстилки содержание лигнина оказывается незначительным в сравнении с гуминовыми веществами, именно: 14,2% против 41,6% гуминовых веществ.

Данных о применении ацетил-бромидного метода к определению лигнина в гумусе минеральных почв, к сожалению, не имеется.

Из данных Шпрингера по определению содержания гуминовых веществ, которые показывают довольно близкое совпадение с данными о содержании негидролизуемых веществ, можно заключить, что содержание неизмененного лигнина в гумусе большинства почв должно быть незначительным.

Пишар (Pichard, 1930, 1931) применил для определения лигнина в гумусе выделение его в виде фенол-лигнина, путем обработки фенолом при температуре 180°, остатка после извлечения гуминовой кислоты — аммиаком и гемицеллюлез — нагреванием с 2% HCl. Результаты, полученные Пишаром, приведены в табл. 18.

Таблица 18

Состав органического вещества различных почв

Почва	Лигнин	Гуминовая кислота	Гумин	Сумма
	% к органическому веществу почвы			
Торф	16,42	26,98	16,95	60,35
Полевая почва:				
неудобренная	9,50	43,70	24,20	78,40
удобренная	8,90	37,90	19,40	66,20
Садовая почва:				
неудобренная	8,11	25,42	41,20	74,73
удобренная	6,06	39,40	33,05	78,51

Данные Пишара в отношении лигнина такого же порядка, как и цифра, полученная Гросскопфом для гумифицированного слоя лесной

подстилки и сильно гумифицированного лесного торфа. Поэтому, за отсутствием пока более точных данных, можно с известным приближением считать, что содержание неизмененного (т. е. не перешедшего в гуминовые вещества) лигнина в гумусе минеральных почв сравнительно небольшое, порядка 5—10% от общего количества гумуса. О химических свойствах почвенного лигнина пока никаких данных не имеется.

«Гемицеллюлезы» гумуса

За вычетом гуминовых веществ, битумов и лигнина на долю остальных соединений остается обыкновенно значительно менее половины общей массы гумуса. Особенно это относится к черноземам, луговым почвам и хорошо гумифицированным торфам.

Довольно значительная часть относящихся сюда соединений переходит в раствор вместе с гуминовой кислотой при извлечении последней щелочами и остается после осаждения ее минеральными кислотами в кислом фильтрате. Состав этой фракции был исследован Шрейнером и Шори, обнаружившими здесь карбоновые кислоты, продукты распада белков и пентованы. Непосредственная обработка почвы разведенными минеральными кислотами без нагревания извлекает в большинстве случаев очень небольшое количество органических веществ; поэтому можно предполагать, что переход более значительных количеств растворимых в кислой среде соединений в фильтрат после осаждения гуминовой кислоты связан с влиянием щелочи, нарушающей связь этих соединений между собой или с остальной частью гумуса, например, с гуминовыми кислотами.

К сходному результату приводит применение кислого гидролиза разведенными минеральными кислотами при нагревании (например, 2% HCl); в гидролизате в этом случае обнаруживаются редуцирующие сахара вместе с довольно значительным количеством аминокислот.

Так как появление редуцирующих сахаров при гидролизе разведенными минеральными кислотами характерно для группы гемицеллюлез, то на основании этого приходят к заключению о наличии последних в гумусе. Это заключение подтверждается также выделением фурфурола при кипячении с 12% HCl, по Толленсу, что считается признаком присутствия пентозанов, а одновременное выделение при этом углекислоты привело к выводу о наличии в гумусе производных уроновых кислот, т. е. пектина или гемицеллюлез-полиуронидов (Shorey, Martin, 1930).

Относительно происхождения гемицеллюлез в гумусе предполагается, что часть их принадлежит растительным остаткам, а часть возникает в процессе микробного синтеза. Не исключена, однако, возможность, что «гемицеллюлезы» гумуса являются только частью специфической группы азотсодержащих соединений, возникающих путем конденсации продуктов распада полисахаридов и белков, о чем будет сказано ниже.

Первые указания на наличие полисахаридов в органическом веществе почв и торфов относятся к пентозанам, определение которых производилось по выделению фурфурола при кипячении с 12% HCl (Chalmot, 1894; Feilitzen, Tollens, 1898). Содержание пентозанов, определенное этим методом, оказалось довольно значительным, хотя и сильно колеблющимся в различных почвах. Так, по Шори и Латропу (Shorey, Lathrop, 1910, 1911), содержание углерода пентозанов в исследованных ими почвах составляло от 1,3 до 28,5% от общего углерода; данные других авторов (Balks, 1925; Fraps, 1922; Michelet, Sebelien, 1906; Waksman, Reuszer, 1932) лежат в только что указанных пределах. Фрапс (Fraps, 1922) нашел довольно большое постоянство соотношения между содержанием пентозанов и протеинов, которое было в среднем равно 0,75 : 1. По Балксу (Balks, 1925), часть пентозанов представлена метилпентозанами, содержание которых не менялось при внесении навоза, в отличие от пентоза-

нов. Наличие метилпентозанов отмечено также В. Г. Дубовым (Дубов, 1932).

С открытием в составе гумуса уроновых кислот (или их полимеров), которое было сделано Шори и Мартином (Shorey, Martin, 1930), прежние данные о количестве пентозанов, основанные на определении фурфурола, нуждаются в коренном пересмотре. Дело в том, что уроновые кислоты при действии 12% соляной кислоты подвергаются декарбоксилированию с выделением CO_2 и образованием пентоз, которые в дальнейшем также выделяют фурфурол.

Выделение CO_2 происходит в теоретических количествах и служит для определения уроновых кислот; выделение фурфурола, вследствие невыясненных еще причин, происходит в меньшем против теоретического количестве (49—57,5%), но при значительном содержании уроновых кислот это количество может полностью покрывать фурфурол пентозанов при указанном выше содержании последних.

По определениям Шори и Мартина, содержание уроновых кислот, выраженное в процентах их углерода к общему углероду, составляло от 12,8 до 28,4% в минеральных почвах и от 5,15 до 9,25% в торфах. Аналогичные результаты были получены Вакспаном и Рейсцером (Waksman, Reuszer, 1932), которые нашли более высокий процент уроновых кислот в неудобренных почвах (20—31,7%) по сравнению с удобренными (12,9—19,2%). Наиболее высокий процент уроновых кислот был обнаружен в горизонте В подзолистой почвы под лесом (32,4%).

Такого же порядка данные были получены и для почв СССР (Тюрин, 1935), причем оказалось, что в черноземах содержание уроновых кислот ниже, чем в подзолистых почвах, а в последних оно увеличивается от верхних горизонтов к иллювиальному [1].

В последнее время, однако, Л. Н. Александровой (1935, 1936 б, в) было выяснено, что определение уроновых кислот в минеральных почвах (в черноземе) дает неточные, сильно повышенные, результаты благодаря выделению углекислоты за счет окисления углеводов в присутствии гидрата окиси железа. Произведенные в нашей лаборатории опыты по этому вопросу подтвердили вывод Александровой; поэтому полученные до сих пор данные о содержании уроновых кислот в минеральных почвах (особенно с большим содержанием окиси железа) требуют пересмотра, равно как и основанные на этих определениях выводы о составе гемицеллюлез гумуса.

Наряду с производными уроновых кислот и, может быть, пентозанов более или менее значительная часть гемицеллюлез гумуса представлена гексозанами, происхождение которых отчасти может быть обязано накоплению более устойчивых гексозанов растительного происхождения, а главным образом, по-видимому, синтетической деятельности микроорганизмов. Природа гексозанов в гумусе изучена мало. Фейлитцен и Толленс (Feilitzen, Tollens, 1898) при гидролизе сфагнового торфа 1% H_2SO_4 обнаружили в растворе маннозу, галактозу и левулезу, что соответствует наличию в торфе маннана, галактана и левулана. Изолирование гексоз из гумуса минеральных почв не производилось. По данным Тюрина и Кононовой (1934), основанным на определении общего количества редуцирующих сахаров в гидролизате, определении фурфурола и CO_2 при кипячении с 12% HCl, большая часть редуцирующих сахаров в гидролизате 1,0 н. серной кислотой представлена гексозами и отчасти, вероятно, пентозами, получающимися при гидролизе полиуронидов (табл. 19).

Однако эти данные, ввиду указанной выше неточности определения уроновых кислот, а также и общего количества гемицеллюлез, ввиду некоторого окисления сахаров при гидролизе, можно рассматривать только как приблизительные.

[1] Из неопубликованных материалов автора.

Таблица 19

Содержание редуцирующих веществ в почвах

Почва	Общее содержание гемицеллюлез в гидролизате		Пентозы из уроновых кислот, % к почве	Гексозаны	
	% к почве	% к гумусу		% к почве	% к гумусу
Подзолистая	0,77	15,9	0,23	0,54	11,2
Чернозем обыкновенный	1,08	10,4	0,35	0,73	7,05

Вопрос о природе гемицеллюлез гумуса и о форме связи их между собой, с другими группами соединений почвенного гумуса и с минеральной частью почвы пока еще не изучен. К характеристике их свойств можно отметить следующее. Гемицеллюлезы гумуса, кроме указанной выше способности к гидролизу разведенными минеральными кислотами при нагревании, обнаруживают способность частично переходить в раствор при кипячении их с водой, при обработке разведенными кислотами на холоду и в более значительном количестве — при действии слабых щелочей.

Применяя методику, предложенную Эрлихом для выделения пектиновых веществ, Стадников (1932а) получил результаты для сфагнового торфа болота «Электропередача», которые представлены в табл. 20.

Таблица 20

Содержание пектиновых веществ, % к весу торфа

Глубина образца торфа, *м*	Экстракт при комнатной температуре	Экстракт при 55°	Экстракт на кипящей водяной бане	Экстракт кипящей водой	Сумма всех экстрактов
0,5	0,69	0,77	6,02	7,41	14,89
1,0	—	1,50	6,50	4,70	12,70
1,5	—	—	5,95	7,16	13,11

Все экстракты, после выпаривания и высушивания, представляли собой хрупкие блестящие вещества черного цвета. Все они восстанавливали фелингову жидкость, а последние два экстракта давали положительную реакцию 1) на сахар с α-нафтолом и серной кислотой и 2) на альдегид-сахарные (уроновые) кислоты с нафторезорцином и соляной кислотой. Кроме того, экстракты содержали дубильные вещества, извлекавшиеся кожаным порошком. О содержании азота в экстрактах данных не приводится.

Так как пектиновые вещества не восстанавливают или почти не восстанавливают фелингову жидкость (Ehrlich, 1932), то полученные Стадниковым экстракты следует считать скорее продуктами гидролиза гемицеллюлез полисахаридов и полиуронидов с примесью гуминовых кислот, которые частично пептизируются и переходят в раствор при кипячении с водой.

При применении методики, предложенной Эрлихом для извлечения пектиновых веществ из растительных объектов, к минеральным почвам встречаются очень большие затруднения при фильтрации благодаря диспергированию глинистой фракции. Имеющиеся в литературе данные по определению растворимых веществ при непродолжительном нагревании

на водяной бане (1 час) указывают на незначительное их содержание (3—4% от общего содержания гумуса); в полученном экстракте иногда обнаруживается наличие редуцирующих сахаров и некоторое количество азотистых соединений.

По опытам, произведенным в нашей лаборатории (Наткиной), значительное увеличение растворимости и появление в экстракте сахара наблюдается после декальцинирования слабыми минеральными кислотами, что объясняется, по-видимому, с одной стороны, пептизацией гуминовой кислоты, а с другой — явлениями гидролиза гемицеллюлез и азотистых соединений под влиянием воды при кислой реакции (табл. 21).

Таблица 21

Количество извлекаемых из почвы органических веществ

Последовательность обработки	C	N	Сахар	C, % к общему C	N, % к общему N
	% к почве				
Горячая вода 4 раза	0,27	0,014	Нет	4,6	3,3
0,5 н. H_2SO_4	0,271	0,017	Следы	4,6	3,9
0,5 н. H_2SO_4 и промывка . .	0,337	0,029	»	5,7	6,7
Горячая вода 8 раз	0,665	0,062	0,39	11,2	14,4

При обработке почвы разведенными минеральными кислотами на холоду в большинстве случаев количество растворенных органических веществ очень незначительно (табл. 21). Однако в некоторых подзолистых почвах, как из горизонта A_1, так и особенно из гумус-иллювиального горизонта, разведенные минеральные кислоты переводят в раствор довольно значительное количество гумуса, обыкновенно вместе с заметными или большими количествами алюминия и отчасти железа. Полученные растворы обнаруживают очень небольшое количество редуцирующих сахаров и повышенную против углеводов степень окисленности, которая указывает на присутствие уроновых кислот. Непосредственное определение последних в гумус-иллювиальных горизонтах из подзола Карелии и из тундровой слабоподзолистой почвы, однако, показало, что уроновые кислоты составляют только 16—25% (по углероду) от общего количества растворимых в 1,0 н. H_2SO_4 органических соединений, что далеко не покрывает величину повышенной окисленности[1].

При осторожной нейтрализации кислой вытяжки происходит почти полное осаждение алюминия и уроновых кислот вместе с остальной массой органических веществ, а при дальнейшем слабом подщелочении снова наблюдается полное растворение. Это явление, отмеченное также для кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты из некоторых подзолистых почв (Кожин, 1931; Waksman, 1926), очень напоминает свойства апокреновой кислоты, описанные Берцелиусом. А высокая степень окисленности органических веществ в кислой вытяжке и всего гумуса в орштейновых горизонтах находится в приблизительном соответствии с эмпирической формулой апокреновой кислоты по Мульдеру. Эти факты представляют большой интерес, но требуют еще дальнейшего более тщательного изучения.

Если декальцинированную почву подвергнуть обработке слабым раствором щелочи, то в раствор, как известно, переходят гуминовая и гима-

[1] Определение степени окисленности производилось по нашему методу одновременного определения углерода по CO_2 и окисляемости титрованием хромовой смеси после определения. Описание метода дано в IV главе.

томелановая кислоты. После осаждения последних при прибавлении соляной или серной кислоты до сильнокислой реакции в фильтрате обнаруживаются в значительном количестве редуцирующие сахара, количество которых увеличивается после кипячения фильтрата, а остаток почвы после щелочной вытяжки показывает соответственно значительное уменьшение гемицеллюлез. В меньшей мере то же явление наблюдается и для гемицеллюлоз растительных остатков.

Это можно видеть из данных, полученных А. И. Наткиной и нами для черноземов, подзола и степной растительности[1] (табл. 22).

Таблица 22

Содержание гемицеллюлез в нивах почвах и растительности

Исходный материал	Общее содержание гемицеллюлез		Распределение гемицеллюлез, % к органическому веществу		
	% к исходному материалу	% к гумусу	в кислом растворе на холоду при декальцинировании	в фильтрате от гуминовой кислоты	в остатке от щелочной вытяжки
Подзолистая почва, горизонт А	1,71	16,0	6,3	6,9	2,0
Черноозем обыкновенный	1,08	10,2	—	7,4	4,1
То же, другой разрез	0,85	8,4	—	7,3	1,4
Степная растительность	20,62	—	3,8*	5,2	10,4

* Извлечено горячей водой, потом кислотой при декальцинировании.

Из этих данных можно сделать вывод, что гемицеллюлезы гумуса несравненно легче переходят в щелочной раствор при обработке 0,1 н. NaOH, чем гемицеллюлезы из растительных остатков, где для их извлечения применяется обычно многократное настаивание с 4% NaOH (Horn, 1930; O'Dwyer, 1923, 1926, 1928). При осаждении гуминовой кислоты из щелочных вытяжек из почв гемицеллюлезы почти не осаждаются, причем довольно значительная часть гемицеллюлез испытывает гидролиз до простых сахаров.

По Маркуссону (Marcusson, 1925, 1926) и Стадникову (1932а, б), значительная часть веществ кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты из щелочных вытяжек обнаруживает растворимость в спирте. Маркуссон считает этот спиртовой экстракт за «гумалевую» кислоту[2], которая показывает реакцию на глюкуроновую кислоту и является, по его мнению, составной частью оксицеллюлезы.

По предположению Стадникова, эта фракция, возможно, представляет одну из промежуточных стадий между лигнином и гуминовыми кислотами и, может быть, содержит продукты конденсации аминокислот с сахарами — тоже, как одну из стадий образования азотистых гуминовых веществ по гипотезе Мэйара.

При обсуждении взглядов о происхождении азотсодержащих гуминовых кислот мы видели, что весьма вероятной является реакция

[1] Щелочная вытяжка в этих опытах производилась 0,1 н. NaOH при комнатной температуре; вытяжка очищалась от взвешенных частиц высаливанием сернокислым натрием и фильтрованием через пористый тигель Нейбауэра.

[2] Название «гумалевая кислота» было введено Бретом и Поппом, выделившими ее в виде растворимой Са-соли при нагревании торфа с известковым молоком при t 180°.

присоединения аминокислот к гуминовой кислоте по месту карбонильных, гидроксильных и карбоксильных групп последней. Теоретически такая же реакция может иметь место и с гемицеллюлезами, причем, может быть, более вероятно, что в эту реакцию с аминокислотами (и более сложными, первичными продуктами распада белков) вступают не гемицеллюлезы, а частично или полно гидролизованные (под влиянием энзим) продукты их распада, т. е. сахара и уроновые кислоты, имеющие свободные альдегидные и карбоксильные группы. Возможность таких реакций конденсации сахаров и оксисоединений с аминокислотами вытекает из работ Мэйара (Maillard, 1912, 1913a, б, 1916, 1917) и Стадникова (1910). С этой точки зрения, группу «гемицеллюлез» гумуса можно рассматривать, по крайней мере отчасти, как начальные продукты конденсации углеводов и аминокислот, которые при дальнейших превращениях (путем окисления и замыкания циклов) могут привести к азотсодержащим гуминовым кислотам, согласно гипотезе Мэйара, поддерживаемой и Стадниковым (1932a). Находясь, однако, в начальных стадиях конденсации, эти продукты более растворимы (в кислотах) и могут легче подвергаться гидролизу и разложению микроорганизмами.

Высказанное предположение, конечно, нуждается в экспериментальной проверке; оно, понятно, не исключает возможности присутствия в гумусе гемицеллюлез в собственном смысле этого слова, особенно при наличии неразложившихся растительных остатков.

Целлюлеза

Применяя после гидролиза гемицеллюлез обработку 80% H_2SO_4 (Waksman a. Stevens, 1930) или реактивом Швейцера (Pichard, 1930, 1931), можно обнаружить присутствие в гумусе некоторого количества целлюлезы.

По сравнению с гемицеллюлезами содержание целлюлезы не только в минеральных почвах, но даже и в торфах, значительно меньше, что объясняется способностью целлюлезы растительных остатков к разложению, как в аэробных, так и в анаэробных условиях; синтез же настоящей целлюлезы микробами отсутствует.

Определение целлюлезы в торфах обнаруживает обыкновенно уменьшение содержания ее с глубиной. Однако это не является общим правилом, так как, по данным Стадникова, возможны случаи более значительного содержания целлюлезы в нижних слоях торфа по сравнению со средними. Примерное содержание целлюлезы в различных торфах видно из слодующих данных:

Авторы	20—100 *см*	100—200 *см*		
Фейлитцен и Толленс (Feilitzen a. Tollens, 1898)	15,2%	6,87%		
	0,5 *м*	1 *м*	1,5 *м*	2 *м*
Стадников (Стадников, 1932a) . . .	9,90%	5,61%	4,80%	7,41%

Содержание целлюлезы в почвах выражается величинами, обычно значительно меньшими 10% от общего количества гумуса. Заметные количества (около 10%) целлюлезы наблюдаются только в неразложившейся или полуразложившейся лесной подстилке и в самых верхних (дерновых) горизонтах почв, где много полуразложившихся растительных остатков.

В минеральных горизонтах содержание целлюлезы в гумусе выражается цифрами от 1 до 6—7%. По данным Н. П. Ремезова (1933), целлюлеза в большинстве почв отсутствует, что, однако, находится в противоречии с данными Вакcмана (Waksman, 1936; Waksman, Hutchings, 1935a),

несмотря на одинаковую методику. Относительно содержания в гумусе хитина — азотистого аналога целлюлозы, данных почти не имеется или они противоречивы (Höveler, 1892; Müller, 1887). Попытка Шмука определить его содержание в черноземе по глюкозамину дала отрицательные результаты (Шмук, 1924).

Азотистая часть гумуса в целом («протеины» гумуса)

Как показывают многочисленные наблюдения, на долю минеральных соединений, т. е. аммиака и нитратов, обыкновенно приходится ничтожная доля общего азота в почве; следовательно, основной запас связанного азота в почве находится в форме органических соединений гумуса. Общее содержание азота в гумусе в среднем равно около 5% с некоторыми отклонениями в ту и другую сторону, в зависимости от типа почвы и от культурного ее состояния; в одной и той же почве содержание азота несколько колеблется по отдельным горизонтам.

Сравнительно незначительная часть органического азота обнаруживает растворимость в воде, причем величина этой растворимости зависит не столько от химической природы азотистых соединений гумуса, сколько от состава обменных катионов, влияющих на степень дисперсности гумуса в целом. Наибольшая растворимость наблюдается у солонцов, т. е. у почв, содержащих обменный натрий, наименьшая — у черноземов, насыщенных главным образом кальцием; кислые почвы, характеризующиеся наличием обменного водорода, занимают промежуточное положение.

Точно так же очень незначительная часть азотистых соединений переходит в раствор при обработке почвы растворами нейтральных солей и разведенными кислотами на холоду (Тюрин и Кононова, 1935). Все это указывает на то, что азот гумуса находится в форме сложных нерастворимых соединений, более или менее прочно связанных со всей массой гумуса и обнаруживающих вместе со всем гумусом способность к переходу в коллоидально-растворимое состояние при наличии обменного натрия.

Более заметное разрушение этой связи наблюдается при гидролизе почвы разведенными кислотами при нагревании, например, с 2% HCl или 5% H_2SO_4 для гидролиза группы гемицеллюлез, так как при этом наблюдается переход довольно значительной части азота гумуса в раствор — от 30 до 50% от общего количества азота (Кононова, 1934; Тюрин, Кононова и Новоселова, 1934; Тюрин и Кононова, 1934; Waksman, Stevens, 1930). Еще более значительное количество азота извлекается при действии щелочных растворов, причем часть азота оказывается связанной с гуминовой кислотой, а часть (в ряде случаев более значительная) переходит в кислый фильтрат после осаждения последней. В том и другом случае в кислом растворе анализ обнаруживает наличие аминокислот, аммиака амидов, а во втором случае также и полипептидов (Hobson, Page, 1932), т. е. соединений, которые получаются при кислом гидролизе белков.

Отсюда можно сделать вывод о белковой природе азотистых соединений гумуса. Еще более, казалось бы, убедительные доводы в пользу этого вывода дают результаты полного гидролиза по методу, применяемому для исследования строения белков. При этом гидролизе около 70—80% всего азота переходит в кислый раствор, в котором анализ обнаруживает наличие аммиака (амидов), диаминокислот и моноаминокислот. Распределение этих форм, по данным Иодиди (Jodidi, 1909, 1911, 1913 а, б) и Шмука (1914, 1930), характеризуется следующими цифрами:

Амидный азот	20—25%
Моноаминокислоты . .	60—65%
Диаминокислоты . . .	12—15%

Из этих данных, равно как из данных других исследователей (Дубов, 1932; Kelley, Thompson, 1914; Morrow, Gortner, 1917; Potter, Snyder, 1915; Remezov, 1933, 1934), обнаруживших более значительные колебания в относительном содержании указанных групп, можно заключить, что при гидролизе азотистых соединений гумуса получаются те же продукты, что и при гидролизе белков, с той, однако, разницей, что при гидролизе гумуса получается более значительный процент амидного азота и, кроме того, процент негидролизуемой части гораздо выше, чем при гидролизе белков На основании этих данных большинство исследователей придерживается взгляда, что главная часть азота гумуса находится в форме белковых (протеиновых) веществ.

В то же время, однако, хорошо известно, что по ряду свойств протеины гумуса резко отличаются от растительных белков.

Попытки выделения протеинов гумуса, основанные на растворимости некоторых белков растительного происхождения в спирте и растворах солей, дали отрицательные результаты (Morrow, Gortner, 1917). Вальтерсу удалось установить наличие в гумусе первых продуктов распада белков, именно, протеоз и пептонов, растворимых в воде, но количество этих соединений было очень незначительным (Walters, 1915, 1917) и, следовательно, могло быть обязанным присутствию неразложившихся органических остатков. Латроп (Lathrop, 1916, 1917) на основании своих исследований над разложением сухой крови в почве пришел к заключению, что вновь образующийся в почве белок отличается более значительной устойчивостью к разложению, причем это относится даже и к наиболее легко разлагающейся части амидного азота. Значительная устойчивость азотистых соединений гумуса к разложению микроорганизмами, по сравнению с растительными и животными белками, достаточно хорошо известна и подтверждена целым рядом исследований. По опытам Бойсен-Иенсена, Гобсона и Пэджа (Hobson, Page, 1932), на протеины гумуса не действуют протеолитические энзимы.

Для объяснения этих особенностей, находящихся в противоречии со взглядом о белковой природе азотистых соединений гумуса, предполагают, что протеины гумуса находятся в известной физико-химической или химической связи с другими соединениями гумуса (с дубильными веществами, лигнином, гуминовыми веществами) или вместе с последними — с глинистой фракцией почвы (Hobson, Page, 1932)

Другое объяснение состоит в предположении, что белок гумуса находится в более окисленной форме, чем типичные белки растительного и животного происхождения, и приближается по составу и свойствам к меланинам (Шмук, 1924).

Оба эти объяснения имеют более непосредственное отношение к азоту гуминовых веществ и они были рассмотрены нами выше при характеристике азотистой части гуминовой кислоты. Как уже было сказано там, происхождение азотсодержащих гуминовых веществ возможно и без непосредственного участия белковых веществ или только при частичном их участии.

Но гуминовые вещества составляют только часть гумуса, и количество связанного с ними азота далеко не покрывает всего содержания азота в гумусе. Отсюда возникает вопрос о форме азотистых соединений в остальной части гумуса, переходящей в кислый фильтрат после осаждения гуминовой кислоты из щелочных вытяжек, или части, гидролизуемой вместе с гемицеллюлезами. С точки зрения белковой природы почвенного азота необходимо, очевидно, допустить для значительной части протеинов гумуса наличие менее прочной связи с гуминовыми веществами, легко разрушаемой даже при действии слабых щелочей и последующего подкисления на холоду. При этом, однако, как показывают исследования Гобсона и Пэджа (Hobson, Page, 1932), в растворе наблюдаются не белки, а поли-

пептиды, амиды и амидокислоты, следовательно, надо допустить, что происходит распад белков. При такой неустойчивости к гидролизу этой части протеинов, непрочно связанных с гуминовым комплексом, довольно трудно понять их устойчивость к разложению и их накопление в значительных количествах.

Выше, при обсуждении вопроса о природе гемицеллюлез, мы высказали предположение, что не исключена возможность реакций аминокислот или полипептидов с гемицеллюлезами или, скорее, с продуктами их распада — сахарами и уроновыми кислотами по типу реакций, предполагаемых Мэйаром. С точки зрения этого предположения, негуминовую часть азотистых соединений гумуса можно, по крайней мере отчасти, рассматривать как комплекс специфических веществ, находящихся как бы на пути превращения в азотсодержащие гуминовые вещества (или, наоборот, на пути распада последних).

Это предположение, в связи с высказанными ранее соображениями о природе азотистой части гуминовых веществ, ставит под сомнение взгляд о белковом характере азотистых соединений гумуса в целом. Это, конечно, не исключает возможности присутствия некоторого количества белков, находящихся в неразложившихся остатках растительного, животного и микробного происхождения и частью, может быть, связанных с гуминовыми веществами.

Это же предположение, как уже было видно выше, ставит по-новому и вопрос о природе гемицеллюлез гумуса, намечая известную общность в процессах образования гуминовых веществ и негуминовой части гумуса. Но, как уже мы отмечали, это предположение нуждается в экспериментальном подтверждении и высказывается нами только в порядке постановки вопроса.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ГУМУСА

Подводя общий итог изложенному, можно прийти к заключению, что вопрос о химической природе гумуса, послуживший предметом многочисленных исследований на протяжении более чем столетия, остается еще во многих отношениях не разрешенным, и во взглядах по этому вопросу до сих пор существуют крупные расхождения.

Наиболее существенное расхождение, имеющее принципиальное значение для всей проблемы химической природы гумуса, касается общего вопроса, является ли гумус сложным комплексом различных соединений, известных из химии растительных и животных веществ, или же в составе его присутствуют и характерные для него специфические соединения, отсутствующие в списке веществ растительного и животного происхождения.

В сделанном выше обзоре мы попытались показать, что вторая точка зрения, ведущая свое начало от Шпренгеля, Берцелиуса и Мульдера, не потеряла своего значения и в настоящее время, несмотря на сильные удары со стороны ряда представителей первого взгляда, наиболее ярким выразителем которого в настоящее время является Ваксман.

По поводу взгляда Ваксмана, в основе которого лежит представление, что гумус следует рассматривать как результат воздействия микроорганизмов на растительные и животные остатки, можно, однако, заметить, что как поступающие в почву мертвые остатки, так и вся масса гумуса в целом только частью охвачена жизнью в полном смысле этого слова, т. е. находится в форме живых клеток, в которых, как и в высших растениях, разнообразные химические реакции являются строго координированными деятельностью живой плазмы. Значительная масса мертвых остатков растений, животных и микроорганизмов находится вне живых клеток, и происходящие в этой массе реакции превращения под влиянием

воды и воздуха, минеральных катализаторов и энзим не регулируются живой плазмой и поэтому могут привести к образованию соединений, отсутствующих в живой природе. Не затрудняя перечислением возможных при этих условиях реакций, о которых уже говорилось раньше, можно отметить только, что при известном разнообразии они имеют все же одно общее направление, характеризующееся накоплением соединений, обладающих устойчивостью при данных термодинамических условиях на земной поверхности. Эта устойчивость объясняется уплотненной циклической структурой, которую мы имеем в гуминовых веществах и которая при других условиях получает свое завершение в углях и графите (Орлов, 1934). С этой точки зрения, понятно, почему разнообразные исходные соединения могут приводить к образованию гуминовых веществ, обладающих одним типом строения основного ядра и характеризующихся целым рядом общих и специфических свойств.

Никакой непонятной «таинственности», о которой говорит Ваксман, в этом явлении нет; наоборот, совершенно ясно, что из разнообразных реакций превращения органического вещества вне живых клеток приобретают значение только те реакции, которые приводят к образованию относительно устойчивых соединений, а такими соединениями являются гуминовые вещества (Орлов, 1934).

Указанный вывод находится в полном согласии с фактом, что значительному накоплению гумуса (например, в черноземах и торфах) соответствует и высокое содержание в нем гуминовых веществ.

Усилиями ряда исследователей общие черты химического строения обширного класса гуминовых веществ уже выяснены, и в настоящее время нет достаточных оснований считать эти вещества за комплекс лигнина с протеинами, как это предлагает Ваксман, хотя генетически гуминовые вещества, особенно в почвенном гумусе, несомненно, связаны с лигнином и протеинами, так же как и с углеводами, дубильными веществами и т. д.

Менее ясен вопрос о природе негуминовой части гумуса. Не подлежит сомнению, что известный процент этой части представлен неизмененными веществами растительного, животного и микробного происхождения (лигнин, деллюлоза, гемицеллюлозы, протеины и т. д.) и промежуточными продуктами их распада. Однако вопрос о состоянии, в котором эти вещества находятся, пока совершенно неясен, за исключением, конечно, соединений, находящихся в морфологически сохранившихся неразложенных растительных и животных остатках.

Не исключена возможность, что известная доля этой части гумуса также представляет комплекс специфических соединений, возникающих путем внеклеточных химических реакций конденсации углеводов и уроновых кислот с промежуточными продуктами распада белков. Эти соединения, вероятно, связаны постепенными переходами с гуминовыми веществами. Кроме того, здесь же можно предполагать присутствие и промежуточных продуктов распада последних, в специфичности которых едва ли можно сомневаться.

Эти соображения заставляют думать, что прежние взгляды Берцелиуса и Мульдера о наличии апокреновой и креновой кислот, или фульвокислот по Одену, как специфических для гумуса веществ, может быть, в известной мере не лишены основания, и в настоящее время едва ли мы имеем право предавать эти взгляды полному забвению.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в составе гумуса наряду с соединениями, известными из химии растительных и животных веществ, присутствуют и специфические соединения, возникающие из первых в результате особой категории процессов, которые характерны для гумуса и не характерны для живой природы.

На основании сделанного обзора главнейших групп соединений, выделение или определение которых позволяет сделать современная методика

исследования, химический состав гумуса в целом можно представить следующей схемой:

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГУМУСА

I. Гуминовые вещества	*II Негуминовые вещества*
1. Не растворимые в щелочах («гумины»):	1 Лигнин
а) не растворимые в щелочи гуминовые кислоты (и гумины?),	2 Целлюлоза
б) гумолигнины («ульмин» Мульдера);	
в) уголь (случайного происхождения)	3 «Гемицеллюлозы» и 4 «Протеины» — или, может быть, комплекс специфических продуктов конденсации углеводов и уроновых кислот с аминокислотами и полипептидами
2. Растворимые в щелочах.	
а) гуминовые кислоты;	
б) «гиматомелановая» кислота и дегидрогуминовые кислоты Фукса	5. Низкомолекулярные продукты распада (органические кислоты, аминокислоты и т п)

III Битумы (жиры, воска, смолы, жирные кислоты и т. п)

Все перечисленные группы, будучи генетически связаны между собой, не резко отграничены друг от друга и в общей, часто гомогенной массе гумуса, вероятно, дают более сложные комплексы вследствие явлений адсорбции и ассоциирования. Эти комплексы, кроме того, могут быть более или менее тесно связаны с минеральной частью почв — с основаниями и глинистой фракцией. Вся эта сложная система динамична по своей природе и в ней непрерывно происходят изменения, обусловленные поступлением свежих органических остатков, процессами гумификации, микробного синтеза и разложения, причем относительный масштаб этих изменений, очевидно, находится в обратном соотношении с величиной общего запаса гумуса в почве.

ГЛАВА IV

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ГУМУСА

При изучении вопросов, связанных с органической частью почв, приходится иметь дело с различными задачами, требующими применения тех или иных методов анализа и исследования. В соответствии с этими задачами применяемые методы могут быть разделены на следующие четыре группы

1. Методы определения общего содержания гумуса (или органической части почвы в целом)
2. Методы определения отдельных элементов, входящих в состав гумуса
3. Методы анализа, применяемые для качественной характеристики состава гумуса
4. Методы исследования отдельных составных частей гумуса.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ГУМУСА В ПОЧВАХ

Точных и универсальных методов определения общего количества гумуса в почвах до сих пор не имеется. Существующие методы являются только приблизительными и могут быть подразделены на прямые и косвенные.

Прямые методы

К прямым методам определения общего количества гумуса в почвах относятся а) метод определения потери от прокаливания и б) метод окисления гумуса перекисью водорода.

Определение органического вещества почв по потере от прокаливания

Этот наиболее простой метод, состоящий в удалении органического вещества осторожным прокаливанием при доступе воздуха и в определении количества гумуса по потере от прокаливания (в пересчете на навеску, высушенную при 105°), может дать достаточно точные результаты только для объектов с незначительным содержанием минеральной части или при отсутствии в последней водных силикатов, т. е. для бедных золой торфов, слабо минерализованных лесных подстилок и для песчаных почв на кварцевых песках. Для более распространенных почв на глинистых и суглинистых породах, при относительно небольшом содержании гумуса, определение последнего по потере от прокаливания уже невозможно ввиду того, что при прокаливании происходит потеря химически связанной воды водных силикатов, величина которой может быть настолько значительна

(2—6, даже до 8%), что получаемые таким путем количества органического вещества сильно преувеличены.

В последнее время Боюкос (Bouyoucos, 1932, 1933) предложил специальный метод для определения химически связанной воды в почвах путем удаления последней нагреванием навески почвы в трубке без доступа воздуха. Если бы этот метод оправдался, то, определив потерю от прокаливания и отдельно содержание химически связанной воды, можно было бы вычислить содержание органического вещества по разности. Однако метод Боюкоса не может быть точным в присутствии органического вещества, которое при нагревании до 300° неизбежно должно терять элементы воды.

Видоизменение метода определения органического вещества в почвах по потере от прокаливания, предложенное Ратером

Для устранения ошибки от наличия химически связанной воды (а также и карбонатов) Ратером был предложен метод предварительной обработки почвы смесью разведенных соляной и фтористо-водородной кислот для удаления водных силикатов (и карбонатов). Метод состоит в следующем.

Модификация А. Навеска в 1 *г* помещается в платиновую чашку и обливается 50 *см*^{3} воды; чашка нагревается на водяной бане 5 мин.; дав отстояться 2—3 мин., декантируют жидкость на тигель Гуча с тонким слоем асбеста (промытого кислотой и прокаленного). Операция повторяется. Полученная водная вытяжка переносится в стакан и сгущается до небольшого объема. К остатку почвы в платиновой чашке прибавляют смесь 10 *см*^{3} 2,5% HCl, 10 *см*^{3} 2,5% HF и 30 *см*^{3} воды, нагревают чашку на водяной бане 5 мин., дают отстояться 2—3 мин. и декантируют жидкость на тот же тигель Гуча. Повторяют операцию, после чего переносят содержимое тигля вместе с асбестом в платиновую чашку, употребляя на это 30 *см*^{3} воды, затем в чашку прибавляют 10 *см*^{3} 2,5% HCl и 10 *см*^{3} 2,5% HF, нагревают 5 мин., дают отстояться 2—3 мин. и декантируют на тигель Гуча (с новой асбестовой набивкой). Повторив операцию обработки смесью HCl и HF еще 3 раза (всего 6 раз), переносят содержимое тигля в платиновую чашку, куда прибавляют и концентрированную водную вытяжку. Выпаривают, сушат до постоянного веса при 105°, прокаливают и снова взвешивают. Потеря в весе дает органическое вещество.

Модификация Б (упрощенная). Эта модификация отличается от описанной тем, что предварительная обработка водой исключается. Для почв с большим содержанием органического вещества, растворимого в кислотах, автор рекомендует предварительную экстракцию 2%-ным углекислым аммонием (двукратную, как и водой). Экстракт выпаривается досуха, после чего растворяется и прибавляется к основной части навески, обработанной HCl и HF.

По данным автора, расхождения с косвенным методом определения гумуса по углероду (принимая содержание последнего в 58%) колебались от 0,0 до 0,37%; последняя цифра относится к почве с 8,10% гумуса.

Рид и Риджел (Read, Ridgell, 1922), испытавшие метод Ратера на ряде почв, получили, по их мнению, удовлетворительные результаты, хотя для многих почв очень низкое содержание углерода в гумусе вызывает большие сомнения. По данным Александера и Байерса (Alexander, Byers, 1932), метод Ратера дает более высокие результаты, чем метод определения гумуса по углероду и метод окисления перекисью водорода; по их мнению, метод Ратера мог бы рассчитывать на применение в качестве точного метода определения органического вещества, но он требует много времени и не пригоден для массовых анализов.

Источником ошибок при применении этого метода, по нашему мнению, является, во-первых, неизбежная потеря органического вещества при обработке почвы соляной и фтористо-водородной кислотами, а во-вторых, неполное разложение водных силикатов. Влияние этих ошибок противоположно и может в известных случаях взаимно компенсироваться, но в некоторых случаях, по-видимому, вторая ошибка может быть значительней, чем можно объяснить низкие цифры содержания углерода, полученные Ридом и Риджелом. Метод, однако, несомненно, заслуживает внимания при специальных исследованиях.

Метод окисления органического вещества почвы перекисью водорода по Робинсону (Robinson, 1927)

Метод состоит в окислении гумуса 15—16% перекисью водорода при нагревании; при этом значительная часть органического вещества почвы разрушается до конца, часть же переходит в растворимые органические соединения и аммонийные соли, которые могут быть удалены промыванием остатка. Описание этого метода можно найти в книге Гедройца «Химический анализ почв» (1932).

Исследования самого автора метода показывают, что окисление органического вещества перекисью водорода в разнообразных почвах оказывается неполным; определение органического углерода в остатке от обработки всегда обнаруживает некоторое содержание неокислившегося органического вещества. Следовательно, метод дает преуменьшенное представление о содержании гумуса и для большей точности требует определения углерода в остатке; однако в этом случае остается неизвестным коэффициент для перевода углерода остатка на органическое вещество.

Косвенные методы

Косвенные методы определения гумуса основаны на определении органического углерода, азота или окисляемости; результаты этих определений используются для вычисления содержания гумуса путем применения определенных коэффициентов.

Определение содержания гумуса по органическому углероду

Производится путем умножения процентного содержания углерода на коэффициент 1,724 (или веса CO_2, полученной при сожжении, на коэффициент 0,471). Указанный коэффициент был предложен Вольфом (Вольф, 1878; Wolff, 1864) и затем принят Ван-Беммеленом и Густавсоном (Густавсон, 1886, 1889) на основании данных Шпренгеля и ряда последующих авторов, установивших, что содержание углерода в гуминовой кислоте равно в среднем 58%; такое же содержание углерода принимается и для всего гумуса в целом. Это допущение, однако, вызвало и вызывает много сомнений ввиду сложности состава гумуса и неоднородности его в различных почвах. По некоторым данным, например Рида и Риджела (Read, Ridgell, 1922), содержание углерода в поверхностных горизонтах колеблется от 30,2 до 56,27%, составляя в среднем 49,26%.

Если исключить из общего числа 37 образцов, исследованных названными авторами, четыре почвы из Западной Виргинии с наиболее низким содержанием С, то средний процент С в гумусе остальных почв равен 51,93%.

Для подпочвенных горизонтов Рид и Риджел нашли еще более низкое содержание С в гумусе, в среднем 39,16%, причем колебания были от 13,33 (?) до 56,55%. Однако как единичная цифра в 13,33%, так и ряд

цифр около 20—25%, полученных автором, просто невероятны и свидетельствуют скорее о ненадежности метода Ратера для определения гумуса по потере от прокаливания после обработки HCl и HF в образцах с низким содержанием гумуса и высоким содержанием глины.

На основании своих данных Рид и Риджел считают, что если определять гумус по углероду, то более правильным будет исходить из содержания последнего в гумусе в 50—52%, т. е. коэффициент должен быть 2,0 или 1,9.

В последнее время Ваксман считает все же более правильным прежний коэффициент 1,724, исходя из расчета, сделанного на основании средних данных по изучению состава гумуса (Waksman, 1936).

Располагая данными по изучению состава гумуса в некоторых почвах (Тюрин и Пономарева, 1937) и исходя из вероятных соображений о процентном содержании углерода в отдельных фракциях, мы нашли, что коэффициент вычисления гумуса по углероду колеблется в пределах от 1,88 (у подзолов) до 1,73 (у черноземов). Следовательно, вычисление содержания гумуса на основании одного и того же коэффициента является условным приемом, дающим приблизительные и, по-видимому, для большинства почв несколько преуменьшенные результаты. Задача дальнейших работ — попытаться уточнить этот коэффициент применительно к разным типам почв и к разным формам гумуса.

Определение содержания гумуса по азоту

Основываясь на наблюдаемом для большинства почв постоянстве соотношения между углеродом и азотом, равном 10 : 1, Фрапс (Fraps, 1922) предложил вычислять содержание гумуса на основании определения общего азота, умножая процент последнего на 20. Одновременно Рид и Риджел (Read a. Ridgell, 1922) на основании своих данных пришли к выводу, что вычисление гумуса по азоту, исходя из среднего содержания последнего в гумусе в 6,24%, т. е. умножением азота на 16, дает более удовлетворительные результаты, чем вычисление по среднему содержанию углерода (49,26%), так как полученные таким путем величины дают меньшие отклонения от истинного содержания гумуса.

Доводы названных авторов, однако, не убедительны; многочисленные данные других авторов обнаруживают очень значительные колебания в соотношении между углеродом и азотом, равно как и в содержании азота в гумусе (Винокуров, 1934; Ремезов, 1933); это уже ясно из того, что коэффициенты, предложенные Фрапсом, с одной стороны, и Ридом и Риджелом — с другой, оказались различными. Поэтому при незначительном проценте азота в гумусе и, следовательно, большом коэффициенте, ошибки в вычислении гумуса по азоту могут быть очень значительными. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что метод определения содержания гумуса по азоту не только не имеет преимуществ перед методом определения по углероду, но и несравненно менее точен и может иметь только ограниченное применение.

Определение содержания гумуса по окисляемости

Идея этого метода принадлежит В. П. Ищерекову и заключается в предположении, что водород и кислород гумуса находятся в соотношении, близком $H_2 : O$; поэтому, при окислении гумуса каким-либо окислителем, кислород последнего расходуется только на окисление углерода (Ищереков, 1904).

Таким образом, сущность метода заключается в косвенном определении углерода, по которому уже вычисляется содержание гумуса на основании тех же допущений, что и при определении углерода по CO_2.

Метод еще более условен, так как имеющиеся к настоящему времени данные показывают, что соотношение между водородом и кислородом в гумусе различных почв может заметно отклоняться от соотношения $H_2 : O$ в обе стороны (Тюрин, 1936б; Tiurin, 1935a, б); поэтому результаты определения гумуса по окисляемости, даже при полном окислении, могут отличаться от данных определения по углероду на основании учета CO_2, выделяющейся при сожжении. Кроме того, точность самого определения окисляемости зависит от состава окислителя и условий опыта, о чем будет сказано ниже.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Методы определения органического углерода

Углерод является преобладающим элементом органического вещества почвы, составляя в среднем не менее 50% от общего количества последнего. Поэтому определение органического углерода представляет важнейшую задачу при изучении органического вещества почвы, тем более, что на этом определении чаще всего основывается и определение всего запаса гумуса, равно как и содержание в последнем отдельных групп соединений.

Существующие методы определения органического углерода могут быть разделены на две группы:

1. Методы, основанные на определении CO_2, выделяющейся при сожжении органического вещества почвы.

2. Приблизительные методы, основанные на учете кислорода, необходимого для окисления органического вещества, или иначе — на расходе окислителя (методы определения окисляемости гумуса).

Как те, так и другие методы, при соответствующих изменениях, могут применяться: а) для определения общего содержания органического углерода в почвах и б) для определения органического углерода в отдельных фракциях гумуса, выделяемых при изучении его состава, как, напр., в водных вытяжках, кислых гидролизатах, щелочных вытяжках, экстрактах органическими растворителями и т. д.

Методы сожжения, основанные на учете выделяющейся CO_2

По способу сожжения эти методы делятся на: а) методы сухого сожжения в токе воздуха или кислорода при высокой температуре и б) методы мокрого сожжения, в которых окисление углерода до CO_2 производится с помощью сильных окислителей, например CrO_3, $KMnO_4$ и др.

Методы сухого сожжения Методы сухого сожжения, применяемые при определении органического углерода в почвах, представляют в основном видоизменения известных в органической химии методов элементарного анализа по Либиху или Деннштедту.

Методы сухого сожжения имеют несомненное преимущество перед другими методами определения органического углерода в том, что дают при правильном их применении полное окисление углерода до CO_2, независимо от рода органических соединений. Но наряду с этим достоинством, необходимым для точного стандартного метода, методы сухого сожжения имеют и слабые стороны, наиболее ощутимые при работе с карбонатными почвами, так как при сожжении гумуса происходит частичное или полное разложение карбонатов кальция и магния, в результате чего, кроме CO_2 от окисления органического углерода, выделяется некоторое количество CO_2 карбонатов. Для устранения возможной ошибки от разложения карбонатов предложено несколько приемов.

1. Производить сожжение при температуре не выше темно-красного каления, чтобы избежать разложения углекислого кальция (Густавсон, 1886, 1889). Этот прием, однако, не устраняет ошибки от разложения углекислого магния, а во-вторых, при такой температуре сожжения часть CO_2, образующейся при окислении органического углерода, может остаться в почве в виде углекислой соли с кальцием, находившимся в почве в форме гумата (Демьянов, Виноградов и Егоров, 1907).

2. Производить определение углекислоты карбонатов в первоначальной почве и в навеске после сожжения и по разности этих определений внести поправку в полученное при сожжении количество CO_2 (Гедройц, 1932). Этот прием, будучи теоретически совершенно правильным, практически слишком громоздок, так как требует трех определений, из которых определение CO_2 в навеске после сожжения едва ли может рассчитывать на большую степень точности.

3. Применять предварительное разложение карбонатов путем обработки фосфорной или сернистой кислотой в гофмейстеровских чашках; этот прием мало удобен по своей кропотливости и связан с опасностью некоторой потери вещества как механически, при измельчении и переносе, так и вследствие возможности некоторого разложения гумуса при обработке кислотой.

4. Производить сожжение при высокой температуре (до 1000°) для полного разложения карбонатов кальция (и магния) с внесением поправки на углекислоту карбонатов в первоначальной почве. Этот прием наиболее надежный, но требует кварцевых трубок для сожжения и точности определения CO_2 карбонатов.

5. Сходен по принципу с предыдущим прием Товборг-Енсена (Tovborg-Jensen, 1931), по которому сожжение производится в навеске, смешанной с серой. При окислении последней образуется сернистая кислота, полностью разлагающая карбонаты.

Другим источником ошибок при определении органического углерода методом сухого сожжения является наличие хлоридов, так как при сожжении происходит их разложение, сопровождающееся переносом хлора в поглотительные трубки. Для устранения этой ошибки необходимо введение в трубку для сожжения веществ, поглощающих хлор, например $PbCrO_4$, PbO, серебряной сетки, или введение в аппарат, между трубкой для сожжения и калиаппаратом с серной кислотой, трубки с цинковыми опилками или калиаппарата с насыщенным раствором сернокислого серебра в 5% H_2SO_4. При отсутствии этих видоизменений необходимо предварительное удаление хлоридов промыванием (Crowther, 1935) [1].

В настоящее время существует несколько модификаций метода сухого сожжения, отличающихся друг от друга главным образом по составу окисляющих веществ, вводимых в трубку для сожжения в целях достижения быстроты и полноты окисления, а также по способу учета CO_2, которая определяется либо весовым путем, либо титрованием. Более употребителен, однако, весовой способ учета CO_2.

При правильном применении все современные модификации дают почти тождественные результаты, как показало сравнительное испытание, произведенное Комитетом по органическому углероду Международного общества почвоведов к III конгрессу (Crowther, 1935). На описании хода анализа мы не останавливаемся, считая его достаточно известным из руководств по химическому анализу почв.

Методы мокрого сожжения. Хромовый метод. Хромовый метод определения органического углерода был предложен впервые в 1848 г. Роджерсом. В 1866 г. Кноп (Knop, 1871) применил этот метод к определению

[1] Лучше раствором гипса для уменьшения потерь гумуса вследствие его растворимости

гумуса в почве (по углероду); отсюда хромовый метод получил у нас название метода Кнопа.

В многочисленных работах, посвященных хромовому методу, было предложено много видоизменений этого метода, различающихся по составу окислителя, концентрации серной кислоты и окислительной смеси, способу и температуре нагревания, способу учета углекислоты, предварительной обработке навески для разрушения карбонатов и т. д. (Тюрин, 1936б). В зависимости от особенностей метода в указанных отношениях результаты определений могут быть различными и в ряде случаев оказываются пониженными по сравнению с методом сухого сожжения.

Как показали исследования Эмса и Гейтера (Ames, Gaither, 1914), Уайта и Хольбена (White, Holben, 1925) и наши (Тюрин, 1936б), главной причиной неполноты окисления при хромовом методе и, следовательно, пониженных результатов является недостаточно высокая температура нагревания окислительной смеси. Особенно это следует сказать в отношении способа нагревания на водяной бане, т. е. при температуре около 90°: в этом случае, как показали данные Коцмана (Kotzmann, 1929), полнота окисления не превышает 90% даже в том случае, если в аппарат после холодильника введена трубка с окисью меди. Более полное окисление дает нагревание до температуры кипения окислительной смеси. Однако и в этом случае полнота окисления зависит от температуры кипения, обусловливаемой концентрацией серной кислоты в окислительной смеси. Наши исследования показали, что для полноты окисления необходимо соотношение между серной кислотой и водой (включая водный раствор хромовой кислоты) не ниже 3:2 (по объему) [1]. При этой концентрации и кипячении в течение 15 мин. полнота окисления достигает 98% по сравнению с методом сухого сожжения. Прибавка в качестве катализатора 1 *г* сернокислого серебра позволяет при той же концентрации получить полное совпадение с методом сухого сожжения (Тюрин, 1936; Tiurin, 1935a, б).

Рекомендуемая в некоторых руководствах (Гедройц, 1932) концентрация серной кислоты, соответствующая 1 объему H_2SO_4 на 1 объем воды (+ раствор CrO_3), дает неполное окисление (в среднем около 94%); увеличение продолжительности кипячения до 30 мин. и прибавка катализатора в виде 1 *г* Ag_2SO_4 увеличивают полноту окисления до 98% (Тюрин, 1936б).

Основываясь на этом, мы дадим описание хромового метода мокрого сожжения в том виде, в каком он испытан нами.

Описание прибора (см. рис. 2). Прибор для определения углерода по методу мокрого сожжения состоит из длинногорлой (кьельдалевской) колбы А емкостью 200—250 *см*^{3}, которая присоединяется к вертикальному шариковому холодильнику *В*. В верхнее отверстие холодильника вставлена с помощью каучуковой трубки делительная воронка *С* с краном и длинным хвостом, проходящим через весь холодильник почти до дна колбы *А* (не доходя 1 *см* до последнего). Верхнее отверстие воронки закрывается пробкой, через которую проходит конец дважды изогнутой под прямым углом стеклянной трубки, соединяющей прибор с батареей для очищения воздуха от CO_2; батарея состоит из промывалки Дрекселя *1* с крепким раствором (1:1) КОН и двух турм *2*, *3* с натронной известью, прикрытой слоем ваты. Холодильник в верхней части имеет боковую трубку, соединяющуюся с двумя калиаппаратами *5*, *6*, первый из которых наполнен насыщенным раствором сернокислого серебра в 5% серной кислоте для поглощения хлора, а второй — крепкой серной кислотой, уд. веса 1,84, для поглощения паров воды. В случае почв с большим содержанием хлоридов перед первым калиаппаратом вводится еще промы-

[1] Или больше, в сторону увеличения серной кислоты (White, Holben, 1925).

валка Дрекселя *4* с тем же раствором сернокислого серебра За вторым калиаппаратом с серной кислотой во время сожжения помещаются две U-образные трубочки *7*, *8*, наполненные на $^3/_4$ зернистой натронной известью и на $^1/_4$ — прокаленным хлористым кальцием. Вторая поглотительная трубочка соединена с предохранительной трубкой *9*, наполненной хлористым кальцием и натронной известью. Предохранительная трубочка соединяется с объемистой колбой Бунзена *D*, к которой до и после сожжения присоединяется аспиратор или водоструйный насос.

Ход анализа. Определение органического углерода в почвах, не содержащих карбонатов. Навеска почвы, от 1 до 5 *г* для минеральных почв (и 0,1—0,2 *г* для торфов и подстилок),

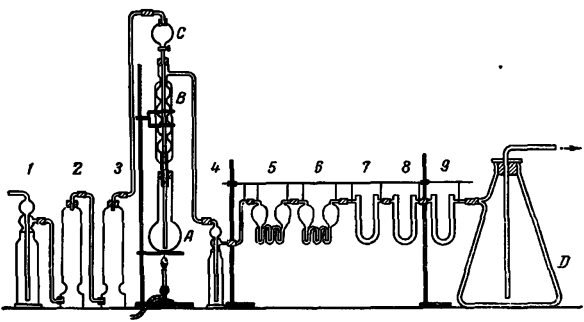


Рис 2. Аппаратура для определения углерода по методу мокрого сожжения

вводится в колбу для сожжения *A* и к ней прибавляется охлажденная смесь — 30 *см*^{3} H_2SO_4 (уд. веса 1.84) и 15 *см*^{3} воды. После прибавления серной кислоты содержимое колбы осторожно взбалтывается от руки, колба присоединяется к холодильнику и через прибор, из которого исключены поглотительные трубочки, протягивается ток воздуха в течение 30 мин. при скорости прохождения тока 2—3 пузырька в секунду.

Затем к прибору присоединяются поглотительные трубки, аспиратор разъединяется, так что наружный конец предохранительной трубочки *9* остается открытым, и в колбу *A* через делительную воронку приливается 5 *см*^{3} насыщенного раствора хромовой кислоты. При применении катализатора в виде 1 *г* Ag_2SO_4 последний всыпается в колбу перед прибавлением хромовой кислоты, для чего колба на короткий момент разъединяется от холодильника. После прибавления хромовой кислоты кран делительной воронки закрывается, а колба постепенно нагревается до кипения окислительной смеси. Нагревание до момента кипения занимает около 15 мин.; столько же, т. е. 15 мин., продолжается и кипячение [1]. По истечении указанного срока наружный конец предохранительной трубки соединяется через бунзеновскую колбу с аспиратором или насосом, кран делительной воронки открывается, горелка под колбой тушится, и через прибор протягивается ток воздуха в течение 45 минут. Затем поглотительные трубки снимаются, охлаждаются около весов в течение 15 мин.

[1] Более продолжительное кипячение, например до 30 мин., не увеличивает полноты окисления.

и взвешиваются для определения количества выделившейся при сожжении CO_2.

Определение органического углерода в карбонатных почвах. Некоторые авторы рекомендуют и для метода мокрого сожжения предварительное разрушение карбонатов фосфорной (Сабанин, 1903) или сернистой кислотой (Crowther, 1935). Однако этим обесценивается преимущество хромового метода мокрого сожжения перед методом сухого сожжения в отношении быстроты и простоты определения.

По нашим исследованиям, вполне удовлетворительные результаты дает разрушение карбонатов серной кислотой непосредственно перед сожжением. При небольшом содержании карбонатов полное их разложение достигается старым приемом, предложенным Вольфом (Вольф, 1878; Wolff, 1864), а именно: в колбу с взятой навеской почвы прибавляется 15 *см*^{3} воды и постепенно — 30 *см*^{3} крепкой серной кислоты, причем содержимое колбы осторожно взбалтывается. При прибавлении серной кислоты происходит сильное разогревание смеси и разложение карбонатов. При значительном содержании карбонатов полного разложения их указанным приемом не достигается; в этом случае вполне удовлетворительным оказался следующий прием. В колбу со взятой навеской понемногу приливается 25 *см*^{3} 40% H_2SO_4; после взбалтывания содержимого и выделения значительной части CO_2 карбонатов для полного разложения последних колба нагревается (отдельно от аппарата) до кипения содержимого и кипятится в течение 5 мин.[1] После разложения карбонатов колба присоединяется к холодильнику аппарата и через прибор протягивается ток воздуха в течение 30—45 мин. Затем к прибору присоединяются поглотительные трубки и в колбу *А* приливается по очереди 45 *см*^{3} крепкой серной кислоты и 5 *см*^{3} насыщенного раствора хромовой кислоты. (При применении сернокислого серебра всыпание его производят перед приливанием H_2SO_4 и хромовой кислоты.) Дальнейшие операции сожжения одинаковы с описанными выше для бескарбонатных почв[2].

Перманганатный метод мокрого сожжения был предложен О. А. Коллинсом (1924) и видоизменен Б. Г. Запрометовым (1927). Сравнительных испытаний этого метода другими авторами не производилось. По своему принципу и по технике работы каких-либо преимуществ перед хромовым методом этот метод не имеет.

Сернокислый метод Робинсона, Мак-Лина и Вильямса (Robinson, McLean, Williams, 1929) Метод состоит в окислении органического углерода серной кислотой (по Кьельдалю), причем углерод выделяется в виде CO_2, а серная кислота восстанавливается до SO_2, количество которого в 2 раза больше количества CO_2:

$$C + 2H_2SO_4 = CO + 2H_2O + 2SO_2.$$

Определение производится по количеству SO_2, которое учитывается иодометрически. Следовательно, этот метод косвенный.

Данные, полученные авторами метода, показали, что по сравнению с методом сухого сожжения он дает значительно пониженные результаты, в среднем около 90%; поэтому авторы рекомендуют умножать полученные результаты на коэффициент 1,116. Однако, как показало сравнительное испытание этого метода в 1935 г. (Crowther, 1935), применение коэффициента не дает удовлетворительных результатов, так как полученные таким путем данные обнаруживают значительные отклонения от

[1] Сравнение этого способа с разложением карбонатов 10% H_2SO_4 при кипячении под пониженным давлением дало практически одинаковые результаты (при небольшом содержании гумуса)

[2] По окончании работы необходимо ополоснуть делительную воронку водой для удаления хромовой кислоты, во избежание заедания крана, а шлиф крана смачивать фосфорной кислотой.

данных по методу сухого сожжения, составляя от 94 до 113% по сравнению с последними. Поэтому, несмотря на более значительную сложность и продолжительность определения, метод не имеет преимуществ перед хромовым методом и сильно уступает последнему в точности.

Приблизительные (косвенные) методы определения органического углерода по окисляемости

Принцип этих методов основан на предположении, что соотношение между водородом и кислородом в органическом веществе почвы приблизительно равно соотношению этих элементов в воде; следовательно, кислород окислителя расходуется только на окисление органического углерода до CO_2. Поэтому, применяя титрованный раствор окислителя, можно по расходу последнего вычислить приблизительное содержание в почве углерода, а следовательно, и гумуса. Эти соображения были развиты Ищерековым (1904), предложившим титрометрический метод определения гумуса с помощью марганцевокислого калия; этот метод подвергался различным видоизменениям (Гедройц, 1932; Ищерекова и Тюрина, 1927; Роллов, 1914; Соловьева, 1915; Тюрин, 1925). В последнее время большое внимание привлек более быстрый хромовый метод, предложенный Шолленбергером, видоизмененный Тюриным, Уокли и другими авторами.

Хромовые методы приблизительного определения органического углерода. Метод Шолленбергера (Schollenberger, 1927, 1931). Окисление гумуса производится 0,4 н. раствором CrO_3, приготовленным на *крепкой серной кислоте* (уд. веса 1,84). Навеска почвы в 0,5 *г* берется в большую пробирку из стекла «пирекс», куда приливают 10 *см*³ раствора CrO_3 в серной кислоте. Содержимое пробирки перемешивается термометром, и пробирка нагревается на слабом пламени до 175°, на что требуется 90 сек. После этого нагревание прекращают и, подержав пробирку в течение 1 мин. на воздухе, охлаждают ее затем в воде. После охлаждения содержимое пробирки выливается в стакан, содержащий 150 *см*³ воды, и туда же ополаскивают пробирку. Полученный раствор титруют для определения количества неизрасходованной хромовой кислоты 0,2 н. раствором соли Мора в присутствии нескольких капель дифениламина и 5 *см*³ фосфорной кислоты до перехода синей окраски в зеленую. Для определения титра хромовой кислоты производят таким же образом холостое определение, так как часть хромовой кислоты разлагается при нагревании до 175°.

Оригинальный метод Шолленбергера был у нас испытан В. Ф. Дегтяревым (1929; Degtjareff, 1930) и И. С. Васильевым (1931), внесшими в него некоторые видоизменения в целях применения для массовых определений.

По Дегтяреву нагревание производится на бане из серной кислоты в течение 10 мин.; Васильев рекомендует нагревание в термостате при 125—170° в течение 5—15 мин.[1]

Метод Тюрина. Более удобное видоизменение метода Шолленбергера было предложено Тюриным (1931). Сущность видоизменения, по Тюрину, заключается в окислении гумуса 0,4 н. раствором двухромовокислого калия, приготовленного на *серной кислоте, разведенной в отношении* 1 об. H_2SO_4 : 1 об. H_2O, при кипячении в течение 5 мин. в небольшой колбочке обыкновенного стекла.

Выбор указанных условий окисления основан на результатах исследования, показавшего, что при этих условиях титр хромовой кислоты не

[1] Оригинальное видоизменение метода Шолленбергера, предложенное Дегтяревым и состоящее в окислении смесью CrO_3 и H_2O_2, оказалось совершенно неудачным (Тюрин, 1931; Walkley, 1935).

изменяется, тогда как при более значительной концентрации серной кислоты (и, следовательно, при более высокой температуре кипения) происходит заметное разложение хромовой кислоты, а при меньшей концентрации серной кислоты сильно уменьшается полнота окисления, которая при указанных условиях составляет около 85—90% по сравнению с методом сухого сожжения (Тюрин, 1933а, 1936б). Более полное окисление (93—95%) достигается при прибавлении в качестве катализатора 0,1 *г* сернокислого серебра, применение которого было предложено Н. А. Комаровой (Комарова, 1933).

Ход определения. Навеска почвы, растертой в агатовой ступке и просеянной через сито в 0,25 *мм*, от 0,1 до 0,5 *г*, помещается в коническую колбочку емкостью 100 *см*^{3}; в колбу приливается из пипетки или бюретки 10 *см*^{3} 0,4 н. раствора двухромовокислого калия в разведенной 1 : 1 серной кислоте и добавляется 0,1 *г* $AgSO_4$. В горло колбы вставляется маленькая воронка, служащая холодильником, и колба ставится на нагретую этернитовую электрическую плитку (или на маленькое пламя горелки), нагревается до кипения жидкости, после чего умеренное кипячение продолжается в течение 5 мин. После охлаждения содержимое колбы смывается в более объемистую коническую колбу (на 250 *см*^{3}), причем получается объем жидкости в 75—100 *см*^{3}. К полученному раствору прибавляется 2,5 *см*^{3} фосфорной кислоты, 5 капель дифениламина и остаток хромовой кислоты титруется 0,1 н. раствором соли Мора до перехода темно-синей окраски в зеленую. Переход окраски в присутствии фосфорной кислоты, устраняющей влияние ионов окисного железа, очень резок и вызывается 1—2 каплями 0,1 н. раствора соли Мора.

Вычисление приблизительного содержания органического углерода производится, исходя из расчета, что 1 *см*^{3} 0,1 н. раствора соответствует 0,0003 *г* углерода.

Присутствие карбонатов не оказывает никакого влияния на определение. Но для почв, засоленных хлоридами, метод дает неверные (преувеличенные) результаты вследствие расхода хромовой кислоты на окисление хлоридов. Влияние хлоридов может быть отчасти устранено предварительным внесением к взятой навеске 0,2 *г* Ag_2SO_4 с 5 *см*^{3} серной кислоты, разведенной 1 : 1; смесь оставляется на 1 час при периодическом взбалтывании для перевода хлора в AgCl. Однако и в этом случае происходит потом, во время кипячения с хромовым раствором, некоторое разложение AgCl с выделением хлора. Поэтому для сильно засоленных хлоридами почв лучше применять предварительное удаление солей промыванием (например, раствором $CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Уокли (Walkley, 1935; Walkley, Black, 1934) видоизменил метод Тюрина, исключив кипячение; окисление производится за счет нагревания, получающегося при смешении 10 *см*^{3} водного раствора двухромовокислого калия и 15 *см*^{3} крепкой серной кислоты, приливаемых ко взятой навеске. При этом, однако, полнота окисления оказывается заметно ниже, чем при методе Тюрина.

Метод Шмука (см. Гедройц, 1932; Шмук, 1928). Окисление производится путем нагревания со смесью 15 *см*^{3} 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$ с 30 *см*^{3} серной кислоты на водяной бане в течение 4 час. Полученный раствор после прибавления иодистого калия оттитровывается гипосульфитом в присутствии крахмала.

Из-за своей длительности метод этот не получил распространения.

Сравнение методов Шолленбергера, Тюрина и Уокли, произведенное Комитетом по органическому углероду в 1935 г. (Crowther, 1935), показало, что наиболее полное окисление достигается методом Тюрина (с прибавкой Ag_2SO_4) — 93—97%; следующее место занял оригинальный метод Шолленбергера — 89—94%, и наименее полное окисление дал метод Уокли — 72—84%, по сравнению с методом сухого сожжения.

При применении соответствующих коэффициентов все три способа дают результаты, довольно хорошо совпадающие с методом сухого сожжения; отклонения в ту или другую сторону для большинства почв не превышают ± 5% (по методам Уокли и Шолленбергера несколько больше — до ± 8—12%).

Причины отклонений в ту и другую сторону, как выяснено нашими исследованиями (Тюрин, 1936б), лежат в различной степени внутренней окисленности гумуса, состав которого может выражаться в одних случаях формулой $C_nH_{2m}O_m$, в других $C_nH_{2m}O_{(m-x)}$, в третьих, наоборот, $C_nH_{2m}O_{(m+y)}$. Поэтому полное совпадение результатов приблизительных методов (принимая во внимание неполноту окисления) может быть только в первом случае; во втором случае титрометрическое определение должно дать более высокие результаты, так как часть хромовой кислоты израсходуется на окисление водорода, а в третьем случае, наоборот, титрометрическое определение даст более низкие результаты, чем метод сухого сожжения, так как часть углерода в гумусе уже является окисленной за счет избытка кислорода O_y.

Объемно-весовой метод Тюрина для одновременного определения углерода и окисляемости гумуса (Тюрин, 1936б, в). Органическое вещество окисляется титрованным раствором хромовой кислоты; содержание углерода определяется по образующейся CO_2, а окисляемость, т. е. количество израсходованного кислорода,— титрованием хромовой кислоты, остающейся после окисления. Величина окисляемости выражается условно в углероде («$C_{ок}$»).

Ход анализа. Для определения применяется тот же прибор, который описан выше для метода мокрого сожжения.

Навеска, соответствующая 0,1 *г* органического вещества, помещается в колбу *А* для сожжения; затем в колбу вносится около 1 *г* прокаленного порошка пемзы (для устранения толчков и перегревания во время кипячения) и приливается 20 *см*³ серной кислоты, разведенной в отношении 1 : 1 (по объему). Колба присоединяется к холодильнику прибора и через последний протягивается в течение 30 мин. очищенный воздух для удаления из прибора углекислоты.

После этого к прибору присоединяются поглотительные трубочки, в колбу *А* вносят 1 *г* сернокислого серебра, в качестве катализатора, и приливают точно 100 *см*³ 0,4 н. раствора бихромата калия, приготовленного на серной кислоте, разведенной[1] в отношении 1 : 1; раствор вливается через делительную воронку. Закрыв кран делительной воронки и разъединив прибор от аспиратора, нагревают постепенно (в течение 15—20 мин.) колбу до кипения жидкости. После того как прохождение пузырьков газа через калиаппарат с серной кислотой замедлится (приблизительно через 5—10 мин. после начала кипения), прибор соединяют с аспиратором и, открыв кран делительной воронки, устанавливают медленный ток воздуха (2 пузырька в секунду), продолжая кипячение в течение 30 мин.

Закончив кипячение, продолжают протягивание воздуха через прибор еще в течение 30 мин., после чего снимают и взвешивают поглотительные трубочки для определения CO_2, по которой вычисляют содержание углерода (C_{CO_2}). Для определения окисляемости содержимое колбы *А* после охлаждения переносится в мерную колбу на 500 *см*³, причем тщательно обмывается и делительная воронка. Доведя — при охлаждении до комнатной температуры — объем жидкости в мерной колбе до черты и тщательно перемешав, берут две порции по 50 *см*³, прибавляют в каждую по 2.5 *см*³ фосфорной кислоты и титруют 0,1 н. раствором соли Мора в при-

[1] Раствор готовится путем смешения 1 *л* 0,8 н. водного раствора $K_2Cr_2O_7$ с 1 *л* крепкой серной кислоты.

сутствии 5 капель дифениламина, который прибавляется непосредственно перед титрованием. Величина окисляемости выражается в виде углерода ($C_{ок}$), принимая, что 1 *см*³ 0,1 н. раствора соответствует 0,0003 *г* углерода.

Для установления соотношения между раствором бихромата и солью Мора производится полное холостое определение. Титр соли Мора определяется по титрованному раствору $KMnO_4$.

Применяя описанный метод Тюрина для одновременного определения углерода и окисляемости, можно получить представление о степени внутренней окисленности гумуса, которая, по имеющимся данным, оказывается различной для почв разных типов и для различных горизонтов одной и той же почвы (Тюрин, 1936б). Как и в случае отдельных органических соединений, здесь может быть три случая:

1) $C_{CO_2} = C_{ок}$, 2) $C_{CO_2} < C_{ок}$ и 3) $C_{CO_2} > C_{ок}$.

Условно можно принять, что первый случай соответствует средней или нормальной степени окисленности гумуса, второй — пониженной и третий — повышенной степени окисленности. Условной величиной, характеризующей различную степень внутренней окисленности, можно принять величину $d = C_{CO_2} - C_{ок}$ (в процентах к содержанию углерода).

Для большинства верхних минеральных горизонтов нормальных (незаболоченных) почв величина d близка к нулю; в северных почвах она делается отрицательной, а в южных, наоборот, положительной.

На точность этих определений может оказать влияние наличие в почве закисных соединений железа или, наоборот, перекиси марганца. Однако и в этом случае метод может быть использован для качественной характеристики условий разложения органических остатков и образования гумуса в отношении аэрации. Метод может быть применен также для характеристики степени окисленности отдельных фракций гумуса и для определения в некоторых из них содержания водорода и кислорода (Тюрин и Пономарева, 1937).

Применение метода Тюрина к определению запаса энергии в органических соединениях. Сопоставление молекулярной теплоты сгорания различных органических соединений с количеством кислорода, необходимого для их полного окисления, приводит к выводу, что на 1 грамм-атом кислорода приходится от 52 до 56 калорий, в среднем 53—54 калории. Поэтому результаты определения окисляемости могут быть использованы для характеристики гумуса в целом, или отдельных его фракций, в отношении запаса энергии, так как 1 *см*³ 0,2 н. раствора окислителя соответствует 5,3—5,4 малым калориям. Имеющиеся в нашем распоряжении пока немногочисленные данные (для торфов) показывают близкое совпадение такого метода определения запаса энергии с калориметрическим методом.

Определение азота

Для определения общего азота существует несколько методов; наиболее распространенный из них — метод Къельдаля, описание различных видоизменений которого можно найти в любых руководствах по химическому анализу почв (Гедройц, 1932; Lemmermann, 1932).

Вместо обычного макрометода определение азота по Къельдалю можно вести по микрометоду или, что еще удобнее, полумикрометоду.

Определение по этим методам может быть произведено двояким путем: 1) разрушение органического вещества производится в больших навесках, после разрушения сернокислый раствор доводится до определенного объема и из него берутся небольшие порции для отгонки аммиака; 2) разрушение органического вещества производится в малых навесках с небольшим количеством серной кислоты.

Микрохимический метод во втором случае требует наличия микрохимических весов и в обоих случаях — особого аппарата с кварцевым холодильником, микробюретки для титрования и особой тщательности работы. Величина навески, или порции, кислого раствора для определения азота по микрометоду должна сообразоваться с тем, что для поглощения аммиака берется всего 2—4 *см*^{3} $^1/_{70}$ н. H_2SO_4 (Гедройц, 1932; Lemmermann, 1932).

Более удобен для работы в обычных условиях полумикрометод, при котором величина навески и количество серной кислоты, а следовательно, и раствора щелочи для отгонки, уменьшают в 4—5 раз по сравнению с макрометодом, а для поглощения аммиака при отгонке употребляют 0,02 н. раствор H_2SO_4, который оттитровывается 0,02 н. NaOH. При меньшем объеме жидкости для отгонки соответственно уменьшаются размеры перетонного аппарата, а самая отгонка (особенно с водяным паром) требует меньше времени. Для точности получаемых данных необходимо вводить поправку на основании результатов полного холостого определения.

Хромовые методы определения азота

Макрометод. В литературе имеются указания, что при определении гумуса методом мокрого сожжения по Кнопу азот переходит в аммиачную форму и может быть определен отгонкой аммиака, как и по методу Кьельдаля, причем «для почв, бедных селитрой и хлористыми солями, получаемые при этом результаты совершенно тождественны с получаемыми по методу Кьельдаля» (Демьянов, Виноградов и Егоров, 1907). Это указание было подтверждено исследованиями В. Н. Филипповой (1931); результаты, полученные названным автором при определении азота после определения гумуса по Кнопу (при концентрации серной кислоты в окислительной смеси не ниже 50%), дали удовлетворительное совпадение с методом Кьельдаля. Для определения азота содержимое колбы после окисления гумуса переносится в дистилляционную колбу, прибавляется четырехкратный объем 50% NaOH по сравнению с объемом серной кислоты, взятой для окисления гумуса, и аммиак отгоняется в 0,1 н. H_2SO_4, как и по методу Кьельдаля.

Упрощенный полумикрометод Тюрина. Навеска почвы из образца, пропущенного через сито 0,25 *мм*, в двойном-тройном размере по сравнению с навеской для объемного определения гумуса (т. е. 0,2—0,3 *г* при содержании гумуса около 10% и т. д.), помещается в обыкновенную или коническую колбочку емкостью 50—100 *см*^{3}; затем в колбу приливают 2,5 *см*^{3} 10—25% раствора CrO_3 (или 10% $K_2Cr_2O_7$) и 5 *см*^{3} крепкой серной кислоты; осторожно взбалтывают и, вставив в горлышко колбы маленькую воронку, помещают колбу на предварительно нагретую электрическую этернитовую плитку или на сетку с газовой горелкой. Ввиду оживленного выделения углекислоты с момента введения серной кислоты начало кипения можно считать с момента появления в колбе беловатых паров («дымка»). После этого кипячение продолжается 10 мин., причем жидкость к концу нагревания заметно зеленеет. Охладив колбу, смывают содержимое ее в дистилляционную колбу емкостью 200—300 *см*^{3}, причем объем жидкости должен быть около 100 *см*^{3}. Затем в колбу приливают 20 *см*^{3} 50% NaOH, добавляют два-три кусочка зернистого цинка или небольшую ложку прокаленной пемзы, присоединяют колбу к небольшому аппарату для отгонки и отгоняют аммиак кипячением в течение 15—20 мин., чтобы перегналось 50—60 *см*^{3}. Отгонка производится в приемную коническую колбу, в которую предварительно отмеривают из бюретки 10—15 *см*^{3} 0,02 н. H_2SO_4. Титрование дистиллята производится 0,02 н. раствором NaOH, не содержащим углекислоты. Индикатор — ме-

тил-рот. Дистиллят перед титрованием полезно прокипятить для удаления CO_2 и титровать достаточно горячим.

1 *см*^{3} 0,02 н. раствора соответствует 0,00028 *г* азота.

Метод дает хорошие совпадения с методом Кьельдаля и очень удобен для минеральных почв.

При окислении хромовой кислотой ряда азотистых соединений, в которых азот непосредственно связан с углеродными атомами, например мочевины, мочевой кислоты, кофеина, креатинина и т. д., происходит потеря азота и хромовый метод дает пониженные результаты по сравнению с методом Кьельдаля. То же самое Шиуэн получил и для некоторых почв Однако он производил окисление при более высокой концентрации серной кислоты ($4H_2SO_4 : 1H_2O$) и при более продолжительном кипячении, чем принято в описанных выше методах; на основании же его исследований, чем выше концентрация серной кислоты и чем больше продолжительность кипячения, тем больше потеря азота для указанных соединений; в таком же направлении действует и избыток хромовой кислоты. Поэтому выводы Шиуэна, подвергающие сомнению точность хромового метода определения азота в почве, едва ли можно считать правильными в отношении описанных выше методов, хотя не исключена возможность, что могут встречаться почвы, для которых хромовый метод может дать пониженные результаты, так же как и метод Кьельдаля. Вопрос, таким образом, требует еще дальнейшего изучения.

Метод Дюмà. Более точным (абсолютным) методом определения общего азота в любых азотистых органических соединениях является метод Дюмà. Будучи более сложным в работе, чем метод Кьельдаля, а главное — менее удобным для массовых анализов, метод Дюмà почти не применяется в почвенном анализе Между тем не исключена возможность, что в некоторых случаях метод Кьельдаля может дать неточные результаты. Такие случаи отмечены для родственных почвенному гумусу объектов, именно, для бурых и каменных углей, особенно для первых, где метод Кьельдаля дает сильно пониженные результаты, по-видимому вследствие выделения азота в свободном состоянии (Стадников, 1936; Lambris, 1925).

Такое же несовпадение методов Кьельдаля и Дюмà было недавно установлено и для торфянистых почв (McKibbin, Snell a. Dyck, 1935), для которых получены следующие результаты:

Почвы	По Кьельдалю	По Дюмá
1	2,47	3,28
3	1,88	2,00
5	1,86	2,16
7	1,98	2,50
9	2,20	2,49

Для минеральных почв сравнительных данных не имеется, однако не исключена возможность, что и здесь при особо точных исследованиях придется пользоваться методом Дюмà.

Метод Дюмà состоит в сожжении органического вещества за счет кислорода окиси меди в токе углекислоты, причем получающиеся при сожжении окислы азота восстанавливаются накаленной восстановленной медью до свободного азота. Смесь CO_2 и свободного азота поступает из трубки для сожжения в азотометр с крепким раствором КОН; при этом CO_2 поглощается и в азотометре собирается чистый азот, объем которого измеряется и по известным таблицам перечисляется в весовые единицы [1].

[1] Подробное описание метода Дюмá можно найти в руководствах по органическому анализу, а также в книге Стадникова «Анализ и исследование углей» (1936).

Определение водорода и кислорода

Определение содержания водорода и кислорода в гумусе представляет в большинстве случаев неразрешимую задачу ввиду невозможности количественного выделения гумуса и наличия химически связанной воды в минеральной части почвы Исключением могут явиться только бедные золой торфянистые горизонты или горизонты лесной подстилки.

Теоретически представляется возможным определить содержание водорода и кислорода в гумусе минеральных почв, воспользовавшись предварительной обработкой почвы по описанному выше методу Ратера смесью соляной и фтористо-водородной кислот для удаления водных силикатов и гидратов окисей Однако такой обработкой если и достигается в некоторых случаях удаление последних, то одновременно неизбежно затрагивается и органическая часть почвы, так что определение водорода и кислорода едва ли будет иметь большую ценность

Поэтому определение водорода и кислорода обычно применяется только к выделяемым из состава гумуса отдельным фракциям последнего, главным образом к гуминовой кислоте (также битумам и некоторым другим соединениям) при специальных исследованиях

При этом непосредственно определяется только водород, содержание же кислорода обыкновенно вычисляется по разности на основании определений углерода, азота, водорода и золы

Определение водорода производится по известному методу элементарного анализа одновременно с определением углерода

В последнее время Дольх (см Стадников, 1936) предложил более прямой метод определения кислорода в органических соединениях по разности между кислородом, содержащимся в полученных продуктах горения — CO_2 и H_2O, и количеством кислорода, затраченного при сожжении При этом Дольх сконструировал особый прибор, позволяющий точно определить количество израсходованного на сожжение кислорода

Оригинальный метод определения водорода и кислорода в органических соединениях предложен Станеком и Немецом (Stanĕc u Nemĕc, 1933) Принцип этого микрометода заключается в следующем Органическое вещество окисляется в растворе KJO_3 в концентрированной серной кислоте при 170—190°, при этом углерод окисляется в CO_2, N — в NH_3, H — в H_2O, S — в H_2SO_4, Cl и Br — в HCl и HBr Расход кислорода на окисление сопровождается выделением иода по уравнению

$$2KJO_3 = K_2O + J_2 + 5O .$$

(Определение азота возможно только в соединениях, к которым применим способ Кьельдаля, следовательно, исключая нитросоединения, гидразоны, азозоны и т. д.).

Выделяющийся иод улавливается металлическим Ni и затем определяется для вычисления величины окисляемости (Oxydationswerte) Зная окисляемость (т е расход кислорода), % C (по CO_2), % N, % S и % галоидов, можно вычислить содержание водорода и кислорода

Авторы приводят в своей работе результаты анализов различных органических соединений, которые показывают хорошее совпадение с данными обычного элементарного анализа

При исследовании состава гумуса этот метод еще не применялся, но он заслуживает внимания, особенно если для анализа имеется незначительное количество материала

С этой же целью определения водорода и кислорода по окисляемости может быть использован титрометрически-весовой хромовый метод Тюрина для одновременного определения углерода и окисляемости, описанный выше.

ГЛАВА V

РОЛЬ ГУМУСА В ПРОЦЕССАХ ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ

С наличием в почве гумуса связан ряд процессов взаимодействия органических веществ и конечных продуктов их разложения с минеральной частью почвы. Эти процессы играют большую роль в общем комплексе процессов почвообразования, начиная с явлений выветривания первичных породообразующих минералов и кончая сложными процессами формирования почвенного профиля с его характерным для разных типов почв расчленением на генетические горизонты Специфические особенности последних, выражающиеся в различном химическом составе, различных физико-химических, физических, биохимических и морфологических свойствах, в большинстве случаев прямо или косвенно, в большей или меньшей мере обязаны своим развитием процессам, связанным с наличием в почве гумуса, и едва ли будет преувеличением считать, что в генезисе значительной части почв земного шара указанные процессы играют очень большую роль

ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ С МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТЬЮ ПОЧВЫ

Способность гумусовых веществ вступать в соединения с минеральными веществами почвы была установлена еще первыми исследователями гумуса — Шпренгелем и Берцелиусом. Трудами названных авторов было положено начало химическому направлению в объяснении происходящих при этом процессов, которые рассматривались как простые химические реакции образования солей перегнойных кислот с основаниями почвы.

С развитием химии коллоидов эти простые представления изменились, и одно время роль гумусовых веществ в процессах взаимодействия с минеральной частью почвы освещалась почти исключительно с коллоидно-химической точки зрения, основанием для которой явились резко выраженные коллоидные свойства гумуса, а также известная переоценка результатов работ по изучению химического состава гумуса, поколебавших прежние представления о специфических перегнойных кислотах.

Современный период можно характеризовать как период синтеза обоих направлений, так как работы последнего времени выяснили, что реакции взаимодействия гумусовых веществ с минеральными, несмотря на коллоидальный характер первых, а частью и вторых, являются в ряде случаев химическими по своей природе и в основе их лежит кислотный характер главной массы гумусовых веществ, которому обязаны их электроотрицательные свойства

Физико-химические и коллоидные свойства гумуса

Диализированные золи гуминовой кислоты обнаруживают ясно кислую реакцию, характеризуемую значениями pH от 3,4 до 4,5, в зависимости от концентрации золя (Вишняков, 1935). По-видимому, pH 3,4—3,5 является предельной величиной, характеризующей способность выделенной гуминовой кислоты к отщеплению водородных ионов. Электродиализированные образцы природных гумусовых образований показывают более кислую реакцию, до pH 2,9—2,8 (Mattson, Eckman, 1935) и даже до 2,3 (Anderson, Byers, 1933), что может быть объяснено или более значительной диссоциацией естественных гуминовых кислот или наличием других кислот, обладающих более высокой константой диссоциации. Указанные значения активной кислотности гумуса близко совпадают с величинами pH для электродиализированных глин (Bradfield, 1928) и значительно превышают кислотность, которая может вызываться присутствием в воде углекислоты. О силе молекулярнорастворимых кислот, удаляемых при электродиализе, непосредственных данных не имеется.

На основании же имеющихся определений pH в растворах некоторых низкомолекулярных органических кислот (щавелевой, лимонной, уксусной) можно предполагать, что при тех незначительных концентрациях, в которых эти кислоты могут присутствовать в почве, степень активной кислотности, вызываемая ими, едва ли может превышать указанные выше значения, соответствующие гуминовым кислотам. Эти значения во всяком случае достаточно высокие, так как соответствуют 0,001—0,0001 н. концентрации сильных минеральных кислот, что при нерастворимости гуминовых кислот (в смысле молекулярной растворимости) представляет собой замечательное явление, которое позволяет считать гуминовые кислоты за кислоты средней силы (Oden, 1919); новейшие исследования по вопросу образования гуматов, однако, приводят к выводу, что гуминовая кислота обладает свойствами слабых кислот (Хаинский, 1936; Antipov-Karataev, Khainsky, 1935). Кислыми свойствами гуминовых кислот объясняется давно уже установленная способность их вступать в соединения с основаниями и разлагать соли других слабых кислот (карбонаты, фосфаты, силикаты) с образованием собственных солей или гуматов, причем количество связываемых гуминовой кислотой оснований, или иначе — титруемая кислотность ее, во много раз превосходит активную кислотность и ни в коем случае не может быть объяснена наличием незначительных количеств адсорбированных анионов других кислот.

В настоящее время, как уже было сказано раньше, можно считать доказанным, что гуминовые кислоты являются окси (фенол)-карбоновыми кислотами, содержащими приблизительно 4 карбоксильных и 3—4 фенольных группы на молекулу весом в 1300—1400.

Свободные гуминовые кислоты имеют резко выраженный коллоидный характер, причем степень дисперсности их может быть весьма различной. Первичные частички гуминовой кислоты имеют амикроскопические размеры около 20 μμ (Oden, 1919; Ostwald, Steiner, 1925). Частички сильно гидратированы, имеют отрицательный заряд, и при этих размерах частичек гуминовая кислота дает темно-бурые почти прозрачные коллоидные растворы, которые не диализируются.

В дальнейшем, при наличии электролитов, при замерзании или при высушивании, вследствие уменьшения или разрыва водных оболочек, происходит спаивание первичных частичек друг с другом и образование вторичных частичек более крупных размеров (около 1 μ), характерных для суспензий гуминовых кислот. Этот процесс уменьшения дисперсности может сопровождаться и изменениями химического строения в сторону дегидратации, окисления и полимеризации.

Наряду с гуминовыми кислотами различной степени дисперсности (включая более дисперсную гиматомелановую кислоту) в составе гумуса имеются в более или менее значительном количестве кислоты с меньшей величиной молекулы, обнаруживаемые при электродиализе в анодной камере. Эти кислоты, дающие истинные растворы, пока мало исследованы. Наряду с незначительными количествами простых низкомолекулярных органических кислот здесь можно предполагать присутствие более сложных кислот, генетически связанных с гуминовыми кислотами, т. е. являющихся либо предшественниками последних, либо продуктами их распада. Соображения о возможных путях образования этих кислот, объединенных Оденом в группу фульвокислот, были высказаны нами раньше, в главе о химическом составе гумуса.

Соотношение между не диализуемыми гуминовыми кислотами и диализуемыми кислотами при электродиализе может быть очень различным, в зависимости от ряда условий, влияющих на процессы разложения и гумификации. По данным Матсона и Экмана (Mattson, Eckman, 1935), относительное содержание диализуемых кислот сильно уменьшается по мере хода гумификации, что хорошо видно при сравнении различных слоев лесной подстилки (табл. 23).

Таблица 23

Содержание диализуемых кислот

Объект исследования	Количество $Ca(OH)_2$, необходимое для нейтрализации, *мг-экв/100 г*			
	F_1	F_2	F_3	H
Еловая подстилка *				
Недиализуемые кислоты	84	156	197	205
Диализуемые кислоты	49,8	50,4	31,2	14,4

* Знаки F_1, F_2 и F_3 — относятся к полуразложившемуся слою подстилки, знак H — к нижнему гумифицированному слою

Можно думать, однако, что электродиализ не удаляет полностью предполагаемую группу фульвокислот, часть которых, будучи связана постепенными переходами по степени конденсации с гуминовыми кислотами, может оставаться в известной (ассоциационной или адсорбционной) связи с последними.

В последнее время получены данные о наличии в составе гумуса положительно заряженных комплексов, выделяющихся при электродиализе в катодную камеру (Wilson, Staker, 1935). О количественном содержании этой группы пока судить трудно. Предположение Андерсона и Байерса (Anderson, Byers, 1933), считающих, что катионный характер значительной части гумуса доказывается растворимостью этой части в сернистой кислоте, нельзя считать обоснованным.

Кислая природа гуминовых и сопутствующих им веществ и их коллоидный характер объясняют ряд явлений, имеющих громадное значение для почвообразования и для развития некоторых важных свойств почвы. К числу последних относится обменная поглотительная способность к катионам.

Роль гумуса в обменной поглотительной способности

Гумус является важным фактором обменной поглотительной способности (или обменной адсорбции) почвы к катионам, так как емкость обменного поглощения у гумуса значительно выше, чем у глинистой фракции. Имеющиеся данные по определению этой емкости для гумуса

в целом, по образцам хорошо гумифицированного торфа или гумифицированных слоев лесных подстилок, дают величину от 186 до 200—210 (Mattson a. Eckman, 1935) *мг-экв*/100 *г* при pH около 7. Последняя величина, около 200—210 *мг-экв*, была получена также и нами для гумифицированных горизонтов лесных подстилок в смешанных лесах[1]. Менее гумифицированные слои лесных подстилок, особенно из хвойных лесов, обнаруживают более низкую емкость обменного поглощения — до 100 *мг-экв*. Попытка определения емкости поглощения гумуса в минеральных горизонтах почв, которое может быть сделано только косвенно (например, по разности до и после прокаливания или окисления перекисью водорода), привела к сильно колеблющимся результатам (Винокуров, 1934; Горшенин, 1931; Mc George, 1930, 1931, 1934; Mitchell, 1932; Turner, 1932), едва ли заслуживающим доверия по двум причинам. Одной из них является то, что в ряде случаев не производилось насыщения при нейтральной реакции и, следовательно, результаты несравнимы, а другой — малая надежность применявшегося метода разницы, так как общая емкость обменного поглощения гумуса и минеральных коллоидов едва ли является простой суммой обменной способности тех и других по отдельности (Бредфильд, 1936).

Величина емкости обменного поглощения гумуса зависит от его состава, причем главное значение принадлежит относительному содержанию гуминовых веществ как растворимых, так и не растворимых в щелочи.

По данным Одена (Oden, 1919), эквивалентный вес гуминовой кислоты из торфа, на основании измерений электропроводности при титровании аммиаком, потенциометрического титрования и по содержанию кальция в гумате кальция (при нейтральной реакции), оказался равным 340 ± 10. Близкая к этому величина получается и из прежних данных Шпренгеля для нейтрального гумата кальция; такие же величины были получены Эренбергом и Баром (Ehrenberg, Bahr, 1913), Матсопом (Mattson, 1931) и другими авторами. На основании этих данных, емкость обменного поглощения гуминовой кислоты, очищенной от гиматомелановой кислоты, равна 290—300 *мг-экв*/100 *г*.

Другого порядка величины получаются при определении емкости поглощения путем измерения адсорбции барита в присутствии избытка последнего. При этих условиях Хиссинк определил среднюю величину эквивалентного веса гумуса (для торфянисто-перегнойных почв) в 176 (с колебаниями от 155 до 194). Вслед затем Стадников и Коржев (Stadnikoff, Korschew, 1929), применяя тот же метод к гуминовой кислоте Мерка, нашли, что эквивалентный вес последней равен приблизительно 147, что соответствует емкости поглощения в 680 *мг-экв*/100 *г* гуминовой кислоты. Для объяснения этого расхождения с данными Одена Стадников высказал предположение, что в условиях определения эквивалентного веса по Одену, т. е. при нейтральной реакции (в случае образования гумата кальция), происходит замещение водорода только в карбоксильных группах; при щелочной же реакции в присутствии избытка барита замещаются водороды и фенольных гидроксилов. В недавной работе Стадникова, Сыскова и Ушаковой (Stadnikoff, Ssyskoff, Uschakowa, 1935) это предположение было подкреплено результатами опытов адсорбции барита метилированными производными гуминовой кислоты. Так как число фенолгидроксилов в молекуле гуминовой кислоты (весом 1300—1400) почти равно числу карбоксильных групп, то отсюда понятно, что полное замещение водорода тех и других на барий в условиях избытка барита приводит приблизительно к удвоенной (несколько выше) величине емкости поглощения. Кроме химической реакции солеобразования в этих условиях наблюдаются и явления адсорбции основания, благодаря

[1] Из неопубликованных материалов автора.

чему емкость поглощения несколько выше, чем следует из теоретических расчетов.

В естественных почвах условия для полного замещения не только карбоксильных, но и фенолгидроксильных групп, за редкими исключениями, отсутствуют, и более обычны случаи нормальной емкости поглощения, соответствующей замещению основаниями водорода только карбоксильных групп. При слабощелочной реакции в присутствии избытка карбоната кальция можно ожидать некоторое повышение емкости за счет замещения части гидроксильных групп, тогда как при недостатке оснований в кислых почвах часть карбоксильных групп остается свободной; в этом случае гуминовые кислоты содержат водород, способный к замещению на основания при нейтральной реакции.

Исходя из представления о гуминовой кислоте, как об окси-карбоновой кислоте с 4 карбоксильными и 3 фенолгидроксильными группами, можно теоретически предполагать существование 6 кислых солей. Вследствие нерастворимости и коллоидного характера большинства солей реакции солеобразования имеют, однако, пермутоидный характер, иначе говоря, замещение водорода на основания и обратно может происходить только у части молекул коллоидных мицелл, тогда как другая часть молекул, менее доступных для действия раствора, может остаться неизменennой. Особенно отчетливо такой пермутоидный характер реакций выражен у гуминовых кислот, не растворимых в щелочи (Fuchs, 1930). При таких условиях трудно ожидать образования кислых солей определенного состава, и в природе чаще всего, по-видимому, наблюдаются смеси солей различного состава друг с другом и со свободной гуминовой кислотой. То же самое можно сказать и относительно солей с различными катионами (или двойных солей), например о гумате кальция-магния, кальция-натрия и т. д. Этим объясняются прежние наблюдения об отсутствии постоянных стехиометрических отношений при образовании гуматов, на основании чего делались неправильные выводы, отрицавшие химический характер реакций гуминовой кислоты с основаниями.

Вопрос о емкости обменного поглощения гуминовых веществ, не растворимых в щелочи, пока не изучен. Принимая во внимание более уплотненную структуру и частичную ангидритизацию, для них можно предполагать более высокий эквивалентный вес и, следовательно, меньшую величину емкости поглощения. Наоборот, для гиматомелановой кислоты, дающей более высокодисперсные золи, эквивалентный вес (в условиях нейтральной реакции), по определению Одена, в 1,5 раза меньше, чем для гуминовой кислоты (200—220); следовательно, емкость поглощения ее в таком же отношении выше, чем у последней. То же самое, по-видимому, относится и к дегидрогуминовым кислотам Фукса.

Гораздо менее ясен вопрос об обменной способности других компонентов гумуса ввиду трудности их выделения в более или менее неизменennом состоянии. Некоторые данные, полученные по этому вопросу рядом авторов, имеют косвенное значение, так как относятся большей частью к препаратам растительного происхождения.

Обменная способность лигнина, выделенного щелочным или кислым способом, в условиях нейтральной реакции (метод нейтрального уксуснокислого кальция или бария), по данным Митчеля (Mitchell, 1932), Мак-Джорджа (Mc George, 1930, 1931, 1934), Мюллера (Müller, 1933), Ваксмана и Айера (Waksman, Iyer, 1932, 1933), оказались очень незначительной, в пределах от 6—7 до 20 *мг-экв*/100 *г* лигнина. «Лигнин», выделенный из почвы по методу Филлипса (Phillips, Weihe, Smith, 1930) спиртовым раствором щелочи, обнаружил, по Мак-Джорджу, более высокую обменную способность — от 38 до 178 *мг-экв*, но этот препарат, вероятно, представлял частично гумифицированный лигнин или содержал значительную примесь гуминовых веществ.

Попытку выяснить роль лигнина и протеинов как главных компонентов гумуса, с точки зрения Ваксмана, в обменной способности сделали Ваксман и Айер (Waksman, Iyer, 1932, 1933). По их данным, исследованные ими протеины имели несколько более высокую обменную способность, чем лигнин; так, у глиадина она оказалась равной 67 *мг-экв* Но комплексы их, полученные осаждением смесей щелочных растворов лигнина и протеина путем подкисления или путем прибавки $CaCl_2$ (с одновременным подкислением), обнаружили гораздо более высокую обменную способность, о чем можно судить по следующим данным:

100 *г* глиадина	66,78 *мг-экв*	Сумма 93,58 *мг-экв*
400 *г* лигнина	26,80 »	
500 *г* лигно-глиадинового комплекса	650,75 »	

Следовательно, произошло значительное увеличение емкости обменного поглощения на 557,17 *мг-экв* (т. е. приблизительно в 7 раз). Причины этого явления пока еще не изучены. В качестве одного из возможных объяснений Ваксман предполагает, что связь протеина с лигнином происходит за счет групп NH_2 первого — с карбонильными группами второго, благодаря чему протеины теряют амфолитоидность и приобретают резко выраженный ацидоидный характер (так как их карбоксильные группы уже не уравновешиваются основными амидными). Это предположение еще не подтверждено соответствующими исследованиями.

В зависимости от соотношения лигнина с протеином емкость поглощения лигно-протеиновых комплексов в опытах Ваксмана и Айера, при осаждении $CaCl_2$, колебалась от 148,5 до 90 *мг-экв*, уменьшаясь при относительном уменьшении протеина. При осаждении лигно-протеинатов растворами $FeCl_3$ и $AlCl_3$ емкость поглощения (к кальцию) сильно уменьшалась, подобно тому, как это наблюдается и на гуминовой кислоте.

На основании полученных данных Ваксман и Айер считают, что искусственные лигно-протеиновые комплексы по своей способности к обменному поглощению имеют большое сходство с гуминовой кислотой, тем более, что полученная ими из почвы гуминовая кислота (α-гумус по терминологии Ваксмана) имела обменную емкость такого же порядка, именно 135,9 *мг-экв*. Этот вывод, однако, нельзя считать достаточно обоснованным, так как полученные авторами величины обменной емкости поглощения для лигно-протеиновых комплексов значительно ниже (в 2—3 раза) по сравнению с емкостью нейтральных гуматов кальция по данным, приведенным выше. Совпадение емкости поглощения лигно-протеинатов с емкостью гуминовой кислоты из почвы объясняется большим содержанием в последней золы (25,4%), состоявшей, вероятно, главным образом из полуторных окислов, присутствие которых сильно понижает обменную способность гуминовой кислоты к основаниям. Выводы Ваксмана и Айера находятся также в противоречии с выводами Мак-Джорджа (Mc George, 1930, 1931, 1934), который установил, что обменная способность обнаруживает прямую линейную зависимость от содержания углерода и не зависит от содержания азота и отношения C : N, тогда как по Ваксману и Айеру обменная способность лигно-протеинатов увеличивается с увеличением содержания азота.

Если, кроме того, принять во внимание, что содержание лигнина в собственном смысле этого слова, как было уже отмечено раньше, очень незначительно, то следует прийти к выводу, что предполагаемые Ваксманом лигно-протеинаты не имеют существенного значения в обменной поглотительной способности гумуса [1].

[1] Этот вывод подтверждается исследованиями Лейн, произведенными в нашей лаборатории.

Как уже было указано, в составе гумуса не исключено присутствие комплексов гуминовой кислоты с протеинами (или с продуктами их распада). Электрокинетическое поведение некоторых искусственных комплексов гуминовой кислоты с протеинами было изучено Матсоном (Mattson, 1932), который установил, что в этих комплексах гуминовая кислота играет роль аниона, а протеины — роль катиона. Полученные комплексы имели более высокую изоэлектрическую точку по сравнению с гуминовой кислотой и более низкую — по сравнению со свободными протеинами (в пределах pH от 4 до 2,8). При pH выше изоэлектрической точки (до pH 4,5) вхождение протеинов в комплекс с гуминовой кислотой уменьшает отрицательный заряд последней, на основании чего можно предполагать и уменьшение обменной способности к основаниям при нейтральной реакции.

Только что сказанное, вероятно, можно отнести и к группе «фульвокислот» Одена, которая включает в себя часть «гемицеллюлез» и продуктов распада белков, определяемых в гидролизатах при кипячении 2% HCl и в кислых фильтратах после осаждения гуминовой кислоты. Роль этой группы в обменной поглотительной способности пока совершенно неясна. Относительно гемицеллюлез-полисахаридов имеются единичные данные о незначительной их способности к обменному поглощению (например, для ксилана 11 *мг-экв* — Mc George, 1930, 1931, 1934). Более значительной должна быть емкость поглощения гемицеллюлез-полиуронидов и пектина, так как пектиновые кислоты имеют невысокий эквивалентный вес — около 150—200 (Oden, 1919). Эрлих высказал предположение, что образующаяся при разложении пектиновых веществ тетрагалактуроновая кислота может давать нерастворимые соли, а в свободном состоянии обусловливать кислую реакцию (Ehrlich, 1927). Но наличие тетрагалактуроновой кислоты в гумусе пока еще не установлено. Косвенным доводом в пользу предположения о заметной роли гемицеллюлез-полиуронидов в обменной способности является довольно высокая способность к адсорбции оснований у свежих сфагновых мхов, в составе которых гемицеллюлезы, в том числе полиурониды, играют крупную роль, тогда как содержание лигнина и протеинов незначительно. По исследованиям Одена (Oden, 1919), поглощение сфагновыми мхами аммиака, однако, имеет другой характер, чем поглощение гуминовыми кислотами, так как почти не сопровождается образованием растворимых солей. На обменную способность производных уроновых кислот в гумусе должны оказывать влияние сопровождающие их моно- и диаминокислоты, подобно тому, как протеины оказывают влияние на обменную способность гуминовой кислоты. Этот вопрос требует, однако, дальнейшего изучения.

Чистая целлюлеза не обнаруживает способности к обменному поглощению, но целлюлеза, обработанная хлором или $KMnO_4$, т. е. оксицеллюлеза, содержащая примесь уроновых кислот, приобретает незначительную обменную способность (Müller, 1933).

Таким образом, за исключением гуминовых кислот, роль отдельных компонентов гумуса в обменной способности пока изучена недостаточно. Особенно неясен вопрос о взаимном влиянии отдельных компонентов на обменную способность гумуса в целом при различном его составе. Имеющиеся данные пока позволяют считать, что чем больше относительное содержание туминовых кислот (не связанных с полуторными окислами), тем выше обменная способность гумуса при реакции, близкой к нейтральной. Особого внимания для дальнейшего изучения заслуживает вопрос о роли гемицеллюлез и азотистых соединений, входящих в состав группы «фульвокислот» Одена,— как в отдельности, так и в комплексе друг с другом и с гуминовыми веществами.

Источником обменных оснований, связанных с гумусом, являются, во-первых, основания из числа зольных элементов, содержащихся в расти-

тельных остатках, во-вторых, основания силикатов и алюмосиликатов, подвергающихся разложению под влиянием гумусовых кислот, в-третьих, углекислые соли, отчасти фосфорнокислые и соли более сильных минеральных кислот. При карбонатности пород наибольшее значение имеют углекислые соли, ввиду легкости, с которой гуминовые кислоты вытесняют углекислоту из карбонатов. Этим объясняется насыщенность гумуса основаниями (имея в виду насыщение карбоксильных групп) на карбонатных породах на стадии слабой или умеренной выщелоченности.

Главную роль в качестве обменных оснований в большинстве почв, как известно, играет кальций, в меньшей мере — магний. В почвах солонцового типа соотношение между кальцием и магнием может изменяться в сторону преобладания магния и одновременно с этим появляется в заметных количествах натрий, реже калий. В почвах, не насыщенных основаниями, некоторое значение приобретает аммоний, хотя продолжительность его существования в виде обменного основания (даже при отсутствии нитрификации) ограничивается возможностью перехода в более прочное соединение с гуминовыми веществами. Для кислых почв не исключена также возможность присутствия в качестве обменных оснований алюминия, вероятно в виде иона $Al(OH)^{++}$ и двувалентного железа (Popp, 1920). Наличие обменных ионов окисного железа (в виде $Fe(OH)^{++}$), по-видимому, может быть в более редких случаях ввиду того, что феррионы гидролизуются при более кислой реакции, чем ионы алюминия и закисного железа.

Свойства гуматов

Гуматы щелочных оснований растворимы в воде, образуя высокодисперсные коллоидные и молекулярные растворы. При действии растворов щелочей на свободную гуминовую кислоту, как показали исследования Оствальда и Редигера (Ostwald, Rodiger, 1929), идет в основном солеобразование, осложняемое в известных пределах явлениями пептизации. Последние наблюдаются при средних концентрациях щелочи (от 0,0015 н. до 0,02 н. NaOH, при 25 *см*^{3} раствора и навеске гуминовой кислоты в 0,05—0,04 *г*), тогда как при более высоких и при более низких концентрациях щелочи растворение имеет характер чистого солеобразования. По Одену (Oden, 1919), степень дисперсности гуматов зависит от количества связанного щелочного основания. Уже одной четверти последнего по сравнению с количеством, необходимым для полного замещения всех четырех карбоксильных групп, достаточно для перевода гуминовой кислоты в раствор, обнаруживающий свойства, переходные от типичного коллоидного раствора к истинному. При этом составе гумата, соответствующем однозамещенной соли $R_{hum}NaH_3$, раствор имеет слабокислую реакцию — pH около 5,0. Раствор двузамещенного гумата $R_{hum}Na_2H_2$ имеет pH 7,0, в то время как $R_{hum}Na_3H$ (pH — 9) и $R_{hum}Na_4$ (pH — 11) имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза

$$R_{hum}^{\cdots\cdot} + H_2O \rightleftarrows OH' + HR_{hum}^{\cdots}.$$

При избытке щелочи соль $R_{hum}Na_4$ постоянна и образует истинный раствор, что по Одену подтверждается следующими наблюдениями:

1. Отсутствие видимых частиц в ультрамикроскопе и наличие лишь слабо выраженного светового конуса, объясняемое большой величиной молекул.

2. Растворы щелочных гуматов при щелочной реакции не коагулируются концентрированными растворами солей сильных кислот (NaCl, KCl) и не изменяют при этом ультрамикроскопической картины.

3. Большая диффундирующая способность через пергамент и легкая фильтрация через свечу Шамберлана.

4. Постоянство растворов при взбалтывании с животным углем или сульфатом бария.

Перечисленные свойства более или менее общие для солей всех щелочных катионов, не исключая и NH_4.

Гуматы кальция и магния в лабораторных условиях легко получаются при коагуляции золей гуматов щелочных металлов хлористыми солями кальция и магния, причем для коагуляции требуется небольшой избыток прибавляемых электролитов по сравнению с количеством, необходимым для замещения щелочного основания на кальций или магний (Куртесов и Рабинович, 1935). При коагуляции хлористым магнием, кроме того, необходима еще и значительная концентрация названной соли; по опытам Куртесова и Рабиновича, 0,1 н. $MgCl_2$ не вызывает коагуляции и последняя наступает только при концентрации 0,4 н. $MgCl_2$ (Куртесов и Рабинович, 1935). Меньшая чувствительность золей щелочных гуматов к солям магния по сравнению с солями кальция находится в соответствии с различной устойчивостью гуматов кальция и магния к пептизации. Гумат кальция лишь слабо пептизируется при промывании осадка на воронке водой, тогда как гумат магния диспергируется почти полностью, подобно свежеосажденной гуминовой кислоте (Куртесов и Рабинович, 1935). Эти наблюдения находятся в согласии со старыми данными Шпренгеля (Sprengel, 1831), по которым свежеосажденный гуминовокислый кальций «растворяется» в 2000 частях воды при 16°, тогда как гуминовокислый магний обнаружил гораздо более высокую «растворимость» — 1 часть на 160 частей воды при той же температуре.

Для получения нейтрального гумата кальция (соответствующего замещению всех карбоксильных групп) пользуются насыщением геля гуминовой кислоты кальцием путем продолжительной обработки нейтральным уксуснокислым кальцием (Mattson, 1931).

Некоторая, хотя и незначительная, способность гумата кальция к пептизации объясняет нахождение в природе (в болотных почвах) конкреционных выделений его (с различными примесями) в виде доппелерита (Oden, 1919).

При взаимодействии щелочных гуматов с карбонатом кальция коагуляции не наблюдается (Гедройц, 1932; Udulft, 1924), что, вероятно, объясняется малой растворимостью $CaCO_3$ и образованием на поверхности его частиц пленки гумата кальция, затрудняющей дальнейшую реакцию. Наоборот, при действии углекислых щелочей на гумат кальция происходит образование растворимого гумата натрия, на чем основано применение углекислых щелочей для извлечения гуминовой кислоты. При обыкновенной температуре это извлечение, однако, очень неполно.

Гумат закиси железа считался Шпренгелем (Sprengel, 1831) за растворимую в воде соль. По исследованиям Одена, раствор имеет коллоидный характер, так как не проходит через коллодионный мешок. От прибавки солей коагулируется, но коагуляция обратима. Шпренгель писал, что образование гумата закиси железа происходит только в нижних, плохо проветриваемых слоях почв, так как на воздухе эта соль переходит в основную окисную. В настоящее время выяснилось, что закисные соединения железа в присутствии органических веществ и при низком pH оказываются устойчивыми даже при доступе кислорода воздуха, тогда как при нейтральной и щелочной реакциях происходит быстрое окисление (Бредфильд, 1936). На основании этих данных можно предполагать образование некоторых количеств гумата закиси железа в верхних горизонтах кислых подзолистых почв, что, может быть, играет известную роль в процессах оподзоливания благодаря значительной подвижности этой соли.

Гумат окиси железа. Свен Оден получил гумат железа, близко отвечающий формуле $(Fe \cdot OH)_2R_{hum}$ (содержание $Fe^{\cdot\cdot} = 7{,}2\%$) при

осаждении нейтральной щелочной соли гуминовой кислоты свежерастворенным в ледяной воде (во избежание гидролиза) $FeCl_3$.

Куртесов и Рабинович (1935) наблюдали резкий перегиб в кривой электропроводности, соответствующий определенному составу соли, при титровании однозамещенного щелочного гумата раствором $Fe(NO_3)_3$.

Как по данным Шпренгеля, так и по новейшим наблюдениям, «гуматы» окисного железа (коагуляты) наиболее трудно растворимы и не диспергируются водой.

Гумат Al . Пределы возможности существования гумата алюминия ($AlOH^{++}$) более широки, чем гумата железа, ввиду более ясно выраженного основного характера гидроокиси алюминия.

Наличие обменного алюминия может быть, как известно (Heimann, 1929; Kappen, 1916, 1920, 1929), источником обменной кислотности при взаимодействии с растворами нейтральных солей благодаря явлениям гидролиза:

$$Hum\ Al''' + 3KCl = Hum\ K_3 + AlCl_3$$
$$AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl.$$

На самом деле реакция, вероятно, может быть изображена несколько иначе:

$$(AlOH^{++})_3\ Hum + 4KCl = K_4\ Hum + 2Al(OH)Cl_2$$
$$Al(OH)Cl_2 + 2H_2O = Al(OH)_3 + 2HCl.$$

При повышении pH до реакции, близкой к нейтральной (выше pH 5,5), алюминий теряет способность к обмену ввиду перехода в гидрат окиси [1]. Образующийся при этом гумат гидроокиси алюминия имеет характер смешанного геля с пониженной емкостью обмена катионов по сравнению со свободной гуминовой кислотой.

Коагуляты гуматов алюминия, получаемые при коагуляции щелочных гуматов раствором $AlCl_3$, не пептизируются водой (Куртесов и Рабинович, 1935).

По Шпренгелю, «основной гумат» алюминия трудно растворим, тогда как «кислый гумат» обнаруживает заметную растворимость (Sprengel, 1831).

О солях группы «фульвокислот» Одена, или «крснатах» и «апокренатах» Берцелиуса и Мульдера, новых исследований не было. По данным названных авторов, соли щелочных оснований этих кислот растворимы. «Кренаты» Ca, Mg, Fe также растворимы, алокренаты растворимы труднее, но все же более, чем гуматы. «Кренат» Fe нетрудно растворим, «апокренаты» Fe и Al и «кренат» Al трудно растворимы, кислые соли Al (т. е. при малых количествах $Al(OH)_3$) растворимы.

О нерастворимости «солей» окисного железа и алюминия при слабокислой реакции говорят также позднейшие наблюдения; так, по Вакcману, вещества, растворимые в кислом фильтрате от осаждения гуминовой кислоты, при наличии в растворе железа и алюминия, осаждаются при нейтрализации до pH около 5—6. Эта фракция, названная Вакcманом «β-гумусом» в отличие от «α-гумуса», т. е. гуминовой кислоты, снова легко растворяется при подщелочении. Аналогичные явления наблюдаются и для «гуматов» гидроокисей железа и алюминия (т. е. для смешанных гелей), что объясняется с электрокинетической точки зрения (Mattson, 1931).

---

[1] Растворение алюминия, однако, возможно и в этом случае благодаря подкислению реакции вследствие вытеснения обменного водорода гуминовой кислоты основанием соли (Гейдройц).

Взаимодействие гумуса с гидроокисями железа и алюминия

Вопрос о реакциях взаимодействия гумусовых веществ с гидроокисями алюминия и железа обратил на себя внимание уже в первый период научного изучения гумуса, причем это взаимодействие объяснялось с точки зрения образования различных по растворимости солей с перегнойными кислотами. С развитием учения о коллоидах и применением его к объяснению почвенных процессов прежние представления о явлениях миграции железа и алюминия претерпели существенное изменение.

Одной из значительных экспериментальных работ по этому вопросу явилась работа Аарнио, исследовавшего условия взаимной коагуляции золей гидроокиси железа и алюминия с золями гумуса в целях выяснения условий образования ортштейнов, болотных и озерных руд (Aarnio, 1913).

Смешивая в различных соотношениях золи гидроокиси железа или алюминия с золем гумуса, представлявшего собой в одних случаях профильтрованную (недиализированную и диализированную) вытяжку из торфа, в других — диализированный золь гумата аммония, Аарнио обнаружил, что коагуляция железа гумусом происходит в значительно более узких пределах соотношений обоих золей, чем при взаимодействии золей алюминия и гумуса. Именно оказалось, что весовые отношения между Fe_2O_3 и гумусом в случаях их взаимного осаждения не превышают 1 : 3 и не падают ниже 1 : 0,2, тогда как для алюминия эти отношения колебались от $1Al_2O_3 : 30$ гумуса до $1Al_2O_3 : 1$ гумуса. Гумусовые золи различного происхождения оказывают неодинаковое влияние на золь гидрата окиси железа; диализированные золи гумуса имели более высокую коагулирующую способность, чем недиализированные.

Из опытов Аарнио следует, что за пределами соотношений, при которых происходит коагуляция, гидроокиси железа и алюминия могут сохранить свою подвижность в виде золей, причем пределы возможности существования золей железа значительно шире, чем для алюминия. Отсюда вывод автора о происхождении озерных и болотных руд за счет железа, вымываемого в виде золей при подзолообразовании. Однако у Аарнио отсутствуют экспериментальные наблюдения по вопросу об условиях образования золей железа и алюминия и о роли в этом процессе гумусовых веществ.

Несколько более косвенные данные об образовании и свойствах «гуматов» гидроокисей алюминия и железа были получены Матсоном (Mattson, 1931). Матсон получил свои «гуматы» путем смещения раствора N — гумата с растворами $AlCl_3$ и $FeCl_3$ при различных соотношениях гумуса к Al и Fe и при различных значениях pH; последнее достигалось путем прибавления NaOH к гумату натрия или HCl к растворам $AlCl_3$ и $FeCl_3$.

На основании своих опытов Матсон пришел к выводу, что в зависимости от pH смеси могут быть получены комплексы с весьма различным соотношением гумуса к Al и Fe, что он объясняет свертывающим действием образующегося «гумата» Al и Fe на гумус, присутствующий в избытке в растворе.

Получающиеся комплексы гумуса с $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ могут быть изоэлектричны или заряжены положительно или отрицательно в зависимости от отношений концентраций реагирующих веществ и от pH среды. В изоэлектрической точке комплекс выпадает целиком в виде осадка; при наличии положительного заряда в кислой среде или отрицательного — в щелочной они становятся высокодисперсными. pH изоэлектрической точки зависит от соотношения гуминовой кислоты к Al и Fe; при избытке гуминовой кислоты изоэлектрическая точка смещается в кислую сторону, при уменьшении содержания гуминовой кислоты эта точка передвигается в щелочную сторону.

Для железного комплекса изоэлектрическая точка лежит ниже, чем для алюминиевого, так как $Fe(OH)_3$ является более слабым основанием, чем $Al(OH)_3$. Об этом же различии в силе основности и нейтрализующего действия на гуминовые кислоты гидроокисей железа и алюминия говорят и опыты Андерсона и Байерса (Anderson, Byers, 1933).

К несколько иным выводам пришли Вишняков и Рабинович (1935), изучавшие влияние гуминовой кислоты и гуматов натрия на гидрат окиси железа, в качестве которого служила бобовая руда. Одновременно с гуминовой кислотой названными авторами было изучено также влияние трех органических кислот — уксусной, щавелевой и лимонной, затем соляной кислоты и водорастворимой фракции органического вещества из торфа. Эти исследования представляют интерес как попытка подойти к выяснению влияния низкомолекулярных органических кислот гумуса, присутствие которых можно предполагать в группе фульвокислот.

Из полученных авторами данных следует, что выводы Матсона, полученные с хлористыми солями Fe и Al, т. е. в присутствии соляной кислоты, не могут быть целиком распространены на процессы взаимодействия между гидроокисью железа и органическими кислотами, за исключением уксусной кислоты. Органические кислоты, как гуминовая кислота, так и более низкомолекулярные кислоты (наличие которых вероятно в группе «фульвокислот»), сообщают гидроокиси железа отрицательный заряд при всех значениях pH и могут пептизировать или даже растворять с образованием комплексных соединений гидроокись железа в условиях кислой или щелочной реакции, тогда как при средних значениях pH имеет место взаимная коагуляция. На основании полученных данных можно заключить, что принципиальной разницы во влиянии гуминовой кислоты, с одной стороны, и низкомолекулярных органических кислот (за исключением уксусной) — с другой,— нет. Поэтому можно предполагать, что группа фульвокислот играет одинаковую роль с гуминовыми кислотами, и разница в результатах, вероятно, обусловливается только различной степенью дисперсности, т. е. подвижности тех и других, особенно в свободном, ненасыщенном состоянии. Можно, по-видимому, полагать, что аналогичные явления происходят и с гидроокисью алюминия.

О значительной подвижности «гуматов» закиси железа было уже сказано выше. Относительно образования закисных соединений железа в почве можно отметить данные Афанасьева (Афанасьев, 1930), что восстановлению с большой легкостью подвергаются соли железа (с минеральными кислотами), тогда как восстановление гидрата окиси железа идет более медленно.

Взаимодействие гумуса с глинистой фракцией почв

Еще Шлезинг нашел, что количество электролита, необходимое для коагуляции глины, меняется в зависимости от наличия в растворе гумата; при увеличении содержания последнего требуется более значительная концентрация электролита.

Аналогичный вывод был сделан также Фиккендеем (Fickendey, 1906), однако без достаточного обоснования экспериментальными данными. Указания Шлезинга и Фиккендея были подтверждены обстоятельными исследованиями Одена (Oden, 1919) над коагуляцией анциловой (мало выветрившейся) глины и каолина. В обоих случаях защитное действие суспензии гуминовой кислоты и нейтрального гумата натрия было выражено вполне отчетливо, особенно при больших количествах гумуса, когда концентрация электролита, требовавшаяся для полной коагуляции, увеличивалась в 5 раз по сравнению с чистыми глинами; при достаточном содержании гумуса порог свертывания приближается к порогу свертывания чистой суспензии гуминовой кислоты.

По мнению Эренберга (Ehrenberg, 1924), защитное действие гумуса в отношении глинистых суспензий объясняется тем, что гумус обволакивает частички глины тонкой пленкой, благодаря чему эти частички приобретают свойства, присущие коллоидам гумуса, т. е. электролитический порог коагуляции возрастает.

Пептизирующее влияние водорастворимых органических веществ из грубого гумуса на глинистую почву было отмечено также Каппеном (Kappen, 1916, 1920). Изучая пептизацию гумусом каолина, Буцах (Buzagh, 1927) нашел, что раствор с коллоидной гуминовой кислотой оказал более высокое пептизирующее действие, чем молекулярный раствор гумата; величина пептизации, кроме того, изменяется в зависимости от количества каолина при одном и том же объеме раствора гумата и можно установить максимум пептизации.

При коагуляции глины, пептизированной гумусом, получаются агрегаты более рыхлого сложения, чем в случае чистой глины; этим объясняется благоприятное действие гумуса на физические свойства глинистых почв. По Эренбергу, это благоприятное (разрыхляющее) действие гумуса на глинистые почвы может быть обязано также, во-первых, наличию не вполне разложившихся органических остатков, а во-вторых, свертывающему действию больших количеств гумуса на глинистые суспензии. На возможность последнего явления было указано Шлезингом.

Этот процесс взаимодействия гумуса с глиной изучен еще недостаточно и механизм его пока неясен.

Ранее проведенные исследования Лейн показали, что влияние водорастворимых органических веществ (из свежего и разложившегося сена) на разные образцы глины было неодинаково; в то время как на две глины (часовоярскую и хвалынскую) влияние было пептизирующим, на третью глину (из моренного суглинка) органические вещества оказывали коагулирующее действие. Этот результат автор объясняет различным характером поверхности частиц глины, адсорбирующих органические вещества, причем можно предполагать, что часть последних вступает в химические реакции с поверхностью адсорбента. Тюлин считал возможным объяснить пептизирующее или коагулирующее действие органических веществ на разные глины различной ориентацией частиц адсорбированного вещества на поверхности глины, причем тот или иной способ ориентации ставится в связь с преобладанием гидрофобных или гидрофильных участков на поверхности адсорбента.

Эти предположения носят пока предварительный характер и для уточнения вопроса о характере взаимодействия гумуса с глинистой фракцией необходимы более детальные исследования, по возможности с индивидуальными соединениями, входящими в состав глины, к которым относятся различные алюмокремневые кислоты (каолин, монтмориллонит, бейделлит, галлоизит и др.). Адсорбция гуминовой кислоты каолином была установлена Буцах (Buzagh, 1927). Наблюдения Демолона и Барбье (Demolon, Barbier, 1927, 1929) показывают, что гумус и глина вступают в более тесное соединение, чем можно было предполагать, исходя из положения, что коллоидные свойства почв являются суммой свойств гумуса и глины.

По мнению Бредфильда (1936), это положение может быть верно только для нейтральных и щелочных почв. В случае же кислых почв более вероятно предположение о химическом соединении между некоторыми группами гумуса и некоторыми группами глин. Образование устойчивых комплексов глины (монтмориллонита) с гумусом, характеризующихся уменьшением растворимости гумуса в щелочи, обнаружено опытами Мейера (Meyer, 1935).

О наличии устойчивых соединений гумуса с глиной можно предполагать на основании того, что последовательная и повторная обработка почв

(например, чернозема) кислотой и щелочью оставляет еще заметную часть гумуса в глинистой фракции, несомненно освобожденной при такой обработке от свободных гидроокисей Fe и Al.

Интересные соображения по этому вопросу высказаны в недавней работе Сидери (1936), на основании оригинальных наблюдений за поведением смесей глины с гумусом и изучения в поляризованном свете органо-минеральных гелей второй группы по Тюлину. Эти наблюдения позволяют сделать предположение о микрокристаллической (смектической) структуре прочных соединений гумуса с глиной, причем образование их мыслится путем уплотнения наружного слоя ионов и понижения величины дзета-потенциала, с чем связано уменьшение обменной способности, которое отмечено Тюлиным (1934, 1937). Не исключена возможность, что здесь мы имеем дело с микрокристаллическими агрегатами.

Влияние гумуса на процессы выветривания минералов

Косвенное влияние. Косвенное влияние органического вещества на процессы химического выветривания минералов сказывается благодаря образованию конечных продуктов распада, как CO_2, азотная и серная кислоты при аэробных условиях, и H_2, H_2S и т. п. при анаэробных. Постоянное выделение углекислоты в непосредственном контакте с минеральной частью почвы, несомненно, значительно усиливает общеизвестные процессы выветривания силикатов и алюмосиликатов, происходящие под влиянием CO_2 и H_2O атмосферы. А образование азотной и серной кислот, даже в незначительных количествах, может сильно повышать концентрацию водородных ионов, обусловливая характерные черты кислотного выветривания. Особенно большое значение в этом последнем рядом авторов, и особенно Бланком, приписывается серной кислоте, образующейся при окислении серы белковых веществ. По мнению Бланка, именно серной кислоте, а не гуминовым кислотам, принадлежит главная роль в так называемом гуминовокислом выветривании пород в районах распространения кислого «грубого» гумуса и торфа (Blanck, 1929, 1933). В этом взгляде есть значительная доля преувеличения, хотя наличие серной кислоты в кислых почвах в ряде случаев несомненно. Образующиеся под влиянием серной кислоты сульфаты вследствие своей растворимости легко подвергаются вымыванию. При анаэробных условиях выделение H_2 ведет к образованию сернистых соединений; возникновение последних может быть обязано также восстановлению сульфатов.

Непосредственное влияние гумуса на процессы выветривания. Вопрос о непосредственном влиянии гумусовых веществ на процессы выветривания силикатов и алюмосиликатов до сих пор еще недостаточно изучен.

Взгляды и выводы прежних авторов (см. Глинка, 1931) о разлагающем действии гумусовых веществ и, в частности, гуминовой кислоты на силикаты и алюмосиликаты не были подтверждены убедительными экспериментальными данными. Опытные исследования Никласа (Niklas, 1912) по изучению влияния торфа и наблюдения, произведенные по этому же вопросу А. Никифоровым (1908), скорее приводят к обратному выводу о слабом влиянии гумусовых веществ на выветривание силикатов и алюмосиликатов.

Более определенные результаты были получены К. Д. Глинкой в опытах по изучению влияния гуминовой кислоты (выделенной из лесного суглинка и подзола) и щелочных гуматов (Глинка, 1906).

Свободная гуминовая кислота, по мнению Глинки, действует на алюмосиликаты подобно углекислоте, отнимая основания и способствуя отщеплению избытка кремнезема, т. е. усиливает гидролиз, происходящий под влиянием воды. Полуторные окислы при этом в раствор не переходят.

Разложение фосфатов кальция гуминовой кислотой и щелочными гуматами было установлено уже давно рядом исследователей (см. Глинка, 1931) и подтверждается многочисленными работами современных авторов. Аналогичные явления были установлены и в отношении фосфатов Al и Fe, хотя здесь имеются и противоречивые данные. Из новейших работ по этому вопросу можно отметить работу А. П. Вишнякова (1935), выводы которого вносят поправки к установившимся взглядам. По данным Вишнякова, гуминовая кислота не переводит фосфорную кислоту фосфатов кальция и железа в молекулярный раствор. Гуматы натрия вызывают пептизацию фосфатов кальция, что автор объясняет образованием гидрофильной оболочки на поверхности частиц фосфата кальция, которая, благоприятствуя процессу пептизации, препятствует молекулярному растворению фосфата. Аналогичное объяснение дается факту сильно пептизирующего действия гуматов (молекулярной степени дисперсности) на фосфаты железа при щелочной реакции. Здесь, однако, не исключена возможность образования комплексных соединений гуминовой кислоты и железа и переход части фосфата в молекулярно-дисперсное состояние. К сожалению, у автора отсутствуют данные по изучению влияния гуминовой кислоты в условиях кислой реакции, так как при незначительной концентрации гуминовой кислоты она нейтрализовалась взятым для опыта количеством фосфата (особенно в опытах с фосфатом кальция). Этот факт, однако, указывает на способность гуминовой кислоты отнимать основание из фосфатов, что дает право предполагать, что при избытке гуминовой кислоты, по сравнению с фосфатами, может происходить вытеснение последней в свободном состоянии. На эту способность гуминовой кислоты замещать PO_4 при взаимодействии с коллоидными фосфатами Al и Fe указывает Matson (Mattson, 1931), который, однако, отмечает, что это вытеснение идет с гораздо большим трудом, чем вытеснение SiO_3 из коллоидных алюмосиликатов.

Это предположение находится в соответствии с фактом положительного действия фосфоритов на кислых почвах, хотя причины этого, может быть, связаны не только с влиянием гуминовой кислоты, но и более энергичных низкомолекулярных органических кислот, а также с влиянием свободных минеральных кислот, например серной кислоты, если принять во внимание указанные выше взгляды Бланка, а также Каппена и др. Однако и в этом случае на долю гуминовых веществ выпадает известная, хотя и косвенная роль, ввиду установленной способности гуминовой кислоты в известной мере разлагать соли сильных кислот с выделением последних в свободном состоянии (Heimann, 1929; Kappen, 1916, 1920; Rindell, 1911, 1913). Увеличение растворимости фосфорной кислоты при взаимодействии гуминовой кислоты с фосфоритом в присутствии солей минеральных кислот было установлено еще К. Тарховым (1881), затем И. Белецким (1880).

По Демолону (Demolon, 1933), в вытеснении фосфорной кислоты в подвижной форме активную роль играют и нейтральные гуматы, причем гуматы не менее, а даже более активны, чем цитраты и оксалаты (Demolon, Bastisse, 1934); это заключение, однако, не подтвердилось в исследованиях других авторов (Вишняков, 1935).

Органо-минеральные соединения

Вопрос об органо-минеральной структуре гумусовых веществ, т. е. о наличии в последних зольных элементов, находящихся в конституционной связи, был выдвинут в связи с предположением Грандо (Grandeau, 1878, 1872) о том, что «matière noire» (черное вещество), извлекаемое аммиаком (после предварительной обработки почвы слабой соляной кислотой), играет важную роль в обеспечении растений элементами золы.

Благодаря этому было обращено большое внимание на определение в «matière noire» и в гуминовой кислоте зольных элементов, и были высказаны взгляды об органо-минеральном характере гумусовых веществ, содержавших, по полученным данным, значительные, но очень колеблющиеся количества золы. Так, известно предположение Густавсона (1889) о замещении железом и алюминием водорода спиртовых остатков. Большой удар этим взглядам был нанесен Г. Ф. Нефедовым, применившим для фильтрования щелочных вытяжек свечу Шамберлена и получившим очень незначительный процент золы (Нефедов, 1894, 1897). В дальнейшем при применении других методов очистки ряду авторов удалось получить почти беззольные препараты гуминовой кислоты (Шмук, 1924, 1930; Detmer, 1871). На основании этого, а также принимая во внимание очень изменчивый состав золы, что может быть объяснено различными способами получения препаратов, Шмук считает, что единственными элементами, которые могут находиться в конституционной связи с гуминовой кислотой, являются только сера и фосфор, связанные с протеиновым комплексом. Все же прочие элементы, кремний, железо, алюминий и другие, принадлежат минеральным примесям, и содержание их зависит от способа очистки (Шмук, 1930). Тищенко и Рыдалевская (1936), применяя один и тот же способ очистки (фильтрование через свечу Шамберлена), получили из каштанового, обыкновенного и мощного черноземов и из торфяно-болотной почвы гуминовую кислоту с содержанием золы от 3 до 4%, тогда как гуминовая кислота из деградированного чернозема, рендзины и подзолистой почвы содержала соответственно 9,81, 10,84 и 15,32% золы. Анализ последней из рендзины, подзолистой и торфяно-болотной почвы обнаружил, что главная масса ее состояла из окислов железа и алюминия (от 78,6 до 91,76%), «каким-то образом прочно связанных с органической массой этих кислот». Наличие золы, однако, не отразилось на количестве карбоксильных и фенол-гидроксильных групп, которое оказалось одинаковым с гуминовыми кислотами из типичных и южного черноземов.

На прочность связи алюминия с «апокреновой кислотой» указал еще Берцелиус (Berzelius, 1839), отметивший, что при всех операциях выделения последней она неизменно сопровождалась алюминием. Имеем ли мы в указанных случаях явления коллоидно-химического характера или же конституционную связь в форме, например, комплексных соединений, пока с определенностью неизвестно. Приблизительно в таком же положении находится и вопрос о растворимом соединении кремнекислоты с «креновой кислотой», указания на которые мы находим у Берцелиуса и Мульдера. В последнее время появились указания на наличие комплексных органических ионов, обнаруживаемых при электродиализе. Вильсон и Стэкер (Wilson, Staker, 1935) нашли, что некоторое количество металлических оснований переносится к аноду, по-видимому, как часть комплексных органических анионов. С другой стороны, кремний, который иногда находят на катоде (Löddesöl, 1932), возможно, является частью комплексного органического катиона (Wilson, Staker, 1935).

Общие выводы о формах связи гумуса с минеральной частью почвы

На основании изложенного можно наметить несколько характерных форм связи органических веществ почвы с минеральной частью последней. Включая случаи накопления органического вещества почти в чистом виде, эти формы можно подразделить на следующие главные группы:

1. Гумусовые вещества в свободном или почти в свободном состоянии.
2. Гумусовые вещества в форме гуматов сильных оснований: а) с кальцием и отчасти с магнием, б) с натрием (и магнием).

3. Гумусовые вещества в форме «гуматов» и смешанных гелей с гидроокисями алюминия и железа.

4. Гумусовые вещества, прочно связанные с глиной («аргиллогумины»).

5. Гумусовые вещества в форме комплексных органо-минеральных соединений (с Al, Fe, P, Si).

Эти формы обладают, как можно было видеть из предыдущего изложения, различными свойствами. Шпрингер (Springer, 1936а), предложивший почти такое же подразделение на группы, дает следующую характеристику их на основании изменения растворимости гуминовых веществ в Na_2CO_3 и NaOH (по окраске) под влиянием предварительной обработки соляной кислотой:

1. Обработка кислотой не оказывает влияния на интенсивность окраски щелочных вытяжек, т. е. максимальная окраска получается при непосредственном извлечении щелочами: а) гумусовые вещества большей частью в свободном состоянии (торф, грубый гумус, альпийский гумус); б) гумусовые вещества в рыхлой связи с двузначными катионами Ca и Mg (слабоподзолистые, луговые).

2. Обработка кислотой повышает интенсивность окраски щелочных экстрактов (т. е. увеличивает растворимость гумусовых веществ).

Гумусовые вещества находятся в прочной связи с Ca и Mg; трехвалентные катионы не участвуют. (Почвы черноземного типа, нейтральные болотные и полуболотные — anmorige, настоящие буроземы с нейтральной и щелочной реакцией, хорошие культурные почвы.)

3. Обработка кислотой понижает интенсивность окраски щелочных вытяжек вследствие растворимости гумусовых веществ в кислоте.

Гумусовые вещества находятся в связи с ионами Fe и Al и образуют растворимые в кислоте гуматные комплексы (почвы подзолистого типа): а) Na_2CO_3, как и NaOH, растворяет гуминовые вещества полностью; обработка ацетил-бромидом не влияет на интенсивность окраски, рыхлая связь гумусовых веществ с полуторакислами; б) только NaOH растворяет гумусовые вещества комплекса. Растворимость в соде только после обработки ацетил-бромидом, благодаря отделению полуторакисей (вследствие растворения в уксусной и бромистоводородной кислоте), прочная связь гумусовых веществ с R_2O_3.

4. Гуминовые кислоты находятся в комплексной связи с минеральными кислотами и основаниями — гумокремневые кислоты; гумофосфорные кислоты, комплексные Fe, Al — гуминовые кислоты (слабо деградированные буроземы, кислые луговые почвы, в которых без обработки кислотой экстракция щелочью дает максимум интенсивности окраски; поглощенные катионы — H, Ca, Mg, Fe и Al отступают на задний план)

Классификация Шпрингера представляет несомненный интерес как попытка подхода к характеристике форм связи гумусовых веществ с минеральными на основании сравнительно простых определений.

Однако ряд положений Шпрингера остается неясным, например понятия о «рыхлой» и «прочной» связи гумусовых веществ с Ca и Mg, с полуторными окислами, далее — отсутствие видимой разницы между третьей и четвертой группой, а также отсутствие в предложенной схеме соединений гумусовых веществ с глиной, которые присутствуют в почвах черноземного типа, на что имеются определенные указания в другой работе самого Шпрингера (Springer, 1936б).

Несомненно, что перечисленные выше основные формы встречаются в природе не в чистом виде, а в различных сочетаниях друг с другом, характер которых определяется совокупностью условий почвообразования. Этим, может быть, объясняется необходимость подразделения групп Шпрингера на подгруппы. Вопрос же о методике установления различ-

В дальнейшем, когда благодаря гидролизу в растворе окажется большое количество щелочи, начинает действовать щелочной раствор гумата. Опыты с щелочными растворами гуматов привели названного автора к заключению, что эти растворы представляют собой чрезвычайно энергичный реактив; при действии их на природные силикаты происходит не только частичное разложение последних, но и сложный обмен между неразложенной частью алюмосиликата и минеральным комплексом раствора, причем в обменную реакцию, кроме щелочей и щелочных земель, вступают и полуторные окислы.

Раманн (Ramann, 1911) выдвинул взгляд о решающей роли гумусовых веществ в каолинизировании полевошпатовых пород. По его мнению, нормальное выветривание под влиянием атмосферных деятелей не может привести к образованию залежей каолинита, так как в этом случае железо выделяется в форме окиси, между тем при каолинизировании железо удаляется. Каолинизирование по Раманну происходит под слоем торфа, причем железо удаляется в форме гумата или в виде комплексных органических соединений.

Это мнение об образовании каолинита под торфяниками нашло ряд последователей в Германии, где в пользу его говорила связь между залежами каолинита и бурых углей (Blanck, 1929). Однако дальнейшие исследования привели к выводу, что указанная связь не является генетической и что мнение о каолинизировании пород под влиянием торфа не соответствует действительности; влияние это приводит к результатам, более сходным с подзолообразованием, чем с каолинизированием. Отрицательный вывод в отношении взглядов Раманна получил особую убедительность после работ Гаррасовица, согласно которому каолинизация представляет собой промежуточную стадию на пути образования аллитов и обязана вымыванию кремнекислоты при сохранении глинозема, тогда как под влиянием гумусовых веществ происходит вымывание последнего и накопление кремнезема.

Здесь, однако, можно отметить, что указанные явления, характерные для подзолообразования, захватывают, как правило, только поверхностный горизонт, под которым располагается часто более мощный иллювиальный горизонт, характеризующийся накоплением глинозема. Что же касается кремнекислоты, то она вымывается и при подзолообразовании (Гедройц, 1927; Tamm, 1920, 1931); об этом свидетельствует значительное содержание SiO_2 в естественных водах, содержащих одновременно и водонерастворимый гумус. По исследованиям Матсона (Mattson, 1931), гуминовая кислота энергично вытесняет ион SiO_3 из коллоидальных алюмосиликатов. Вымывание кремнекислоты в присутствии растворимых гумусовых веществ также вполне понятно с коллоидно-химической точки зрения, поскольку оба золя — кремнекислоты и гумуса — имеют отрицательный заряд.

Таким образом, в вопросе о роли гумуса в процессах выветривания силикатов и алюмосиликатов имеются различные мнения, основанные на недостаточно полном изучении явлений. Наиболее определенные данные, полученные Глинкой, которые устанавливают различный ход процессов при кислой и щелочной реакциях, относятся только к одной группе сложного комплекса веществ, входящих в состав гумуса, именно к гуминовой кислоте; влияние же других групп соединений, в частности — более подвижных низкомолекулярных органических кислот, характерных для кислого гумуса влажных областей, на процессы выветривания силикатов почти не затронуто исследованиями.

Более определенные данные имеются в отношении влияния гумусовых веществ на разложение карбонатов и фосфатов. На разложении карбонатов гуминовыми кислотами основан предложенный Такке метод определения кислотности торфяных почв (Tacke, 1897).

ных форм, особенно в сочетании друг с другом, требует еще дальнейшей разработки. Особенно неясен пока способ установления последней формы — комплексных соединений.

Роль гумуса в формировании почвенного профиля

Роль гумуса в формировании почвенного профиля различных почв двоякая: во-первых, как составной части почв, с которой связан ряд характерных свойств почвы или отдельных ее горизонтов; во-вторых, как фактора, влияющего на процессы изменения минеральных веществ и передвижения их из одних горизонтов почвы в другие. Другими словами, с наличием гумуса связаны как современное состояние и свойства почвы, так и ее развитие в прошлом.

Значение той и другой роли гумуса зависит, с одной стороны, от количества гумуса и форм его накопления, а с другой — от его качественного состава и свойств То и другое находится в неразрывной связи с общим ходом почвообразования и в тесной зависимости от разнообразного сочетания условий последнего.

РОЛЬ ГУМУСА В ПРОЦЕССАХ РАЗВИТИЯ ГЛАВНЫХ ПОЧВЕННЫХ ТИПОВ

Роль гумуса в процессах подзолообразования

Значение гумуса, как одного из важных или даже решающих факторов в развитии характерного профиля подзолистых почв, можно считать общепризнанным. Однако вопрос о ближайшем характере влияния гумуса на процессы подзолообразования до сих пор не вполне ясен и по этому вопросу высказаны различные взгляды.

С точки зрения прежних авторов, основанной на учении Берцелиуса и особенно Мульдера о перегнойных кислотах, решающее значение в процессах подзолообразования приписывалось «креновой» и «апокреновой» кислотам, причем с влиянием первой, принимая по внимание растворимость «кренатов» Ca, Mg, Fe" и Al, связывалось развитие подзолистого горизонта, тогда как накопление железа и алюминия в иллювиальном горизонте, особенно если последний выражен в форме ортштейна, объяснялось переходом «кренатов» названных элементов в «апокренаты» (и FeO — в Fe_2O_3) под влиянием окислительных процессов в периоды просыхания почвы. Наиболее подробное изложение этой точки зрения было дано Сибирцевым (Сибирцев, 1900, 1901), который отметил также, что условиями, способствующими обращению почвы в подзол, кроме накопления в поверхностном горизонте перегнойных кислот типа «креновой» и «апокреновой», являются: а) периодическая фильтрация влаги, б) бедность почвенной массы цеолитами и другими солеобразными минеральными веществами и в) временное преобладание восстановительных процессов над окислительными, вызываемое насыщением почвы водой; при этом окись железа переходит в закись, т. е. в подвижное состояние.

Сибирцевым же было высказано предположение, что осаждение железа в ортштейнах может быть отчасти обязано деятельности железобактерий. Позже это предположение было повторено Хорнбергером (Hornberger, 1910), однако не получило определенного подтверждения.

В настоящее время изложенная выше точка зрения защищается Вильямсом (Вильямс, 1931, 1935а, б, 1936) с тем, однако, отличием, что апокреновая кислота считается им за продукт не окисления, а наоборот, восстановления креновой кислоты под влиянием анаэробных бактерий; кроме того, Вильямс предполагает не только растворение свободных гидратов окисей Al и Fe (а также фосфатов) под влиянием «креновой» кислоты, но и распад алюмосиликатного каолинового ядра, причем алюминий выносится в форме «крената», а кремнекислота частью вымывается

в состоянии коллоидного раствора, частью же выделяется в виде аморфной кремнеземистой присыпки. Эти взгляды, однако, не подкреплены экспериментальными данными и в отношении аморфного кремнезема противоречат данным Гедройца (1927, 1929). Можно упомянуть, что Мюллер (Müller, 1887), стоявший также на химической точке зрения, представлял процесс оподзоливания в более простой форме, не выделяя роли «креновой» и «апокреновой» кислот. По его мнению, гуминовые кислоты и их кислые соли растворяют окись железа, раствор вымывается вглубь и, приходя в соприкосновение с более значительным количеством оснований, образует осадок основных гуматов.

С развитием учения о коллоидах на смену этим чисто химическим представлениям, особенно за последние три десятилетия, пришли взгляды, объяснявшие процессы оподзоливания и ортштейно-образования с точки зрения коллоидной природы гуматов. Эта точка зрения была развита Майером (Mayer, 1880), Коссовичем (1906, 1910), Ротером (Rother, 1912), Аарнио (Aarnio, 1913, 1928), Моррисоном (Morrison, 1922), Глинкой (1924) и другими исследователями и сводится в общих чертах к следующему. При кислой реакции в верхних горизонтах, в которых сосредоточена главная масса органического вещества, гумусовые коллоиды приобретают большую степень дисперсности и оказывают защитное действие на минеральные коллоиды (в виде гидратов Al и Fe) и на глинистые частицы. Вымываемые из верхних горизонтов золи и суспензии осаждаются (коагулируются) на некоторой глубине под влиянием электролитов, нейтрализующего действия невыщелоченных оснований или путем взаимной коагуляции противоположно заряженных золей. Необходимым условием для развития процесса оподзоливания является предварительное вымывание из верхних горизонтов карбонатов кальция и магния и других простых солей.

В дополнение к этому некоторые авторы (Коссович, 1906, 1910; Mäkinen, 1914) предполагали также возможность восстановления окиси железа в закись, которая легче, чем окись железа, переходит в подвижное состояние под влиянием гумусовых веществ. Возможность этого явления подтверждается позднейшими работами (Афанасьев, 1930; Бредфильд, 1936; Anderson a. Byers, 1933).

Обстоятельное освещение процессов подзолообразования с коллоидно-химической точки зрения было дано, как известно, Гедройцем (1929), который на основании своих исследований развил следующие представления. Первой стадией подзолообразования является вступление в поглощающий комплекс водородного иона; развитие этой стадии возможно после вымывания простых солей. Вступление водородного иона вызывает процессы, характерные для второй стадии подзолообразования; они состоят в энергичном распылении поглощающего комплекса, причем гуматная часть последнего вымывается в форме коллоидных золей гуматов, а алюмосиликатная часть подвергается распаду на кремнекислоту и гидроокиси алюминия и железа. Вымываясь вниз, они могут снова коагулироваться в горизонте В. Как можно видеть, по Гедройцу, главная причина оподзоливания — наличие обменного водородного иона, вступление которого в поглощающий комплекс объясняется условиями влажного климата. Гумусовые вещества, согласно изложенному представлению, играют не активную, а только пассивную роль, подвергаясь распылению вместе с коллоидными алюмосиликатами.

К другому выводу, принимающему во внимание активную роль гумусовых веществ в процессах подзолообразования, пришел Матсон (Mattson, 1932), развивший учение об изоэлектрическом выветривании, в основе которого лежит взгляд об амфотерном характере почвенного коллоидального комплекса. Основываясь на собственных экспериментальных исследованиях по изучению поведения почвенных коллоидов, Матсон при-

ходит к выводу, что характерные изменения в пределах профиля подзолистой почвы должны быть приписаны преобладающему pH различных горизонтов. В свою очередь, pH обусловливается климатом и растительностью, которые кладут начало образованию гумусового слоя. Характерный белесый горизонт подзола является результатом кислого гидролиза коллоидного комплекса, который (гидролиз) приводит к ионизации полуторных окислов, играющих роль базоидной части комплекса. Железо и алюминий направляются вниз главным образом в виде ионных комплексов в соединении с органическими (гуминовыми), кремниевыми и другими кислотами. Эти ионные комплексы осаждаются в горизонте В, где pH выше и комплекс поэтому ближе к изоэлектрическому состоянию. На основании теории изоэлектрического выветривания, состав амфотерного комплекса должен зависеть от преобладающего pH таким образом, что, чем pH выше, тем больше должно быть в комплексе базоидов (т. е. полуторных окислов). Низкий pH должен, наоборот, привести к образованию комплекса, в котором соотношение между ацидоидами и базоидами широкое. В подзолистом горизонте коллоидный комплекс, теряя часть полуторных окислов, характеризуется широким отношением ацидоидов к базоидам, причем в состав первых, кроме SiO_2, входят гуминовые кислоты, замещающие кремнекислоту, которая, как известно, также подвергается вымыванию из этого горизонта (Гедройц, 1929; Tamm, 1920, 1931). Коллоидный комплекс в горизонте В, где pH выше, обладает относительно узким соотношением между ацидоидами и базоидами.

Будучи сходной в общих чертах с представлениями Гедройца, концепция Матсона, однако, отличается тем, что гумусовым веществам отводится важная активная роль как в создании условий, необходимых для оподзоливания (влияние на pH), так и в процессах перемещения полуторных окислов и кремнекислоты из подзолистого горизонта в горизонт В.

Теория Матсона встретила сочувственное отношение со стороны ряда авторов (Aaltonen, 1935; Joffe, 1931), хотя она и не исчерпывает всей сложности явлений, происходящих при процессах подзолообразования, так как не касается вопроса о разложении первичных минералов, которое установлено новейшими работами (Роде, 1931; Вишняков и Рабинович, 1935).

Не считая необходимым вдаваться в критику теории «изоэлектрического выветривания», развитую Матсоном, можно напомнить сказанное уже выше по поводу результатов работы А. П. Вишнякова и С. А. Рабиновича (1935), которые не совпадают с теорией изоэлектрического выветривания, так как при всех значениях pH гидроокись железа в присутствии гуминовой и низкомолекулярных органических кислот (за исключением уксусной) обнаружила отрицательный заряд.

Значительная часть экспериментальных исследований по выяснению роли гумуса в процессах подзолообразования была проведена путем изучения взаимодействия минеральных коллоидов с препаратами гуминовой кислоты. Между тем, как уже было указано выше, содержание гуминовой кислоты в подзолистых почвах незначительно, и объяснение явлений оподзоливания влиянием гуминовой кислоты кажется более применимым к оподзоленным почвам лесостепи, чем к подзолистым почвам северной лесной зоны.

Исследования Аарнио показали, что результаты взаимодействия естественных гумусовых золей с коллоидными растворами $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ могут быть различными в зависимости от состава первых. И хотя работа Вишнякова и Рабиновича не обнаружила существенного различия во влиянии гуминовой кислоты и простых органических кислот на гидроокись железа, тем не менее вопрос о значении специфических особенностей состава гумуса подзолистых почв на процессы подзолообразования нельзя считать окончательно выясненным.

Данные о составе гумуса подзолистых почв, полученные с применением современных методов исследования, пока также недостаточны для определенного суждения по этому вопросу.

По мнению Вакcмана (Waksman, 1936), нет надобности принимать существование «гуминовых» и «креновых» кислот, чтобы объяснить передвижение специфических органических комплексов в процессе подзолообразования. Вследствие недостатка оснований, два главных компонента гумуса по Вакcману — лигнин и протеин, легко диспергируются в воде и выносятся в нижние горизонты, где осаждаются благодаря более значительной концентрации оснований. Однако Вакcман совершенно не касается при этом вопроса о передвижении минеральных веществ.

Выше мы видели, что относительное содержание «лигнина», по Вакcману, в минеральных горизонтах подзолистых почв незначительно и уменьшается с глубиной. По-видимому условия разложения органических остатков в верхнем горизонте при кислой реакции и преобладании процессов сквозного промывания ведут к энергичному гидролитическому и отчасти окислительному распаду лигнина наравне с углеводами. А малое содержание гуминовой кислоты свидетельствует о неблагоприятных условиях гумификации или о сильном гидролизе образующихся гуминовых веществ, не достигающих высокой степени уплотнения и полимеризации. Как уже отмечалось раньше, по Тищенко и Рыдалевской (1936), гуминовые кислоты из северных почв сохраняют еще «отзвук углеводного состава растительных организмов» и в химическом смысле являются более молодыми по сравнению с таковыми в черноземах, отличаясь от последних меньшей сложностью строения молекул. Последнее хорошо согласуется с высокой дисперсностью гумуса подзолистых почв.

Высокая дисперсность гумуса подзолистых почв и связь его с полуторными окислами объясняет значительную растворимость органического вещества не только в щелочах (без предварительного промывания кислотами), но и в разведенных минеральных кислотах на холоду. Эта особенность наиболее резко выражена в гумус-иллювиальных горизонтах, но она наблюдается и в горизонтах A_1 и A_2, причем одновременно с органическими веществами в раствор переходят в значительном количестве Al и Fe. Легко растворимая в кислотах фракция обнаруживает свойства «гуматов» железа и алюминия, по Матсону,— при нейтрализации около pH 5,0—6,0 она выпадает в виде осадка, при незначительном подщелочении снова растворяется. Из этих наблюдений можно сделать вывод, что процессы передвижения полуторакисей в подзолистых почвах в значительной мере обязаны именно этой фракции гумуса.

В табл. 24 мы приводим полученные в нашей лаборатории данные по изучению состава гумуса в некоторых гумус-иллювиальных горизонтах подзолистых почв Из данной таблицы можно видеть, что органическое вещество в этих горизонтах характеризуется широким соотношением между углеродом и азотом и резко повышенной степенью окисленности, что, вероятно, обязано накоплению карбоксильных групп.

Анализ фракции, растворимой в 0,5 н. H_2SO_4 (табл. 24), показывает еще более широкое отношение углерода к азоту, особенно в богатых гумусом образцах (около 60 : 1), так что эта часть гумуса почти безазотистая.

Определение уроновых кислот в этой фракции показывает, что на долю последних приходится от 16 до 26%, что не покрывает указанной степени окисленности, которая близко соответствует теоретической степени окисленности «апокреновой» кислоты, по Мульдеру, которая при формуле $C_{48}H_{24}O_{24}$ равна — 12,5% (для «креновой» — при $C_{24}H_{24}O_{16}$ она равна ÷ 8,3%). Содержание редуцирующих сахаров очень незначительно.

На основании этих данных можно прийти к заключению, что в гумус-иллювиальных горизонтах происходит накопление специфических, бедных азотом и высоко окисленных соединений, природа которых пока

Таблица 24

Состав фракции, растворимой в 0,5 н. H_2SO_4 на холоду из гумус-иллювиальных горизонтов

(Анализы В В Пономаревой и М М Кононовой)

Почва	C_{CO_2}	$C_{ок}$	N	$C_{CO_2} - C_{ок}$, % к С	С	N	С уроновых кислот, % к С фракции	Сахар, % к почве	С фракции, % к общему углероду в почве
	% к почве								
Подзолистая, легкосуглинистая (Ленинград)	0,55	0,50	0,016	+9,1	34,4	- -		0,09	29,1
Подзолистая супесчаная (Карелия) . . .	—	5,64	0,087	—	61,4	16,2		—	71,9
Слабоподзолистая тундровая (Хибины) . . .	11,67	10,35	0,200	+11,3	58,3	26,7		0,62	57,5

остается неясной и заставляет обратить внимание на забытые «креновую» и «апокреновую» кислоты Берцелиуса и Мульдера или на группу «фульвокислот» Одена.

Интересно отметить, что фракция, извлекаемая 0,5 н. H_2SO_4 из верхних горизонтов подзолистых почв с грубым гумусом, также характеризуется широким соотношением между С и N, если из растворимого азота вычесть аммиачный азот. Это видно из данных табл. 25.

Таблица 25

Фракция, растворимая в 0,5 н. H_2SO_4 на холоду

Почва	Горизонт	Глубина, см	С		N		С N
			% к почве	% к общему С	% к почве	% к общему N	
Подзолистая с грубым гумусом (Pic. myrtillosum)	A_0	0—2	1,22	2,42	0,020	0,9	61,0
	A_0	2—6	0,78	1,98	0,027	1,9	28,9
Слабоподзолистая муллевого типа	A_0	0—9,5	0,32	2,76	0,043	7,3	7,4
	A_1	0,5—6,5	0,16	7,17	0,009	4,7	18,8

Наоборот, почвы муллевого типа со слабо развитой и быстро минерализующейся подстилкой дают вытяжки с более узким соотношением С : N. Это различие хорошо соответствует разнице в интенсивности оподзоливания, более значительной при наличии грубого гумуса в виде надпочвенного слоя полуразложившейся более или менее гумифицированной подстилки, чем в подзолистых почвах муллевого типа. В последних, и в особенности в серых лесных почвах лесостепи, роль гумуса, по-видимому, сводится главным образом к пептизирующему и разлагающему действию на минеральные коллоиды, тогда как в подзолистых почвах с грубым гумусом имеют место явления более энергичного кислотного выветривания первичных силикатов. Это различие находится в соответствии с результатами исследования по изменению силикатной части при процессах подзолообразования в лесной и в лесостепной зонах (Роде, 1931; Завалишин, 1935). Следует, однако, отметить, что как муллевый, так и грубогумусный тип не устойчивы и могут переходить один в другой в зависимости от характера растительности, особенно под влиянием человека (Lundblad, 1924). Поэтому подзолистые почвы муллевого типа в настоящее время могут по составу минеральной части носить черты, присущие подзолистым почвам с грубым гумусом.

Менее ясен пока вопрос о роли гумуса в процессах развития почв влажных субтропических и умеренно теплых областей, хотя в значении

гумуса в этих процессах едва ли можно сомневаться, так как имеющиеся данные анализов обнаруживают в этих почвах не менее, а даже более высокие запасы органического вещества по сравнению с северными подзолистыми почвами.

Возможно, однако, что это значение ослабляется прочной связью устойчивых к разложению гумусовых веществ с глиной, тогда как более подвижные фракции гумуса подвергаются разложению при условиях высокой температуры и влажности. Этот вопрос требует еще изучения.

Роль гумуса в развитии черноземов, каштановых почв и сероземов

Отличительные черты почв черноземного типа и происхождение черноземов достаточно известны из общих курсов почвоведения, и поэтому нет надобности останавливаться на их описании. Как по размерам и по форме накопления гумуса, так и по его составу черноземы занимают исключительное положение в ряду так называемых минеральных почв. В черноземах мы имеем наиболее благоприятное сочетание условий для гумификации, т. е. для образования гуминовых веществ, и для гумофиксации, т. е. для закрепления их на месте образования. Образование гумуса в черноземах обязано главным образом, если не исключительно, остаткам богато разветвленной и сильно развитой корневой системы степной растительности. Предположения Рупрехта (1886), Докучаева (1883) и (в первых работах) Костычева (1876) о возможности вмывания гумуса сверху, в форме растворов (гумата аммония), или механически, были подвергнуты критике со стороны Костычева в его дальнейших работах, в которых он пришел к выводу, что вмывание органических веществ, образующихся при разложении надземных остатков, не играет роли в образовании гумуса черноземов (Костычев, 1886).

Равномерное распределение гумуса в пределах каждого горизонта, по Костычеву (1889), объясняется деятельностью микроорганизмов, особенно мицелия грибов, разрастающегося в стороны от гниющих корней. На основании данных С. П. Кравкова это явление может быть объяснено также значительным содержанием водорастворимых веществ в корневых остатках (Кравков, 1908).

Указанный вывод об отсутствии вмывания гумуса сверху косвенно подтверждается хорошо известным для типичных черноземов отсутствием различий в составе минеральной части отдельных горизонтов профиля в отношении SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 (Коссович, 1911), тогда как при наличии передвижения органических веществ сверху вниз следовало бы ожидать и неизбежного передвижения минеральных коллоидов. Последнее наблюдается в небольших размерах только в выщелоченных и солонцеватых черноземах, т. е. при наличии слабокислой реакции или поглощенного натрия. Возможность незначительного передвижения гумуса в типичных черноземах, однако, не исключена, если учесть известную способность гумата кальция (и особенно магния) к слабой пептизации. За это говорит присутствие гумуса в известковых конкрециях и в глубоких гумусовых языках в подпочве, хотя эти факты могут иметь и другое объяснение (Коссович, 1911).

О формах связи гумуса черноземов с минеральной частью почвы уже было упомянуто выше. Довольно распространенный взгляд на исключительную связь гумусовых веществ чернозема с Ca и отчасти Mg, в форме главным образом гуматов названных катионов, в настоящее время, по-видимому, должен быть дополнен представлением о наличии известной связи с минеральными коллоидами (может быть, в форме смешанных гелей с менее выраженным ацидоидным характером и тоже насыщенных кальцием), а также более прочной связи с глинистыми минералами. Для уточнения этого представления, однако, необходимо дальнейшее исследо-

вание природы «невыделимой» части гумуса черноземов, так как не исключена возможность, что поведение этой фракции обязано более высокой степени полимеризации и уплотнения гуминовых веществ, приобретающих свойства гуминов в смысле Фукса. Во всяком случае, можно отметить, что наличие других форм связей с минеральной частью почвы, кроме непосредственной связи с Ca и Mg в форме гуматов, не оказывает существенного влияния на характерные функциональные свойства гуминовых веществ, как, например, на их высокую обменную способность. Поэтому общая емкость последней в черноземах довольно близко соответствует сумме обменной способности гумуса и глины ($< 0{,}01$ *мм*), если для вычисления приняты коэффициенты, установленные Хиссинком (Hissink, 1926).

Из этого сопоставления можно заключить, что в глинистых и тяжелосуглинистых черноземах при содержании гумуса около 10% и выше около половины общей емкости обменного поглощения приходится на долю гумуса.

Источником обменного кальция (и магния) в черноземах является главным образом углекислый Ca (и Mg) материнских пород. По мере накопления гумуса углекислая известь частью разлагается, а частью растворяется под влиянием CO_2 и выносится в более глубокие горизонты. Поэтому в типичных черноземах верхняя часть гумусового горизонта не содержит карбонатов кальция и магния, и продолжающиеся процессы выноса оснований, очевидно, компенсируются отчасти пленочным поднятием растворов бикарбоната кальция из нижних горизонтов, а главным образом, по-видимому, путем биологической аккумуляции кальция травянистой растительностью. Переход образующихся при разложении растительных остатков гуминовых веществ в нерастворимые гуматы кальция играет существенную роль в образовании характерной структуры черноземов. Сущность этого процесса, однако, еще недостаточно изучена, о чем свидетельствуют новые направления в его объяснении (Сидери, 1936). Наиболее хорошо выраженная структура наблюдается только в глинистых и суглинистых черноземах; следовательно, фактором структурообразования является не один гумус, а в соединении с глиной. При продолжительной обработке пахотный горизонт черноземов распыляется, т. е. утрачивает свою макроструктуру, несмотря на высокое содержание гумуса. Восстановление структуры происходит при оставлении пашни под залежь, по-видимому, под влиянием свежеобразующихся гуминовых веществ.

О влиянии гумуса на окраску черноземов едва ли есть надобность упоминать ввиду общеизвестности этого явления.

По сравнению с черноземами роль гумуса в формировании почвенного профиля каштановых почв и сероземов постепенно ослабляется и в сероземах становится очень незначительной, иногда почти исчезает ввиду ничтожного содержания гумуса, до 0,2—0,3% (Александрова, 1935, 1936в). Каштановые почвы, особенно в подзоне темно-каштановых, обнаруживают еще известную близость к черноземам, хотя значительное уменьшение содержания гумуса, несомненно, ослабляет роль последнего, как важной составной части почвенной массы. Дальнейшее уменьшение этой роли происходит в светло-каштановых почвах сухих степей. Значение гумуса в развитии каштановых почв может приобретать заметные размеры при довольно постоянной для этого типа почв (хотя и слабой) солонцеватости, обязанной особенностям климатических условий(Герасимов, 1933). Благодаря этой солонцеватости, т. е. присутствию (по-видимому, периодическому) некоторого количества обменного натрия и слабощелочной реакции, может происходить образование растворимых гуматов натрия, которые оказывают пептизирующее влияние на коллоидно-глинистую часть почвы, в результате чего наблюдается дифференциро-

вание почвенного профиля на элювиальный и иллювиальный горизонты. Известное значение в этих процессах, вероятно, имеют некоторые особенности состава гумуса в каштановых почвах, именно уменьшение относительного содержания гуминовых веществ и увеличение более подвижных веществ, частью являющихся, может быть, продуктами окислительного распада первых (дегидрогуминовые кислоты?). Возможно, что этими особенностями состава гумуса каштановых почв объясняется также специфический оттенок окраски последних.

Роль гумуса в развитии почвенного профиля солонцов

Из сказанного выше о роли гумуса в развитии солонцеватых каштановых почв должна быть ясной роль гумуса и в развитии типичных солонцов черноземной и каштановой зон. Присутствие в солонцах (на известных стадиях развития) обменного натрия, при довольно большом содержании обменного магния и значительно меньшем участии кальция, является причиной образования молекулярно-дисперсных растворов гумата натрия и высокодисперсных гуматов магния, которые оказывают пептизирующее влияние на коллоидно-глинистую часть почвы. Это влияние усиливается благодаря щелочной реакции, возникающей вследствие гидролиза гуматов и образования соды (Гедройц, 1929). В условиях же щелочной реакции, как это ясно из упомянутых исследований Глинки (1906), возможны процессы глубокого разложения первичных силикатов, а также пептизация фосфатов кальция и образование комплексных органо-минеральных соединений с Fe и Al. При незначительном количестве осадков указанные процессы затрагивают небольшой по мощности верхний горизонт, ниже которого располагается резко выраженный иллювиальный горизонт, приобретающий характерную столбчатую или призмовидную структуру, происхождение которой понятно, принимая во внимание резкие изменения объема этого горизонта при увлажнении и высыхании, и вязкость его благодаря большому содержанию органических и минеральных коллоидов в состоянии обратимых легко пептизирующихся гелей.

Роль гумуса в развитии торфяно-болотных и полуболотных почв

В торфяно-болотных почвах с более или менее мощно развитым слоем торфа гумус составляет такую же преобладающую массу, как в минеральных почвах — минеральная часть. Отсюда совершенно естественно, что основные свойства торфяно-болотных, или гумусовых (по терминологии западноевропейских авторов) почв определяются свойствами органического вещества и главным образом гуминовых веществ, составляющих около половины всей массы торфа.

Присутствие минеральных веществ в торфе оказывает сильное влияние на свойства гуминовых веществ, которые могут быть либо в свободном состоянии гуминовых кислот, например в сфагновых (верховых) торфах, либо, кроме того, в форме гуматов Ca (Mg), иногда Fe и Al — в низинных торфах.

Анаэробные условия разложения органических веществ, господствующие в нижних слоях торфяно-болотных почв, при наличии притока минеральных веществ, сопровождаются образованием характерных для низинных торфов минералов, содержащих закисное железо, например вивианита, пирита или марказита, односернистого железа (гидротроилита) и т. п.

Восстановительные процессы, связанные с анаэробными условиями разложения органического вещества, распространяются и на подстилающий минеральный горизонт, вызывая о г л е с н и е последнего. Видимым признаком оглеения является характерный зеленоватый или синеватый цвет, обязанный присутствию закисных соединений железа. Оглеение чаще всего наблюдается под низинными или переходными торфами.

В полуболотных почвах глеевый горизонт обыкновенно находится на некоторой глубине, соответствующей уровню залегания застойной грунтовой воды, отделяясь от гумусового горизонта подзолистым и иллювиально-надглеевым горизонтами. Образование этого горизонта может быть обязано либо восстановительным процессам, происходящим в самом глеевом горизонте за счет вмываемых сюда органических соединений, либо вмыванию закисных соединений железа из верхнего горизонта в периоды значительного увлажнения почвы (Афанасьев, 1930). В том и другом случае очевидно, что временные процессы окисления в периоды просыхания почвы ограничиваются вышележащими горизонтами Боковое передвижение грунтовых вод, содержащих закисные соединения железа, сопровождается выносом последнего из районов оттока и накоплением его в местах выхода грунтовых вод на поверхность, где благодаря окислению (при участии железобактерий) происходит отложение гидрата окиси железа в форме охры, дерновой и болотной руды или в форме аллохтонного ортштейна Таким же путем может происходить отложение железа и в озерах (озерная руда) Насколько велика в этих процессах роль передвижения железа в окисной форме, в виде смешанных солей гумуса и гидрата окиси железа, как это предполагал Аарнио, пока неясно.

ГЛАВА VI

РОЛЬ ГУМУСА В ПЛОДОРОДИИ ПОЧВ

Многовековой опыт сельского хозяйства давно уже привел к убеждению, что гумусу принадлежит большая роль в плодородии почв Однако в объяснении причин положительного влияния гумуса на плодородие почв долгое время существовали мало обоснованные взгляды, и только за последнее столетие соединенные усилия агрохимиков, физиологов, микробиологов и почвоведов позволили подойти к правильному пониманию разностороннего значения гумуса в этом отношении

Выше мы уже видели, что гумус играет крупную роль в процессах почвообразования, приводя в одних случаях к аккумуляции, в других, наоборот, к вымыванию и, следовательно, к потере почвой ряда элементов, необходимых для питания растений Этим влиянием гумуса определяется значение его как фактора в развитии естественного плодородия почв С производственной точки зрения, однако, более важна не роль гумуса в прошлом наших почв, а значение его как фактора эффективного плодородия в настоящем В этом отношении гумусу принадлежит не меньшая роль, действительное значение которой едва ли еще можно считать достаточно полно оцененным.

Выяснение роли гумуса в плодородии почв представляет особенно большой интерес по той причине, что гумус является сравнительно легко изменяющейся частью почвы, на содержание, состав и свойства которой можно оказывать значительное влияние в производственных условиях

ПРЯМОЕ И КОСВЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГУМУСА КАК ФАКТОРА ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВ

Гумус как источник питательных веществ для растений

Развитие взглядов на значение гумуса, как источника питательных веществ для растений, проходило под знаком борьбы между гумусовой, минеральной и органо-минеральной теориями питания растений Зачатки гумусовой теории кроются еще в глубокой древности (Прянишников, 1936); более определенная формулировка ее на заре развития современной науки принадлежит основателю агрохимии Валлериусу (Wallerius, 1761), высказавшему в 1761 г положение, что гумус является существенным элементом питания растений (nutritiva), тогда как остальные вещества почвы имеют вспомогательное значение (instrumentalia). Это положение получило значение господствующей идеи в начале XIX столетия благодаря авторитету Тэера (Thaer, 1808, 1809—1812), хотя уже к этому времени Ингенгуз, Сенебье и особенно Соссюр установили, что растения получают углерод из CO_2 воздуха, а из почвы берут воду и минеральные вещества (Saussure, 1804). Взгляды Соссюра были затем развиты

Шпренгелем, который незадолго до Либиха почти полностью формулировал основные положения минеральной теории питания растений (Sprengel, 1831). Однако как Соссюр, так и Шпренгель, не отрицали возможности непосредственного поступления и усвоения гумусовых веществ растениями, причем Соссюр эту возможность даже показал на опыте усвоения гумата калия.

В 1838 г. Буссенго своими опытами показал, что растения могут развиваться, не получая никакого органического вещества. Однако более решительный удар гумусовой теории был нанесен в 1840 г. критикой Ю. Либиха (1936), основанной как на работах физиологов (Ингенгуза, Соссюра и др.), так и на ряде собственных аргументов, из которых наиболее важными являются, во-первых, соображение о незначительной растворимости гумуса, которая недостаточна для удовлетворения потребности растений в углероде при среднем урожае, а во-вторых, глубокая и правильная мысль о том, что гумус (перегной) образуется из растительных остатков и что поэтому сначала должны были появиться растения, а потом лишь перегной. Основным положением теории минерального питания растений в формулировке Либиха был тезис, что только минеральные вещества служат питательными веществами для растений. Отсюда богатство гумусом является не причиной, а следствием плодородия почвы, и значение гумуса в питании растений состоит в том, что он служит источником углекислоты, которая действует растворяющим образом на минеральные вещества почвы и улучшает условия снабжения углекислотой надземных органов растений. Слабым местом в этом выводе Либиха было упущение роли гумуса как источника азота; в противоположность более правильному взгляду Шпренгеля, Либих считал, что источник азота для растений — углекислый аммиак атмосферы.

Своеобразной попыткой примирения гумусовой и минеральной теорий питания растений явилась органо-минеральная теория Грандо (Grandeau, 1872, 1878), высказанная им в 1872 г. По мнению Грандо, минеральные элементы, оставаясь единственно необходимой пищей для растений, не могут стать удобоусвояемыми без посредства органических веществ, которые «переводят минеральные элементы в растворимое состояние; образовавшееся органо-минеральное соединение разрушается корнями растений, берущими от него неорганические начала и оставляющими в стороне органические» (Кравков, 1928).

Взгляды Грандо, основанные на изучении состава черного вещества (matière noire), извлекаемого аммиачной вытяжкой, встретили ряд возражений, особенно после того, как было обнаружено, что содержание и состав минеральных веществ в аммиачной вытяжке может быть очень различным в зависимости от способа фильтрации.

В настоящее время можно сказать, что, несмотря на ошибочность гумусовой и органо-минеральной теорий в целом, значительная доля истины в них все же содержалась, так как рядом тщательных исследований была с несомненностью доказана способность растений к усвоению различных органических и органо-минеральных (P и S содержащих) соединений, равно как и благоприятное влияние гумусовых веществ на усвоение зольных элементов, например железа. Эти результаты не поколебали правильности основных положений минеральной теории питания растений, что необходимыми и главными питательными веществами являются минеральные соединения, причем источником углерода служит CO_2 атмосферы, а азот и зольные элементы поступают в растения из почвы. Но этим положением, однако, ни в коем случае не умаляется крупное значение гумуса как источника питательных веществ. Со времени Либиха, отводившего гумусу только роль постоянного источника углекислоты, которая ускоряет процессы выветривания силикатов и подготовляет минеральную пищу растениям, было установлено, что гумус служит

более непосредственным источником минеральных питательных веществ, образующихся в результате его разложения под влиянием микробиологической деятельности. В числе этих веществ, кроме CO_2, особенно большое значение имеют NH_3 и нитраты, а также фосфаты, сульфаты и другие минеральные соединения, необходимые для питания растений. Все эти вещества, конечно, могут быть внесены в виде минеральных удобрений, однако гумус обеспечивает более постоянное их выделение и в то же время предохраняет от потери из почвы; поэтому в последнее время начинает получать широкое развитие приготовление искусственных органо-минеральных удобрений.

Гумус как источник минеральных веществ, необходимых для питания растений

Разложение гумуса с выделением CO_2, при наличии влажности и притока кислорода, было показано еще опытами Ингенгуза и Соссюра, и в дальнейшем было подтверждено многочисленными более точными исследованиями, установившими, что разложение вызывается деятельностью микроорганизмов и что энергия его находится в зависимости от ряда внешних условий и состава среды. Этими же исследованиями было выяснено, что разложение сопровождается не только выделением CO_2, но и образованием аммиака, который при благоприятных условиях переходит в нитраты под влиянием нитрифицирующих бактерий; одновременно с разложением органического вещества наблюдается и отщепление связанных с ним зольных элементов в форме солей минеральных кислот.

Коренвиндеру (Corenwinder, 1855, 1856) принадлежит первая попытка количественного учета выделяющейся углекислоты с определенной площади почвы в лабораторных условиях (при постоянной влажности и температуре). Полученные им результаты привели к выводу, что при этих условиях за сутки выделяется от 70 до 319 *кг* CO_2 на 1 *га*. Исследования Костычева и Нерода (Костычев, 1886) с черноземами и дерновым слоем луговой почвы показали, что для черноземов количество выделяющейся CO_2 колебалось от 15 до 77 *кг/га*, или от 1,5 до 7,7 *г/м*^{2}, в зависимости от температуры и уплотнения почвы. Гораздо более значительные количества (200—240 *кг/га*) выделялись при разложении дернового слоя луговой почвы благодаря наличию неразложившихся остатков. На основании этих данных и принимая во внимание температуру и продолжительность вегетационного периода, Костычев пришел к выводу, что при достаточной влажности в северной части черноземной области может разлагаться ежегодно около 1,5—2,0 *т* гумуса, а в более южных районах — в несколько раз больше (причем принимался во внимание только верхний слой почвы).

По данным позднейших исследований оказалось, что количество CO_2, выделяющееся с 1 *м*^{2} почвы в течение суток, колеблется от 2,6 до 50 *г*, что соответствует 20—500 *кг* CO_2 на 1 *га* (Рэссель, 1931; Lundegordh, 1931). Если принять во внимание, что в 1 *м*^{3} воздуха при 0,03% CO_2 (по объему) содержится только 0,58 *г* углекислоты, а ежедневное потребление CO_2 растениями при хорошем урожае[1] не менее 10—15 *г* CO_2 на 1 *м*^{2}, что соответствует 20—30-метровому слою воздуха, то нетрудно прийти к заключению, что выделяющаяся при разложении гумуса углекислота имеет весьма важное значение в качестве источника питания растений углеродом благодаря непосредственной близости этого источника к ассимилирующим органам. На это значение гумуса указал

[1] Например, при урожае в 10 *т* сухого вещества на 1 *га* и вегетационном периоде в 100 дней получим в среднем 100 *кг* в сутки, что соответствует 10 *г* органического вещества на 1 *м*^{2} (при 45% С это количество соответствует 16,5 *г* CO_2

еще Либих, в последнее время на него обращено внимание в работах Лундегорда, Роммеля и др. Рэссель в своей известной книге «Почвенные условия и рост растений» приводит интересную таблицу замечательного соответствия между продуктивностью почв и поглощением ими кислорода (при образовании CO_2) по данным, полученным для почв Вобурна (Рэссель, 1931).

Еще более, быть может, важно значение гумуса как источника минерального азота. Многочисленные исследования этого вопроса привели к совершенно определенному заключению, что разложение гумуса, особенно в культурных почвах, сопровождается выделением азота в форме аммиака и нитратов, причем количества последних могут достигать при благоприятных условиях громадных размеров. Так, на паровых полях в подзолистой зоне накопление нитратов ко времени посева может достигать 0,5—1,0 *т* селитры на 1 *га*, а в черноземах даже до 2,5 *т/га* (Кудрявцева, 1924). Эти количества значительно превосходят потребность культурных растений в азоте, и большая часть образующихся нитратов либо снова подвергается метаморфозу в органическую форму под влиянием микроорганизмов, разлагающих безазотистые соединения, либо теряется из почвы путем вымывания, а в сухих областях может накапливаться в виде залежей селитры.

Разложение гумуса в естественных почвах компенсируется его новообразованием, и изменения его содержания происходят очень медленно, особенно в незаболоченных «минеральных» почвах, исключая отдельные случаи, часто обязанные вмешательству человека. В культурных почвах процессы разложения усиливаются благодаря влиянию обработки и уменьшению поступления органических остатков вследствие отчуждения урожая. Поэтому естественно, что продолжительная обработка может сопровождаться значительным уменьшением гумуса.

Имеющиеся по этому вопросу исследования дают очень различные размеры потери, что объясняется как природой почв и гумуса, а следовательно, и общими естественноисторическими условиями, так и системой агротехники, т. е. обработкой, удобрениями, характером культур и севооборотом.

Влияние внешних условий — температуры и влажности — на разложение гумуса в общем сходно с влиянием на разложение свежих растительных остатков (см. гл. II); по сравнению с последними разложение идет более медленно, вызываясь специфической (аутохтонной) микрофлорой, причем оптимальная температура разложения значительно выше, чем для свежих растительных остатков (Костычев, 1886; Dehérain, Demoussy, 1896). Разложение, как и в случае последних, идет более энергично в начале опыта, что объясняется улучшением условий аэрации, потом оно снижается до более или менее постоянного уровня. Значительные различия в энергии разложения в зависимости от температуры относятся к начальным фазам разложения; имеет ли здесь место приближение к одинаковой скорости при разных температурах, как это отмечено Вакcманом и Гертсеном (Waksman, Gerretsen, 1931) в длительных опытах по разложению овсяной соломы, пока неизвестно. Принимая, однако, во внимание, что в природных условиях благодаря чередованию увлажнения и просыхания периодически происходит улучшение аэрации, можно предполагать, что при достаточной влажности энергия разложения в общем должна быть тем больше, чем выше температура.

Влияние влаги на энергию разложения резко сказывается только при крайних степенях увлажнения, т. е. при недостатке или, наоборот, при избытке влаги. По опытам Вакcмана и Пурвиса, разложение торфа зависит главным образом от влажности, которой определяется аэрация, а следовательно, состав и активность микрофлоры (Waksman, Purvis, 1932).

Влияние состава гумуса на скорость его разложения пока мало изучено. По опытам Стоклазы и Эрнеста (Stoklasa, Ernest, 1905), количество выделяющейся углекислоты не пропорционально общему количеству гумуса, а только известной его части, более легко усвояемой микроорганизмами. На основании общих данных о составе гумуса можно предполагать, что этой частью являются вещества, поддающиеся кислому гидролизу, т. е. полисахариды и гидролизуемая часть азотистых соединений (Тюрин, 1933а, б). Это предположение отчасти подтверждается имеющимися экспериментальными данными (Кононова, 1937) и сравнительными исследованиями состава гумуса естественных и культурных почв (Дубов, 1932). В частности, этому предположению соответствует резкое изменение в составе гумуса подзолистых почв при обращении их из-под леса в сельскохозяйственное пользование. Однако для почв сухих областей со слабощелочной реакцией можно предполагать более быстрое разложение фракции, гидролизуемой при щелочной реакции.

Что же касается гуминовых веществ, то немногочисленные данные по этому вопросу пока противоречивы. Гоппе-Зейлер (Hoppe-Seyler, 1889) на основании химических исследований и общих соображений высказал взгляд о чрезвычайной устойчивости гуминовых веществ и их неспособности к разложению. Проверка этого взгляда Рейнитцером (Reinitzer, 1900) показала, что на выделенной обыкновенным способом гуминовой кислоте развивались плесени, и только препарат, подвергнутый гидролизу кислотой (для удаления предполагаемых углеводов), обнаружил неспособность к развитию на нем микроорганизмов. Однако и этот препарат, как оказалось, может служить источником азота (в присутствии углеводов). П. Слезкин (1900) нашел, что гумат кальция не подвергается нападению плесневых грибов. По поводу этих выводов, однако, можно отметить то же самое, что и по поводу препаратов лигнина (см. гл. II), так как несомненно, что операция выделения гуминовой кислоты, а особенно ее гидролиз минеральными кислотами, изменяет ее природные свойства. По исследованиям В. Г. Дубова (1932), определявшего гуминовую кислоту (α-гумус) по методу Ваксмана (Waksman, 1926), содержание ее при культуре уменьшилось сильнее, чем общее содержание гумуса. Однако неизвестно, является ли это результатом разложения гуминовой кислоты или отчасти обязано процессам вымывания ее в подпахотные горизонты. Значение состава гумуса сильно сказывается на процессах минерализации азота, так как при широком соотношении C : N и наличии углеводов выделения аммиака не происходит, несмотря на значительную энергию процессов разложения, сопровождающихся выделением CO_2. Наоборот, при очень узком соотношении C : N наблюдается более значительное выделение аммиака, чем CO_2. В большинстве минеральных почв соотношение C : N колеблется в пределах 10 : 1 — 15 : 1, при которых минерализация углерода и азота происходит примерно в тех же отношениях, т. е. разложение безазотистых и азотистых соединений идет приблизительно с одинаковой скоростью.

Ряд наблюдений приводит к выводу о зависимости энергии разложения гумуса от реакции почвы. При изменении pH от кислых значений до слабощелочных энергия разложения повышается (Кононова, 1937; Stoklasa, Ernest, 1905; White, Holben, 1924). О соответствующих изменениях состава микрофлоры и процессов минерализации азота в зависимости от реакции было сказано раньше (см. гл. II). При кислой реакции и недостатке оснований минерализация азота обычно останавливается на стадии образования аммиака, тогда как при нейтральной и слабощелочной реакциях и достаточной буферности среды аммиак быстро превращается в нитраты. Соотношением C : N и реакцией объясняется различное поведение муллевых и грубогумусовых почв под лесом; в первых наблюдается довольно энергичная нитрификация, тогда как во вторых она подавлена,

и минерализация азота выражается обычно только в накоплении аммиака. Известные по этому вопросу выводы Борнебуша (Bornebusch, 1930), Хессельмана (Hesselman, 1916—1917, 1926а, б), Роммеля и Хейберга (Romell, Heiberg, 1931), Немеца и Квапиля (Němeč, Kvapil, 1926, 1927) подтверждаются и нашими наблюдениями для лесных почв Ленинградской области [1].

Особого внимания заслуживает вопрос о влиянии на разложение гумуса различных агротехнических приемов. Наиболее общее значение из них, несомненно, принадлежит обработке почвы, результатом которой является значительное ускорение разложения гумуса вследствие улучшения аэрации и условий увлажнения, а также уменьшения количества поступающих в почву растительных остатков. Вопрос этот исследовался как в лабораторных, так и в полевых условиях (Рэссель, 1931). Опыт Буссенго с богатой суглинистой почвой, поддерживавшейся во влажном состоянии, при аэрации и температуре 10—15°, при отсутствии растительности и сквозного промывания, показал, что за 11 лет почва потеряла около половины углерода в виде CO_2 и около $^1/_3$ азота превратилось в нитраты. Опыт в полевых условиях, где также устранялась растительность (при помощи мотыжения), но нитраты вымывались водой дождей, был поставлен в Ротамстеде; этот опыт показал, что почва, имевшая в 1870 г. 0,146% азота, потеряла в 1917 г. (за 47 лет) около $^1/_3$ азота в виде нитратов, вымывавшихся дренажными водами. Потеря азота была в начале опыта более значительной (40 англ. фунтов на акр), чем в конце (25 ф.). В аналогичном опыте Дегерена (Deherain, 1889) потеря углерода была свыше 50%; эти данные были подтверждены также Мюнцем (Müntz, 1890). Для более суровых климатических условий Восточной Сибири (Баяндайское опытное поле Бурят-Монгольской АССР), но для почв, более богатых гумусом (перегнойно-карбонатные суглинки с 6,68% гумуса на целине), Дубов (1932) нашел, что за 15 лет бессменного парования почва потеряла около $^1/_3$ гумуса. Потери гумуса наблюдались и на делянках с бессменной рожью, овсом и в трехпольном севообороте, где они составляли около $^1/_4$ гумуса за тот же срок. Приблизительно такие же размеры потери азота за 22 года обработки почвы прерии в Канаде (чернозем на опытной станции Индиан-Хэд) были определены Шэттом (Shutt, 1910), причем оказалось, что только $^1/_3$ потерянного азота была унесена урожаем; в какой форме произошла потеря остальных $^2/_3$ азота, осталось неизвестным; ввиду отсутствия дренажных вод не исключена возможность, что часть азота выделилась в виде свободного азота. Подобные же результаты были получены и другими авторами (Snyder, 1898; Swanson, 1915, и др.).

Дженни (Jenny, 1933) для почв штата Миссури установил, что потеря азота за первые 20 лет культуры составляла 25%, за вторые 20 лет — 10% и за последующие 20 лет — 75%. Параллельно с этим уменьшением азота наблюдалось понижение урожайности (приблизительно на 45%).

Об уменьшении содержания гумуса под влиянием обработки в почвах Кузнецкой лесостепи Западной Сибири имеются наблюдения Лазарева, которые показали, что при этом происходит не только разложение, но и передвижение гумуса в нижние горизонты, благодаря чему увеличивается мощность гумусового горизонта (Лазарев, 1936).

Для условий сухих областей имеются наблюдения (Гельцер, Рубинчик и Ласукова, 1933), показывающие большие потери углерода и азота при культуре естественных сероземов, достигшие 54% C и 39% N за три года. В дальнейшем эти потери были менее значительными. По данным американских авторов, наоборот, заметной разницы в содержании азота между девственными и культурными почвами Восточного Орегона и Юта

[1] Из неопубликованных материалов.

не оказалось, что, может быть, объясняется очень незначительным содержанием гумуса (Рассель, 1931).

Перечисленные наблюдения приводят к выводу, что обработка почвы сопровождается, как правило, значительным уменьшением содержания гумуса, причем эти потери, по-видимому, часто более значительны для углерода, чем для азота. Наиболее значительное уменьшение вызывается обработкой в отсутствие растительности, т. е. при паровании; близко к пару, по-видимому, стоят также пропашные культуры; энергичное разложение гумуса и значительных количеств навоза при культуре кукурузы в условиях климата Франции было установлено Дегереном (Deherain, 1882). Следующее место в порядке уменьшения потери гумуса занимают культуры зерновых. Наоборот, длительные перерывы в обработке почвы при культуре клевера и других многолетних трав или при продолжительном запускании почвы под естественную (или полукультурную) растительность не только уменьшают потери гумуса, но, наоборот, часто способствуют увеличению содержания последнего. Так, в опытах Дегерена, в почве с 3,5% гумуса в результате трехлетнего пребывания ее под эспарцетом наблюдалось увеличение содержания гумуса. На Ротамстедской опытной станции, на участке Джильберта, оставленном с 1856 г. под травой, скашиваемой ежегодно, наблюдалось непрерывное увеличение содержания азота с 0,152% в 1856 г. до 0,338% в 1912 г.

Увеличение углерода и азота в пахотной почве имело место также после оставления ее в покое под покровом естественно заселяющейся растительности (Рассель, 1931).

По наблюдениям Лазарева (1936), почвы Кузнецкой лесостепи под естественной залежью постоянно показывают более высокое содержание гумуса в верхнем слое по сравнению с почвами, находящимися в культуре. К сходным результатам, но в более короткий срок, приводит и культура многолетних трав во влажных и полувасушливых областях.

Помимо исключения влияния обработки, положительное влияние многолетних трав на накопление гумуса, несомненно, обязано и увеличению количества поступающих в почву органических остатков корневой системы.

Об этом можно судить по данным табл. 26 (Stoklasa, 1926).

Таблица 26

Количество пожнивных и корневых остатков на 1 га

Вид растений	Сухой вес, кг	Содержание углерода, %	Общее количество углерода, кг
Рожь . . .	4 328	44,8	1 939
Пшеница	4 316	49,7	2 145
Овес . . .	4 285	49,1	2 104
Ячмень . .	4 894	50,6	2 450
Красный клевер	9 163	46,9	4 297
Люцерна	11 432	45,2	5 167

Таблица 27

Влияние удобрений на содержание C и N в почвах Ротамстедской станции (Hall)

(Анализы произведены в 1893 г.)

Делянка	Ежегодное удобрение	C	N	C : N
2a	Навоз с 1884 г.	1,522	0,163	9,7
2b	Навоз в течение 50 лет	2,230	0,221	10,0
3	Неудобренная с 1852 г.	0,888	0,099	8,9
4	То же	0,909	0,098	9,3
5	Полное минеральное удобрение	0,931	0,101	9,2
6	То же, с $(NH_4)_2SO_4$	1,019	0,111	9,2
9	То же, с $NaNO_3$	1,162	0,109	10,6

Для почв теплых и сухих областей эти процессы накопления ослабевают, и имеются наблюдения, что люцерна не эффективна для повышения содержания азота в почве (Рассель, 1931).

По данным Гельцер, в условиях орошения на сероземах люцерна несколько увеличивала содержание органического углерода по сравнению со старопашней, но содержание C в орошаемой залежи было значительно выше (Гельцер, 1936).

Если относительно многолетних трав не возникает сомнений, что их влияние приводит к увеличению содержания гумуса, особенно во влажных и полузасушливых областях, то в отношении влияния навоза результаты исследований и взгляды были противоречивы.

По данным упоминавшихся уже опытов Дегерена, при культуре кукурузы, а также картофеля и свекловицы, т. е. пропашных растений, несмотря на ежегодное внесение огромных доз навоза, соответствующих приблизительно 15 *т* сухого вещества на 1 *га*, содержание органического вещества и азота в почвах не увеличилось, а даже несколько уменьшилось, на основании чего им был сделан вывод, что почва, которая каждый год обрабатывается, беднеет, все равно, как бы ни было обильно удобрение. Этот вывод разделялся Костычевым (1886) на основании опытов разложения дернины, а в настоящее время защищается также Вильямсом. Имеется, однако, ряд данных и наблюдений, что продолжительное унавоживание ведет к заметному увеличению гумуса по сравнению с неудобрявшимися почвами при одинаковом способе обработки.

Весьма показательные данные по этому вопросу получены на Ротамстедской станции (Англия) в условиях умеренно теплого и влажного климата на тяжелых глинистых почвах (табл. 27).

Из этих данных видно, что продолжительное унавоживание способствует значительному увеличению содержания углерода и азота (обоих почти в одинаковой мере), если даже принять во внимание, что в неунавоженных участках произошло за время опыта некоторое уменьшение органического вещества. Напротив, внесение минеральных удобрений почти не увеличило содержания органического углерода и азота.

Аналогичные результаты были получены также Ваксманом и Старки (Waksman, Starky, 1924); по их данным, однако, можно сделать вывод, что внесение минеральных удобрений оказало более заметное влияние на увеличение гумуса, чем в Ротамстеде; это влияние можно объяснить более значительным количеством поступающих в почву органических остатков благодаря повышению урожаев.

Можно еще отметить наблюдения Гесса (Hess, 1901), что навоз, как и клевер, способствует сохранению гумуса, тогда как в почве под паром содержание его уменьшается.

Для засушливых областей данных по этому вопросу пока не имеется; поставленные нашей лабораторией опыты на стационаре в Заволжье показали, что органические остатки, внесенные в значительном количестве, полностью разложились в течение лета; однако ввиду кратковременности наблюдений еще нельзя сделать определенных выводов.

Нам остается еще коснуться вопроса о влиянии извести на разложение и накопление гумуса. Этот вопрос был уже подробно рассмотрен во II главе, где мы пришли к выводу, что несмотря на многочисленные данные, свидетельствующие об ускорении процессов разложения органического вещества при известковании, присутствие кальция в количествах, обеспечивающих нейтральную или слабощелочную реакцию, может считаться в гумидных или гумидно-аридных областях фактором, способствующим медленному накоплению гумуса вследствие благоприятного влияния кальция на процессы гумификации и закрепления гумуса. Приведенные выше результаты опытов Ротамстедской станции также подтверждают указанный вывод, так как относятся к известкованным почвам, содержащим в верхнем слое $CaCO_3$.

По Рэсселю, с увеличением содержания углекислой извести наблюдается более значительное накопление азота в почвах, запущенных под естественную растительность (Рэссель, 1931).

Необходимо, однако, отметить, что процесс накопления гумуса под влиянием извести, несомненно, очень медленный и может проявиться

только при наличии прочих благоприятных условий, т. е. при культуре многолетних трав или при систематическом внесении навоза. Внесение же извести в кислые подзолистые и торфяные почвы, улучшая их физические свойства, сопровождается уменьшением органического вещества, более значительным, чем на неизвесткованных почвах.

Косвенная роль гумуса в минеральном питании растений

Обладая высокой обменной способностью к основаниям, гумус связывает в доступной для растений форме такие элементы минерального питания, как Ca и Mg, отчасти K и NH_4. Это свойство гумуса имеет и другое значение, как фактора, способствующего уравновешенности концентрации почвенного раствора. При достаточно высокой насыщенности почв основаниями, т. е. при реакции, близкой к нейтральной, гумус значительно увеличивает буферность почвы в отношении к изменению реакции почвенного раствора, так как в присутствии нейтральных гуматов прибавка щелочей и кислот вызывает очень медленный сдвиг реакции, как в щелочную, так и в кислую сторону (Kappen, 1929).

Это свойство гумуса, насыщенного основаниями, имеет чрезвычайно большое значение как для микробиологических процессов, сопровождающихся образованием кислот (HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4) и щелочей (NH_3), так и в особенности для эффективного применения физиологически кислых или, наоборот, физиологически щелочных удобрений.

В последнее время выяснилась положительная роль гумуса в усвоении растениями и микроорганизмами железа, о которой можно было предполагать, исходя из соображений, высказанных в свое время Грандо (Симаков и Исакова, 1933; Olsen, 1930; Waksman, Iyer, 1932, 1933)

По исследованиям Берка, Лайнуивера, Хорнера и Эллисона (Burk a. o., 1932), рост азотобактера стимулируется железом, находящимся в форме гумата железа. Гумат железа может быть заменен другими органическими и неорганическими солями железа и металлическим железом, но железо в форме гумата усваивается легче и быстрее, чем из других форм.

Эта роль гумуса имеет большое значение для развития растительности как на почвах, так и в водоемах, так как в отсутствие гумуса или вообще органических веществ при слабокислой, нейтральной и щелочной реакции железо переходит в нерастворимую форму.

Имеется ряд данных в пользу предположения, что присутствие гуминовой кислоты и ее производных (гуматов) повышает способность растений к усвоению минеральных веществ, увеличивая проницаемость растительных мембран (см. ниже).

О роли гумуса как фактора, увеличивающего подвижность фосфорной кислоты при кислой, нейтральной и щелочной реакциях, было уже сказано в предыдущей главе. Там же был рассмотрен и вопрос о косвенном и прямом значении гумуса как фактора выветривания, в результате которого в почве может увеличиваться содержание минеральных веществ (в частности, фосфорной кислоты).

Непосредственное участие гумусовых веществ в питании растений

Господствовавшая до 1840 г. гумусовая теория питания растений была основана на практическом опыте положительного действия навоза и на суммарных наблюдениях об известной связи плодородия почв с содержанием в них гумуса. Экспериментальные наблюдения над усвоением растениями гумусовых веществ (в виде гумата калия) ограничивались опытами Соссюра, более важные работы которого, как уже было сказано,

положили основание для развития минеральной теории питания растений.

Возможность усвоения растворимых гуматов принималась также и Шпренгелем (Sprengel, 1831), который, рекомендуя на основании своих опытов в качестве очень ценного удобрения гуматы калия или натрия, указывал, что их положительное действие обязано не только основанию, но и гуминовой кислоте (ее углероду). Многие все же держались мнения, что наряду с минеральными соединениями в виде CO_2, HNO_3, NH_3 и т. д., которые являются главными питательными веществами растений, последние могут усваивать и непосредственно различные формы гумуса (Höveler, 1892; Johnson, 1883, и др.).

Правильность этого предположения была доказана рядом экспериментальных исследований (Тюрин и Кононова, 1935; Шулов, 1913; Laurent, 1904; Lieske, 1931, 1935; Mazé, 1911; Schreiner, Skinner, 1911, 1912, 1914; Whey, 1897, и др.). Подробный обзор этих исследований дан Кравковым (1928). Они приводят к выводу, что различные органические соединения, значительная часть которых может образоваться в почве в качестве промежуточных продуктов распада, например креатинин, аргинин, гистидин, гуанидин, ксантин, гипоксантин и нуклеиновая кислота, могут усваиваться растениями взамен нитратов и аммиака, сахара — в качестве источника углерода, лецитин и цистин — в качестве источников P и S.

Другой ряд исследований привел к заключению о возможности использования гумуса в целом как источника энергии и материала для синтеза многими зелеными бесхлорофильными растениями с помощью микоризы (Frank, 1888; Melin, 1925, и др.).

Тем не менее, этот способ питания для зеленых растений все же по своему значению является подчиненным, и, следовательно, участие гумуса в этом питании не играет заметной роли в плодородии почв, за исключением, конечно, специальных случаев культуры бесхлорофильных организмов, например шампиньонов (Waksman, Purvis, 1932).

Влияние гумуса на физические свойства почв

Гумус обладает рядом характерных физических свойств, резко отличающихся от соответственных свойств минеральной части почв. Поэтому присутствие гумуса даже в относительно небольших количествах по сравнению с минеральной частью почвы оказывает значительное влияние на физические свойства почвы в целом, причем это влияние в большинстве случаев направлено в благоприятную сторону с точки зрения условий развития растений. Таким образом, кроме важной роли как источника питательных веществ, гумус имеет большое значение косвенного фактора плодородия благодаря улучшению физических свойств почвы. Влияние гумуса на физические свойства почвы достаточно сложно и далеко не полно изучено; во всяком случае, изменение физических свойств почвы под влиянием гумуса нельзя рассматривать с точки зрения аддитивности, т. е. простого сложения свойств гумуса и минеральной части почв. К сожалению, значительная часть экспериментальных исследований по вопросу о влиянии гумуса на физические свойства базировалась именно на этом предположении, и одним из наиболее распространенных методов исследования у старых авторов (Шюблера, Вольни и др.) был метод смешения песка или глины в различных пропорциях с «гумусом», причем в качестве последнего служил торфяной порошок. Понятно, что результаты этих исследований имеют лишь относительную ценность; тем не менее, в большинстве случаев они подтверждают ряд выводов, полученных агрономической практикой на основе непосредственных (большей частью только качественных) наблюдений.

Влияние на силы сцепления почвенных частиц

Оперируя с торфяным порошком, глиной и песком. Шюблер нашел, что сила сцепления частиц гумуса приблизительно в 12 раз меньше, чем у глины, но все же значительно выше, чем у чистого кварцевого песка, совершенно лишенного связности в сухом состоянии. Аналогичный результат был получен Шюблером и при изучении прилипания к дереву и к железу; величина прилипания для гумуса была в 2 раза меньше, чем у глины, и приблизительно в 2 раза выше, чем у песка Эти данные находятся в полном соответствии с давно уже подмеченным фактом, что при наличии в глинистых почвах гумуса связность их уменьшается и они легче поддаются обработке, тогда как песчаные почвы под влиянием гумуса приобретают некоторую связность. Экспериментально этот вывод в отношении глинистых почв проверялся Пухнером и Шахбазианом на искусственных смесях каолина и песка с гумусом (Кравков, 1928).

Подтверждение его в полевых условиях было получено Б. А. Кином (Кин, 1933) при динамометрических измерениях сопротивления, оказываемого почвой при обработке плугом; оказалось, что ежегодное внесение 35 *т* навоза на 1 *га* на тяжелую глинистую почву (Ротамстедской станции), которое, как было видно из табл. 27, привело к некоторому накоплению гумуса, значительно сказалось на уменьшении сопротивления. Объяснение этого явления, с точки зрения коллоидных свойств глины и гумуса, было дано Шлезингом, Фиккендеем, Тэером и Бупах (см. стр. 202). В настоящее время, как уже было сказано выше, принимается, что, кроме образования рыхлых гелей при коагуляции, гумус вступает в более тесную связь с глиной, образуя прочные микроагрегаты.

Влияние на уменьшение объемного веса и на изменение объема почвы при увлажнении и высыхании

Гумус в виде торфа различных степеней разложения, равно как и выделенные из почвы гуминовые вещества, обладает резко выраженной способностью к значительному увеличению объема при увлажнении (набухание) и, наоборот, к сильному сжатию при высыхании. По отношению к объему в сухом состоянии увеличение его при увлажнении достигает 50—80%, тогда как для каолина оно составляет 36,6%, а для песка равно нулю. Эта способность, как показал Вольни (Wollny, 1897—1898), увеличивается по мере возрастания степени разложения (гумификации) торфа и, следовательно, в значительной мере обязана гуминовым веществам. Это подтверждается также данными Бременской болотной станции по изменению объема свежего торфа при высушивании; в то время как мало разложившийся пушицевый торф уменьшил объем с 1000 до 227 $см^3$, сильно разложившийся пушицевый торф уменьшил объем до 174 $см^3$ (Такке, 1930). Благодаря указанной способности присутствие гумуса в минеральных почвах ведет к их разрыхлению, или к вспучиванию, как выражается Рассель (1931), следовательно, к уменьшению их объемного веса.

Разрыхление, или вспучивание, для глинистых почв, склонных к сильному уплотнению, имеет большое положительное значение. В некоторых случаях, однако, это вспучивание может повести к чрезмерному разрыхлению, как это наблюдается на старых огородах, обильно удобрявшихся навозом в течение долгого времени (Рассель, 1931). Изменение объема при увлажнении и высыхании является благоприятным фактором аэрации почвы; с этим же явлением, вероятно, отчасти связаны и процессы дробления почвенной массы на структурные агрегаты.

Влияние на водные свойства почвы

Характерным свойством гумуса является высокая влагоемкость, которая в несколько раз превышает влагоемкость глины. Этим объясняется высокая влагоемкость торфов; в то время как для насыщения глины требуется около 55% воды, 100 частей торфа поглощают от 500 до 1400 и более частей воды (по весу).

Величина влагоемкости для торфов зависит от их происхождения, степени разложенности (гумификации) и от содержания золы. У сфагновых торфов по мере возрастания степени разложенности влагоемкость уменьшается, тогда как у низинных торфов (тростниково-осоковых) при умеренном содержании золы она, наоборот, увеличивается, что объясняется различной влагоемкостью исходных материалов — очень высокой у свежего сфагнового мха и значительно более низкой у осок и тростника. Это может быть иллюстрировано следующими данными (Waksman, 1936):

100 частей Sphagnum acutifolium поглощают	2010—1877	частей	воды
100 частей сфагнового торфа поглощают	500 –1400	»	»
100 частей Carex и Phragmites поглощают	300—235	»	»
100 частей низинного торфа поглощают	965—1197	»	»
100 частей гумуса в минеральных почвах поглощают	400—600	»	»

Присутствие гумуса в минеральных почвах сильно повышает их влагоемкость в состоянии насыщения водой и увеличивает содержание влаги в почве в течение вегетационного периода. Исследования на Ротамстедской станции показали, что почва участка, получавшего ежегодно навозное удобрение (содержавшая благодаря этому больше гумуса), содержит обычно воды на 3—4% больше, чем почва соседнего неудобрявшегося участка. Насколько можно судить по содержанию гумуса в той и другой почве (см. табл. 27), эта разница заметно превышает возможное увеличение неусвояемой влаги в унавоженной почве по сравнению с неунавоженной.

Увеличение влажности благодаря присутствию гумуса особенно резко сказывается на песчаных почвах, что было показано опытами Вольни (Wollny, 1894).

Исследованиями ряда авторов выяснено, что, увеличивая влагоемкость почв, гумус в то же время смягчает резкие различия в водных свойствах глинистых и песчаных почв, увеличивая водопроницаемость первых и уменьшая ее у вторых, ослабляя потери через испарение у глинистых почв и т. д. (Кравков, 1928). Это влияние гумуса настолько значительно, что при содержании гумуса в 15—20% различия между глинистыми и песчаными почвами по физическим свойствам сглаживаются (Рэссель, 1931).

Указанное влияние может быть обязано, с одной стороны, водным свойствам самого гумуса, а с другой стороны, изменениям агрегатного состояния почвы, именно развитию так называемой структурности почв.

Влияние на тепловой режим почв

Присутствие гумуса оказывает заметное влияние на тепловые свойства и температуру почвы. Оно обусловливается как особенностями тепловых свойств гумуса по сравнению с минеральной частью почв, так и изменением других физических свойств, от которых зависит тепловой режим почв.

Непосредственное влияние гумуса на тепловые свойства почв сказывается прежде всего в увеличении лучепоглощения благодаря темной окраске, которая сообщается почве гумусом (Melin, Oden, 1919). Разница в температуре между темной и светлоокрашенной почвой может достигать 2—3° (Mosier, 1912). Это влияние непропорционально содержанию гумуса, так как интенсивность и оттенок темной окраски гумуса зависят от его состава и от форм связи с минеральной частью почвы. Наиболее интенсивной темной, почти черной окраской отличается гумус черноземов, который характеризуется высоким относительным содержанием гуминовых веществ, связанных главным образом с кальцием в форме нейтральных гуматов. Уменьшение относительного содержания гуминовых веществ, особенно при кислой реакции, и связь с полуторными окислами значительно ослабляют интенсивность темной окраски, которая вместе с тем приобретает бурый или коричневый тон.

Далее, некоторое значение имеет удельная теплоемкость и теплопроводность гумуса. Весовая теплоемкость гумуса в 2 раза больше, чем у глины (0,44—0,47 калорий на 1 *г*), объемная теплоемкость, наоборот, меньше. Теплопроводность гумуса по сравнению с глиной и песком значительно меньше. В связи с этим торфяные почвы холоднее летом и теплее зимой, чем минеральные почвы. Однако это явление в значительной мере связано и с большим содержанием в первых воды.

Косвенное влияние гумуса на тепловые свойства минеральных почв связано главным образом с улучшением структуры и порозности почв, благодаря чему устраняется застаивание влаги и уменьшается испарение, а следовательно, понижаются теплопроводность, теплоемкость и расход тепла, вызываемый испарением.

Многочисленные исследования Вольни, произведенные со смесями торфяного порошка с песком и глиной, привели к выводу, что на глубине 15 *см* гумус повышает температуру почвы в холодное время года и уменьшает размеры колебаний температуры, вызываемых колебаниями последней в надпочвенном слое воздуха (Кравков, 1928).

На повышение температуры почв может оказывать влияние также выделение тепла при разложении органических веществ, что находит практическое применение в парниковом хозяйстве. В почвах, при незначительном содержании органического вещества и медленности процессов его разложения это влияние, конечно, не может быть сколько-нибудь заметным.

Влияние на агрегатное состояние почвы (или на структурность)

Структурностью (или структурой) почвы принято называть способность почвенной массы распадаться на комочки или агрегаты различной величины и формы, которые представляют собой комплексы механических элементов, склеенных между собою с большей или меньшей прочностью (Гедройц, 1926).

Различают микро- и макроструктуру или микро- и макроструктурные агрегаты, граница между которыми условна (ряд авторов принимают эту границу в 0,05 *мм*). С точки зрения влияния на плодородие, большое значение имеет макроструктура, выраженная в форме мелких комочков (крупитчатая структура), обладающих достаточной прочностью к разрушающему действию дождей и обработки. Характеристика положительных свойств почвы с такой структурой достаточно известна (Вильямс, Гедройц).

Мелкокомковатая макроструктура создает для растений и микробиологических процессов благоприятный водный и воздушный режим, разрешая естественный антагонизм, который существует в отношении требований растений и микроорганизмов к воде и воздуху в почве (Гедройц, 1926). О косвенном влиянии структуры на тепловой режим уже было упомянуто выше.

Механизм процессов структурообразования и роль гумуса в этих процессах еще недостаточно полно выяснены. По Гедройцу (1926), два главных фактора имеют решающее значение в структурообразовании — давление и коагуляция (свертывание). Относительно роли первого фактора вопрос, по Гедройцу, остается еще совершенно открытым, хотя, по его мнению, давление принимает большое участие в создании структуры в почве под влиянием культуры некоторых растений (под влиянием их корневой системы). Что же касается значения коагуляции, то роль последней более понятна, причем главное значение в создании прочных агрегатов приписывается свертыванию под влиянием ионов кальция. По Гедройцу, первым результатом коагуляции почвенных коллоидов под влиянием кальция является образование прочных микроагрегатов; благодаря высокой клеющей способности высокодисперсной органической части коллоидального комплекса эти первичные микроструктурные агрегаты сохраняют способность к дальнейшему склеиванию друг с другом, образуя макроструктурные агрегаты, причем цементируются и пылеватые механические элементы.

Развивая эти положения Гедройца, Тюлин (1933) указывает, что давление, играющее большую роль в образовании структуры (особенно при образовании макроагрегатов), может вызываться набуханием коллоидов, причем особенно большое значение должны иметь органические коллоиды. В отношении роли коагуляции он обращает внимание на другие виды последней (кроме коагуляции под влиянием электролитов), именно, на взаимную коагуляцию коллоидов и на коагуляцию при высушивании, которая, по Рабинерсону и Фуксу (1933), может идти без разделения дисперсионной среды от дисперсной фазы, т. е. по типу желатинирования коллоидов.

Указывая на неизученность вопроса о роли этих видов коагуляции в структурообразовании, Тюлин признает значение высокодисперсных органических каллоидов в образовании прочных (водоупорных) агрегатов.

На крупное значение гумуса в образовании структуры мы имеем указания ряда авторов, из которых Вильямсу принадлежит наиболее законченная в общих чертах концепция по этому вопросу. По мнению Вильямса, существенным фактором склеивания механических элементов почвы в структурные отдельности является свежеосажденный перегной в присутствии иона кальция, придающего этому цементу-перегною свойства прочности и устойчивости к размывающему действию воды. Источник такого перегноя — корневая система многолетних трав, которая вместе с тем является и важным фактором самого дробления (раскалывания) почвенной массы на структурные комочки; при этом принимается во внимание также и роль давления, оказываемого корнями на образующиеся комочки.

Перегной может служить цементом только один раз; после высушивания и механического распыления почвы он уже не дает прочного склеивания структурным комкам, которые можно создать обработкой. Поэтому старопахотные черноземы, несмотря на большое содержание гумуса, имеют часто очень низкую прочность структуры (Саввинов, 1931, 1935). В то же время известны случаи почв с небольшим содержанием гумуса, которые обнаруживают высокую прочность структуры, например пойменные почвы. В пользу этого взгляда о существенной роли свежеобразованного перегноя и многолетних трав говорят также старые наблюдения о восстановлении прочной структуры черноземов на залежах и новые данные о значительном увеличении прочности структуры под влиянием многолетних трав (Саввинов, 1936а, б).

Сопоставляя изложенные взгляды, можно, по-видимому, прийти к заключению, что коагуляции почвенных коллоидов под влиянием электролитов (или путем взаимного свертывания) удовлетворительно объясняет

образование микроагрегатов, хотя и здесь, как уже было отмечено раньше, процессы коагуляции осложняются явлениями возникновения более прочных форм связи гумуса с глиной. Что же касается макроструктуры, то образование ее путем дальнейшей агрегации микроструктурных агрегатов и пылеватых механических элементов хотя и может иметь место при известных условиях (Тюлин, 1933), однако для образования прочных макроагрегатов скорее нужно допустить участие новых цементирующих веществ, каковыми вероятнее всего могут быть свежеобразующиеся продукты гумификации корневых остатков, причем весьма вероятно, что коагуляция в этом случае происходит по типу желатинирования.

По вопросу о природе этих веществ пока высказаны различные предположения. Принимая во внимание особенности коллоидно-химических свойств различных фракций гумуса, естественнее всего предполагать, что главная роль в процессе цементации макроструктурных агрегатов принадлежит свежеобразующимся гуминовым веществам, которые, кроме того, обладают и значительной устойчивостью к разложению, что является необходимым условием более или менее длительной устойчивости образующейся структуры. Другое мнение по этому поводу было высказано Гельцер (1936), которая на основании своих наблюдений над структурообразованием в сероземах под влиянием многолетних трав, зеленого удобрения и навоза пришла к заключению, что в образовании агрегатов гидролизуемые вещества (гемицеллюлезы и целлюлеза) имеют превалирующее значение над фракцией лигнина (по Ваксману), которая включает значительную часть гуминовых веществ. В подтверждение этого заключения автор ссылается также на опыт с внесением целлюлозы (фильтровальной бумаги) и лигнина, выделенного из навоза: образование агрегатов наблюдалось в первом случае и отсутствовало во втором.

О положительном влиянии внесения целлюлозы на образование структуры сообщили также И. И. Капивец и Н. П. Корнеева (1936).

По поводу опыта Гельцер с внесением целлюлозы и лигнина из навоза следует, однако, отметить, что результаты его не могут служить основанием для возражения против предположения о роли свежеобразованных гуминовых кислот, так как препарат лигнина из навоза, полученный путем обработки 80% серной кислотой, представляет собой инертный конденсированный продукт, весьма далекий по своим свойствам от того, что можно предполагать под свежеобразующимися в почве гуминовыми кислотами. Что же касается наблюдений о положительной роли целлюлозы как исходного материала и о значении гидролизуемых веществ гумуса (т. е. главным образом группы «гемицеллюлез») как фактора структурообразования, то они, по-видимому, подтверждают выводы, сделанные Виноградским в отношении природы промежуточных продуктов аэробного разложения целлюлезы (см. гл. II), которые по своим свойствам соответствуют гуминовым веществам почвы (за исключением черной окраски). Не исключена возможность, что здесь мы имеем дело с своего рода предшественниками гуминовых веществ (в собственном смысле этого слова), представляющими собой начальные стадии конденсации углеводов с продуктами аутолиза белков микробной плазмы. Судьба этих продуктов в почве может быть различной в зависимости от типа гумусообразования; при умеренной влажности и наличии кальция, они, например в черноземах, постепенно превращаются в более конденсированные гуминовые кислоты, тогда как в подзолистых почвах при кислой реакции, вероятно, происходит их гидролиз и распад. Опыты по искусственному структурообразованию показали, что создание прочных агрегатов может быть достигнуто с помощью различных органических коллоидов — гумата аммония и калия (Саввинов, 1936), вискозы, синтетического коллоида, приготовленного смешением сульфитного щелока, получаемого при варке целлюлезы с глутином, и т. п. (Вершинин и Константинова, 1935; Вершинин, 1936).

Наиболее важным агротехническим приемом создания прочной структуры является, как уже сказано, культура многолетних трав. Судя по тому, что заметный эффект от этого приема достигается в короткий срок (2—3 года), можно думать, что для образования структурных агрегатов требуется незначительное количество органических веществ; необходимым условием, однако, является равномерность их распределения, которая при культуре трав обязана обильно разветвленной корневой системе. Навоз оказывается менее эффективным, вероятно, вследствие невозможности равномерного смешения его с почвой, а также и вследствие быстроты разложения под влиянием обработки.

Гумус как источник специфических веществ, оказывающих вредное или благоприятное влияние на рост растений

Вопрос о наличии в почве органических веществ, оказывающих вредное (токсическое) влияние на развитие растений, имеет уже довольно продолжительную историю (см. Кравков, 1928).

Первоначальная точка зрения по этому вопросу (Симон, Де-Кандоль и др.) сводилась к предположению, что присутствие в почве ядовитых веществ является результатом жизнедеятельности самих растений, именно, что эти вещества представляют своего рода отбросы, выделяемые корневой системой при жизни растений, и что, будучи вредными для растений, их выделивших, они могут быть безвредными для других растений. Это предположение прежних авторов, объяснявшее необходимость севооборота, спустя довольно долгий срок снова привлекло внимание в начале текущего столетия благодаря работам американских исследователей (см. Кравков, 1928), взгляды которых у нас нашли горячего защитника в лице Ищерекова (Ищереков, 1910, 1914).

Однако опыты, произведенные в лаборатории Прянишникова, не подтвердили этого предположения. По исследованиям Ф. Т. Перитурина (Перитурин, 1913), наблюдаемое в ряде случаев появление вредных для растений веществ должно быть обязано не выделению их живыми корнями, а различным реакциям, возникающим после воздействия корней на почву.

Современная точка зрения по этому вопросу предполагает возможность наличия в почве некоторых ядовитых веществ, возникающих при процессах разложения органических остатков и гумуса. Однако определенных данных о природе этих веществ и о размерах их влияния пока очень мало (Waksman, 1936).

Шрейнер с сотрудниками, изолировавшие из почвы ряд органических соединений, показали, что некоторые из них, например, ванилин, бензойная кислота, различные альдегиды и дигидроксистеариновая кислота, оказывали в водных культурах вредное влияние на растения даже в незначительных концентрациях; в почве это влияние сказывается только при больших концентрациях, которые могут создаваться лишь в редких случаях ввиду того, что эти вещества подвергаются разложению или образуют более сложные комплексы с другими веществами гумуса.

Плохой рост и заболевания растений (например, овса) на осушенных торфяниках объяснялись присутствием особого вещества — глиедина, образующегося при разложении торфа. Глиедин растворим в спирте и осаждается медью; в связи с этим находится объяснение положительного действия внесения меди (в виде $CuSO_4$) на торфяных почвах (Waksman, 1936). Другое объяснение выдвинуто Квецинским (Kwiecinski, 1930), который считает, что вредное действие торфа на развитие овса обязано николину и ксантину, а внесение медного купороса изменяет коллоидные свойства гумуса и увеличивает выделение аммиака.

Существуют также предположения, что токсическое влияние гумуса в кислых почвах может быть обязано высокой концентрации закисного

железа и марганца и влиянию свободной гуминовой кислоты (см. Waksman, 1936). Неприятный вкус сена с болотных почв по Шпренгелю (Sprengel, 1831) объяснялся усвоением больших количеств закисного железа, а в последнее время — усвоением растениями органических веществ из почвы (Virtanen, Hausen, 1934). Наряду с веществами, вредными для растений, имеются предположения о существовании бактериотоксинов, оказывающих вредное влияние на развитие различных бактерий (Gray, Mc Master, 1932, 1933; Hutchinson, Miller, 1909), а также бактериофагов, размножением которых объясняется почвоутомление при культуре люцерны (Demolon, Dunez, 1935). Вопрос этот, однако, пока мало изучен.

О наличии в гумусе органических соединений, оказывающих благоприятное влияние на рост растений, мы имеем указания еще у Мульдера в его «Die Chemie der Ackerkrume» (1861). Приведя ряд данных о присутствии в почвах нескольких низкомолекулярных органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, капроновой и др.), Мульдер отметил, что на почвах, в которых отсутствуют органические кислоты, растения развиваются плохо и не дают спелых плодов. Полемизируя с защитниками либиховской теории минерального питания, Мульдер подчеркивал важность внесения органических удобрений, указывая на невозможность получения сильных, хорошо развитых растений без органических веществ в почве; для подтверждения этого мнения он ссылался, между прочим, на опыт цветоводов.

В последнее время вопрос об органических соединениях, оказывающих стимулирующее действие на растения и повышающих качество урожая, привлек очень большое внимание в связи с развитием учения о витаминах и гормонах. Обстоятельный обзор относящихся к этому вопросу работ сделан Ваксманом в его книге о гумусе (Waksman, 1936).

Начало новому направлению в данном вопросе было положено Боттомли (Bottomley, 1914, 1917, 1919, 1920), который нашел, что «бактеризованный» торф (т. е. торф, подвергнутый обработке аэробными бактериями) обладает способностью после стерилизации стимулировать рост растений, причем эта способность не может быть сведена к влиянию питательных веществ. На основании этих наблюдений Боттомли выдвинул предположение о наличии в бактеризованном торфе специфических стимулирующих веществ, названных им «ауксимонами», действие которых на растения подобно действию витаминов на животные организмы.

Вслед затем Моккеридж (см. Густавсон, 1886) нашел, что «ауксимоны» благоприятствуют процессам фиксации азота и нитрификации. По его мнению, эти вещества образуются бактериями и грибами, так как стимулирующее действие водных вытяжек из навоза возрастает со степенью разложения последнего. На основании исследований ряда других авторов (Hillitzer, 1932; Iyer, Siddappa, Subrahmanyan, 1934, 1935) стимулирующие вещества в компостах характеризуются как водорастворимые, устойчивые в водных растворах и активные даже в небольших концентрациях.

Наряду с последователями гипотеза Боттомли встретила и много противников (Wolfe, 1926, и др.). Лиске (Lieske, 1931, 1935) на основании своих опытов о влиянии бурого угля и гуминовых кислот на развитие растений выдвинул взгляд, что возбудителем роста являются не гипотетические ауксимоны, а гуминовые кислоты, которые влияют на увеличение проницаемости растительных мембран. Лиске возражает также Ольсену, который объяснял положительное влияние гуминовой кислоты наличием в ней комплексно связанного железа. Взгляды Лиске находят подтверждение в недавней работе Прозоровской по изучению влияния гуминовой кислоты и ее производных на рост и развитие растений (Прозоровская, 1936).

Однако в дальнейшем последовал ряд работ, подтверждавших правильность идеи Боттомли и находившихся в согласии с давно известным фактом, что навоз оказывает более благоприятное действие, чем следовало

бы ожидать, исходя из содержания в нем N, P и K (Lipman, Blair, 1921). Так, Нат и сотрудники (Nath, Suryanarayana, Mc Carrison, 1927) нашли, что зерна урожая с унавоженной почвы были выше по качеству, чем с неудобренной или с почвы, получившей минеральные удобрения, и отличались более высокой питательностью, причем благоприятное действие навоза и компостов увеличивалось со степенью их разложения. В согласии с этими наблюдениями находятся и результаты исследований других авторов (Mc Carrison, 1926; Rowlands, Wilkinson, 1930) о более высоком содержании витаминов в зернах растений при удобрении навозом, об устойчивости животных, питавшихся урожаем с унавоженных почв, к болезням благодаря наличию, в этом случае, в сене витамина B.

Перечисленные наблюдения, как и ряд других работ, подтверждая идею Боттомли, дают также основание для предположения, что «ауксимоны», или «фитамины», соответствуют витаминам. Наряду с фитаминами были открыты также и гормоноподобные вещества. Так, Ашгейм и Хольвег (Aschheim, Hohlweg, 1933) констатировали присутствие полового гормона в торфе, углях и нефти, который оказался близким к изученному женскому половому гормону животных. Присутствие в гумусе гормоноподобных веществ, или «фитогормонов», может быть обязано или устойчивости животных (и растительных) гормонов, попадающих в почву, или же оно является результатом деятельности бактерий и грибов. Вероятность наличия гормоноподобных веществ в препаратах гуминовой кислоты вытекает из результатов исследования Прозоровской (1936), в связи с чем Благовещенским высказано предположение, что такими веществами могут быть агростерол и фитостерол ввиду близости их к желчным кислотам и эргостерину спорыньи, из которых последний при действии ультрафиолетовых лучей переходит в витамин D.

На основании имеющихся исследований можно считать, что существует определенная связь между фитаминами, витаминами и гормонами, циркулирующими из почвы в растения, затем в животные организмы и обратно в почву. Однако определенных материалов по вопросу образования и накопления стимулирующих веществ и гормонов в гумусе пока еще нет, и предположения о роли этих веществ в питании растений имеют только гипотетический характер (Malowan, 1934, 1935), хотя и высказывается убеждение, что выделение этих веществ из почвенного гумуса есть только вопрос времени (Прозоровская, 1936).

Задачи и способы регулирования количества и состава гумуса в почвах

Из предыдущего изложения можно было видеть, насколько велико и разнообразно значение гумуса как важного фактора плодородия почв. Отсюда совершенно естественно вытекает задача рационального использования гумуса в целях достижения высокой и устойчивой урожайности. Осуществление этой задачи может быть достигнуто различными способами, которые, понятно, должны применяться в соответствии с особенностями почв, естественно-исторических условий и хозяйственных возможностей. Однако некоторые принципы являются более или менее общими для значительной части почв, находящихся в сельскохозяйственном пользовании, Как можно было видеть из предыдущего изложения, важное значение гумуса как источника питательных веществ обязано разложению гумуса, которое достигает значительных размеров при обработке почвы. Но разложение гумуса сопровождается уменьшением его запасов, благодаря чему ухудшаются физические и физико-химические свойства почв и постепенно ослабляется и роль гумуса как источника питательных веществ, в связи с чем плодородие почв понижается и теряет свою устойчивость. Следовательно, для сохранения плодородия необходимо компенсировать разложение гумуса его новообразованием. С особенной отчетливостью эта

задача встает на почвах с небольшим запасом гумуса, но она не отпадает даже и на богатых гумусом черноземах, имея в виду изложенное выше о роли свежеобразованного гумуса в создании структуры и восстановлении ее прочности.

Значение гумуса как фактора физических и физико-химических свойств (обменной способности и буферности) может проявиться в достаточной мере при известном, не слишком низком содержании гумуса и при известном составе последнего. Поэтому в ряде случаев, кроме заботы о возобновлении разлагающегося гумуса, может встать и задача увеличения содержания гумуса и изменения его состава. Говоря в общей форме, эту задачу изменения состава необходимо сообразовать с положением, что значение гумуса как положительного фактора плодородия может наиболее полно проявляться при наличии в его составе как легко разлагающихся соединений, так и более устойчивых комплексов, представленных главным образом гуминовыми веществами, однако при условии непрерывного, хотя и более медленного разложения и новообразования последних.

В применении к различным типам почв эта задача может в большей или меньшей мере видоизменяться. Так, при культуре болотных почв на первый план выдвигается забота о повышении энергии разложения; для бедных гумусом подзолистых почв и почв сухих областей, наоборот, приобретает первостепенное значение задача увеличения запасов гумуса и изменения его состава, в целях придания ему более значительной устойчивости, тогда как в отношении черноземов намечается задача повышения активности имеющихся запасов гумуса.

Осуществление перечисленных задач в известной мере может быть достигнуто комбинированным применением ряда приемов, частью давно уже известных, а частью предложенных за последнее время.

К первым относятся различные приемы агротехники и мелиорации — обработка, чередование культур (севообороты), внесение навоза и компостов, зеленое удобрение, торфование, известкование, осушительная и оросительная мелиорация и т. д.; ко вторым — применение искусственных органических и органо-минеральных удобрений.

Значение большинства этих приемов для разложения и накопления органического вещества в почве было уже освещено в предыдущем изложении, и в отношении их можно ограничиться только сжатыми выводами. Более подробно нам придется остановиться на искусственных органических и органо-минеральных удобрениях.

Значение различных приемов агротехники и мелиорации для регулирования количества и состава гумуса

Обработка почвы

Как уже было отмечено выше, обработка почвы увеличивает энергию разложения гумуса, и уменьшение содержания последнего до известной степени пропорционально интенсивности обработки, возрастая с увеличением относительной площади пара и пропашных культур. Применение чистых паров и культуры пропашных, однако, совершенно необходимо по ряду агротехнических и экономических соображений (борьба с сорными травами, накопление влаги и питательных веществ, возможность культуры технических растений и т. д.).

Это положение заставляет обратить внимание на меры, с помощью которых возможно компенсировать потери гумуса, вызываемые интенсивной обработкой почвы.

Культура многолетних трав

Культура многолетних трав является одним из наиболее важных приемов восстановления утраченных запасов гумуса в почвах, находящих-

ся в сельскохозяйственном пользовании, причем это влияние сопровождается, как уже было указано, значительным улучшением структурности почв [1].

Основные виды многолетних трав — клевер для подзолистой и лесостепной зоны и люцерна для черноземов и южностепных почв. Судя по отрывочным пока данным, примесь злаков с сильно разветвленной и достаточно глубокой корневой системой, увеличивает эффективность накопления гумуса и структурообразования (Кононова, 1934; Саввинов, 1936а).

На подзолистых почвах эффективность этого приема повышается при известковании.

Внесение навоза и компостов

С точки зрения увеличения запасов гумуса и улучшения структуры почв, действие навоза, судя по имеющимся данным, менее эффективно и менее устойчиво, чем действие многолетних трав, хотя продолжительное и систематическое унавоживание может все же заметно увеличивать запасы гумуса и оказывать положительное влияние на физические свойства почв, особенно известкованных. Более существенное значение навоза как фактора повышения урожайности обязано энергичным процессам его разложения, в результате которых происходит выделение больших количеств CO_2, аммиака и нитратов и некоторого количества минеральных солей (фосфорной кислоты, калия и др.). В этом отношении навоз как бы играет роль легко разлагающейся части естественного гумуса, значительно увеличивая ее. К сожалению, время и место внесения навоза в севообороте в большинстве случаев приводит к бесполезной потере углекислоты (а иногда и нитратов), так как значительная часть ее выделяется в то время, когда почва не занята растительностью (на пару), или во время приготовления навоза, если последний вносится в перепревшем виде. Внесение навоза на торфяные почвы имеет значение приема, усиливающего микробиологическую деятельность.

Особое значение навоза как источника стимулирующих веществ в виде фитаминов и гормоноподобных веществ было отмечено выше; на основании имеющихся данных положительное влияние навоза в этом отношении увеличивается пропорционально степени его разложенности. Предполагается, что указанное значение навоза связано как с деятельностью микроорганизмов, так и с наличием веществ животного происхождения; поэтому навоз можно рассматривать как необходимое звено в нормальном круговороте веществ между почвой, растениями и животными.

Это положение, вытекающее из результатов ряда работ последнего времени, однако, требует еще дальнейшего уточнения и подтверждения.

Сказанное о навозе в значительной мере относится и к компостам, приготовляемым из растительных остатков и отбросов животных.

Зеленое удобрение

Значение зеленого удобрения как источника питательных веществ (т. е. как эквивалента легко разлагающейся части гумуса) зависит от ряда условий, как то: вид и стадия развития запахиваемых растений, климатические условия и продолжительность периода с момента запашки до последующего посева, физические свойства и химический состав почвы и т. д. Вид и стадия развития растений, применяемых для зеленого удобрения, имеют большое значение, поскольку с этим связано отношение C . N, более узкое у бобовых, чем у небобовых, и у молодых растений по сравнению с созревшими. При узком отношении C : N разложение идет быстрее и сопровождается минерализацией азота; наоборот, при широком отношении C : N и накоплении в растениях лигнина и целлюлозы разло-

[1] Автор имел в виду хорошее развитие многолетних трав при их высокой урожайности.— (*Ред.*).

жение происходит медленнее и приводит к связыванию минерального азота почвы (Waksman, 1936; Waksman, Tenney, 1927, 1928, 1929, 1930).

Влажный климат, большая продолжительность периода от запашки зеленого удобрения до развития следующей культуры и легкий механический состав почв могут вызвать значительные потери азота, что является иногда причиной отрицательного действия на урожай. В связи с этим за последнее время часто отмечается ненадежность зеленого удобрения (Кровзер, 1935а, б, 1936а, б) и предложены приемы для использования зеленой массы другими способами (компостирование и даже сжигание). В ряде случаев, однако, зеленое удобрение дает положительный эффект; наиболее бесспорным является культура люпина на зеленое удобрение на песчаных почвах.

В отношении влияния на накопление гумуса имеются данные, что зеленое удобрение дает меньший эффект, чем даже навоз (Mooers, 1926), и не в состоянии компенсировать потери гумуса, происходящие под влиянием обработки. По данным Гельцер, зеленое удобрение в условиях поливного хозяйства на сероземах оказывало более высокое положительное влияние на структуру почвы, чем навоз, однако это влияние в обоих случаях было весьма кратковременным и через 2 месяца после запашки удобрения сменилось дезагрегацией и распылением агрегатов (Гельцер, 1936).

Торфование

Внесение торфа в неизмененном виде имеет главной задачей увеличение в почве содержания органического вещества в целях увеличения влагоемкости, скважности, обменной поглотительной способности и буферности. С этой точки зрения торфование заслуживает большого внимания как средство значительного улучшения песчаных и бедных гумусом суглинистых подзолистых почв (Кабанов, 1936). Первое время после внесения торф представляет собой механическую примесь к почве, влияя главным образом на физические свойства последней (скважность и аэрация). В дальнейшем он гумифицируется и закрепляется в почве, повышая емкость поглощения и увеличивая буферность почвы, благодаря чему повышается эффективность минеральных удобрений. Длительность влияния внесенного торфа зависит от механического состава почв; на песчаных она значительно меньше, чем на суглинистых. Многократное длительное торфование производит коренное улучшение почвы, воздействуя на перечисленные выше свойства в значительной степени (Кабанов, 1936). В большинстве случаев торфование должно сопровождаться известкованием или применяться на предварительно известкованных почвах, чтобы устранить кислую реакцию и закрепить гуминовые вещества.

Ценность торфа как фактора, влияющего на физические и физико-химические свойства почв, различна в зависимости от ботанического состава и степени разложения торфа: ценность низинных торфов, как правило, выше сфагновых. Последние используются обычно сначала в виде подстилки скоту взамен соломы, т. е. для приготовления навоза. Однако и низинные торфа в большинстве случаев необходимо подвергать предварительной обработке (компостированию, особенно с прибавкой навоза) в целях получения более быстрого эффекта от их внесения.

Известкование

Значение известкования было уже освещено раньше и ясно из только что изложенного. Применение его на кислых бедных кальцием подзолистых и торфяных почвах ускоряет процессы разложения, но в то же время способствует изменению состава гумуса благодаря накоплению гуминовых веществ, связанных с кальцием.

Являясь необходимым приемом при культуре болотных и заболоченных почв, осушение улучшает аэрацию и способствует более энергичному разложению органического вещества, что для названных почв только желательно.

Влияние орошения, применяемого в условиях сухого и теплого или жаркого климата, на разложение и накопление гумуса по сравнению с неорошаемыми почвами пока не изучено. Едва ли можно сомневаться, что это влияние окажется различным в зависимости от интенсивности и способов орошения, вида культуры и т. д. При большой энергии окислительных процессов разложения, обязанной высокой температуре, более или менее значительного увеличения содержания гумуса можно ожидать при длительном затоплении, практикующемся, например, при культуре риса.

В черноземной зоне накопление влаги путем снегозадержания (с помощью защитных лесных полос и т. п.), по-видимому, можно рассматривать как способ повышения подвижности инертных запасов гумуса (Засс, 1932). Влияние этой меры на уменьшение содержания гумуса пока неясно, так как имеются наблюдения, что в подзоне типичного чернозема (Каменная степь) под 40-летними лесными посадками произошло увеличение содержания гумуса.

Искусственные органические и органо-минеральные удобрения

Выяснение крупной и разносторонней роли гумуса как фактора повышения плодородия почв вызвало развитие нового направления в технологии удобрений, выразившегося в усиленном внимании к приготовлению и изучению искусственных органических и органо-минеральных удобрений. Большое значение в развитии этого направления имели также и крупные успехи химии твердых горючих ископаемых — торфа и угля, так как основным материалом для приготовления названных удобрений являются естественные залежи этих ископаемых.

О непосредственном внесении торфа уже было сказано выше; к недостаткам этого приема относится трудность равномерного смешения торфа с почвой, медленность его «усвоения» почвой и недоступность азота торфа для растений. Применение бурого угля в чистом виде по некоторым опытам дает положительный эффект при небольших дозах, что приписывается стимулирующему действию гуминовых кислот, увеличивающих своим присутствием проницаемость протоплазмы (Lieske, 1931, 1935). Внесение же больших доз сказывается часто отрицательно, что объясняется кислой реакцией (источником которой являются как гуминовые кислоты бурых углей, так и примесь серы, окисляющейся в серную кислоту), связыванием кислорода и питательных веществ путем адсорбции и химического соединения (Kohn, 1932; Lieske, 1931, 1935; Nemeč, 1932).

Опыты А. Г. Иванова и Н. И. Трушкиной (1936) с бурыми углями Подмосковного района привели к выводу, что бурый уголь только в отдельных случаях может рассматриваться как самостоятельное удобрение; правильнее применять его в качестве фона для минеральных удобрений. Различное действие бурых углей объясняется неодинаковым химическим составом.

Попытки более эффективного использования торфа, по сравнению с внесением его в неизмененном виде или после несложной подготовки в хозяйственных условиях, первоначально имели целью повысить его способность к разложению путем предварительной химической или биологической обработки или обогатить его «ауксимонами» посредством бакте-

ризации Эти попытки, выразившиеся в появлении ряда патентованных препаратов под различными названиями, в большинстве случаев не имели серьезного практического значения (Waksman, 1936).

Гораздо более обещающим является использование торфа и бурых углей как материалов для приготовления сложных органо-минеральных (гуминовых) удобрений, обогащенных азотом или азотом и фосфором. Большие исследования по изучению технологии и эффективности этих удобрений ведутся Научно-исследовательским институтом удобрений (Драгунов, 1936).

Одним из способов получения гуминовых удобрений, обогащенных азотом, является обработка низинного и переходного торфа газообразным аммиаком; полученный продукт — гумат аммония — содержит около 5% N, причем около половины его приходится на аммиачный азот, связанный с карбоксильными группами гуминовых кислот, а половина принадлежит более прочно связанному азоту торфа. При нейтрализации избытка аммиака фосфорной кислотой получается продукт (гумофос), содержащий до 14% P_2O_5 и около 9—11% N, причем около 5% N связано с фосфорной кислотой.

По исследованиям З. В Логвиновой и Н. М. Саппиковой (1936), внесение гумата аммония и особенно гумофоса имеет ряд преимуществ перед внесением азота и фосфора в виде минеральных удобрений, так как способствует улучшению физико-химических свойств почвы (емкости поглощения и буферности), благодаря чему не получается высокой концентрации солей в почвенном растворе, вредной для некоторых растений и опасной на легких почвах ввиду возможности вымывания минеральных удобрений. Кроме того, гуматы повышают эффективность калийного удобрения на супесчаной почве, гумат аммония повышает действия фосфорита, а гумофос способствует нитрификации. Внесение гуминовых удобрений отражается на составе органического вещества почвы, вызывая увеличение содержания лигнино-гумусового комплекса (гуминовых веществ).

При насыщении аммиаком под повышенным давлением и при высокой температуре (200—300°), особенно если эта обработка сопровождается одновременно окислением, или производится после предварительного хлорирования, получаются препараты со значительно более высоким содержанием азота (до 20—30%). В качестве исходного материала для такой обработки могут быть использованы также древесные опилки, бурый уголь и т. п. Однако азот таких препаратов находится в очень прочно связанной форме и для увеличения его растворимости требуется дополнительное окисление хлором или азотной кислотой (Драгунов и Заседателева, 1936). Вопрос об этих высококонцентрированных в отношении азота туках пока еще находится в стадии разработки.

Кроме гуматов аммония, получаемых из торфа или бурых углей, имеются попытки получения гуминовых удобрений из отходов каменного угля путем осторожного окисления азотной кислотой. Однако опыты Кроутера и Бренчли показали, что эти препараты не имеют никаких преимуществ перед сульфатом аммония (Crowther, Brenchley, 1934).

Относительно значения гумата аммония из торфа как структурообразующего удобрения определенных выводов пока сделать нельзя. Положительная оценка гумата аммония в этом отношении, данная Саввиновым, не подтвердилась опытами О. И. Измайлович (1936), и вопрос требует еще дальнейшего изучения.

О специальных структурообразующих удобрениях, применяемых для экспериментальной работы Физико-агрономическим институтом, было упомянуто выше.

Оригинальный тип органо-минерального удобрения был предложен Мейером (Meyer, 1935). По мнению Мейера, в почвах с наиболее жела-

тельной формой гумуса — в черноземах — гумус находится в комплексной связи с глиной. Поэтому задача улучшения других почв, обедненных в отношении глинистой (коллоидно-алюмосиликатной) части, должна состоять во внесении готового комплекса гумуса с глиной. В качестве исходных материалов автором были взяты патентованный препарат из торфа — «иттолин» — и глина типа монтмориллонита, которые смешивались во влажном состоянии друг с другом в различных пропорциях. Изучение полученных смесей показало уменьшение растворимости гумуса в щелочи по мере увеличения содержания глины и повышение растворимости (в воде) аммиачного N. Препараты имели высокую обменную способность к основаниям. Результаты опытов по внесению таких препаратов пока еще не опубликованы. Идея Мейера, представляющая комбинацию известных приемов внесения органического вещества и мергелевания, заслуживает внимания как мера коренного улучшения подзолистых почв, сильно обедненных коллоидно-глинистой фракцией, в особенности подзолистых почв легкого механического состава, на которых создание структурности с помощью только органического вещества представляет трудную задачу. Насколько, однако, эта идея окажется практически приемлемой, пока сказать трудно.

Заканчивая на этом краткий обзор вопроса об органических и органоминеральных удобрениях, можно в качестве заключения сказать, что работы по этому вопросу находятся еще в стадии экспериментальных исследований и результаты их пока имеют очень ограниченное производственное применение. Но они намечают интересные перспективы в смысле возможности более эффективного и рационального регулирования состава и свойств органической части почв в целях повышения их плодородия и потому заслуживают продолжения и широкого развития. Несомненное значение этих работ заключается также и в том, что они принесли ряд новых доказательств крупной роли гумуса как фактора, влияющего на рост и развитие растений.

ЛИТЕРАТУРА

Аарнио Б. А. О выпадении окислов железа и алюминия в песчаных и щебенчатых почвах Финляндии — Почвоведение, 1915, № 2—3.

Александрова Л Н К методике определения редуцирующих сахаров в почве — Ученые зап ЛГУ, серия геол.-почв.-геогр., 1935, вып. 1

Александрова Л. Н. Методика изучения органического вещества почв. Применение бромного метода для определения фурфурола в почве — Ученые зап. ЛГУ, серия геол.-почв.-геогр., 1936а, № 9, вып. 2.

Александрова Л Н. К методике определения гемицеллюлозы в растительных материалах и почве.— Ученые зап. ЛГУ, серия геол.-почв.-геогр., 1936б, № 10, вып 3

Александрова Л. Н. К методике изучения органического вещества почвы. (Дисс на соискание ученой степ канд геол.-минер. наук). ЛГУ, 1936в.

Апушкин К. К Изучение коагуляции аммиачно-гуминовой вытяжки.— Труды НИУИФ, 1936, вып 127, стр. 36

Афанасьев Я Н Из области анаэробных и болотистых процессов.— Почвоведение, 1930, № 6.

Ахромейко А И Новое в удобрении почв. М — Л, 1933.

Балабуха-Попцова В Количественное определение пектиновых веществ в табаке Гос ин-т табаковедения, 1930, вып. 69

Бараков П. Опыты над просачиванием перегноя через искусственные смеси.— Материалы по изуч. русских почв, 1886, вып 2

Белецкий И. О действии торфа на фосфориты.— Изв. Петровской земледельческой и лесной академии, 1880, т. 3, вып. 1

Благонравов А. А. О соотношении между гумусом и минеральной частью в темноцветных почвах — Почвоведение, 1912, № 4

Богословский Н. Содержание перегноя в различных почвенных горизонтах — Материалы по изуч. русских почв, 1890, вып 6.

Бредфильд Р Новейшие исследования в области почвенных коллоидов и значение их для классификации почв — Почвоведение, 1936, № 3.

Вакcман С. А. Происхождение и природа гумуса.— В сб. «Новое в почвоведении», вып 3, стр. 35. М., Сельхозгиз, 1936.
Варлыгин П Д Степень разложения и степень гумификации торфа.— Труды Центр торфяной станции, 1930, вып 4, стр 5
Васильев И. С. К вопросу об объемных методах определения гумуса в почве.— Почвоведение, 1931, № 4.
Вернадский В. И Очерки геохимии Госиздат, 1934
Вернандер Н. К вопросу о методике определении гумуса в почве — Труды наук. дослiдн. кафедры грунтознавства, т. 1 Харкiв, 1930
Вершинин П. В. К вопросу об искусственной структуре почв — В кн. «Физика почв в СССР». М, Сельхозгиз, 1936, стр 43.
Вершинин П. В. и Константинова В. П. Физико-химические основы искусственной структуры почв М., Сельхозгиз, 1935.
Вильямс В Р Почвоведение. М., Кн. изд студ Моск с.-х. ин-та, 1914, вып. 1; 1916, вып. 2.
Вильямс В Р. Почвоведение, Изд. 3-е, ч 1 и 2 М — Л, Госиздат, 1926
Вильямс В Р. Общее земледелие с основами почвоведения. М, Сельхозгиз, 1931.
Вильямс В. Р. Почвоведение (конспект курса) М, Сельхозгиз, 1935а.
Вильямс В. Р Прочность и связность структуры почвы — Почвоведение, 1935б, № 5—6
Вильямс В. Р. Почвоведение. Общее земледелие с основами почвоведения Изд 3-е. М, Сельхозгиз, 1936
Винокуров М А. Величина емкости обмена органической и минеральной части почвенного поглощающего комплекса.— Ученые зап. Каз. гос. ун-та, 1934, т 94, кн. 2, вып. 2
Вищняков А. П. Действие гуминовой кислоты и гуматов на труднорастворимые фосфаты.— Труды Ленингр отд ВИУАА, 1935, вып. 36.
Вищняков А. П. и Рабинович С А Влияние органических кислот почвы на подвижность железа Физико-химические исследования почв — Труды Ленингр. отд ВИУАА, 1935, вып 36
Вольф Э. Руководство к сельскохозяйственно-химическим исследованиям (перев с нем). СПб, 1878
Гаврилов И. П. О составе гумусового вещества из Тульской губернии, из имения гр. Бобринского (Реферат).— Ж. Рус. физ-хим об-ва, 1883, т. 15
Гедройц К К. К вопросу о почвенной структуре и сельскохозяйственном ее значении — Изв Гос. ин-та оп агрономии, 1926, т. 4.
Гедройц К К Почвенный поглощающий комплекс и почвенные поглощенные катионы как основа генетической классификации почв — Труды Носовской с-х оп станции, 1927, вып. 47.
Гедройц К. К Учение о поглотительной способности почв М.— Л, Изд «Новая деревня», 1929
Гедройц К К. Действие перекиси водорода на почву — Удобрение и урожай, 1931, № 9.
Гедройц К К Химический анализ почв Изд. с.-х. и колх.-кооп лит, 1932
Гельцер Ф. Ю. Значение физических свойств почвы в условиях орошаемого земледелия Средней Азии и факторы, их обусловливающие — В кн. «Физика почв в СССР» М., Сельхозгиз, 1936, стр. 115.
Гельцер Ф Ю, Рубинчик Ю. А. и Ласукова Т. П К вопросу о формах органического вещества почв — Химизация соц земледелия, 1933, № 5
Герасимов И П О почвенно-климатических фациях равнин СССР и прилегающих стран.— Труды Почв. ин-та им В В Докучаева АН СССР, 1933, т. 8, № 5.
Герман Р. О О химическом исследовании черноземных почв для определения свойств их в наших южных губерниях — Землед ж. Моск об-ва сельского хозяйства, 1836, № 5.
Герман Р. О Химические исследования о черноземе, находящемся в южных губерниях России.— Землед ж Моск. об-ва сельского хоз-ва, 1837, № 1.
Глинка К. Д. Исследования в области процессов выветривания — Зап. СПб об-ва естествоиспыт, 1906, т. 34, вып 5
Глинка К. Д. Дисперсные системы в почве. Л. 1924.
Глинка К. Д. Почвоведение. Изд 4-е. М.— Л, Сельхозгиз, 1931.
Горбенко В М. К вопросу об определении степени гумификации торфа.— Изв н.-и. ин-та торфа, 1922, вып 2, стр. 104
Горшенин К. П. Опыт разделения минеральной и органической поглотительной способности почв.— Почвоведение, 1931, № 3
Грачев М. М. Метод Такэ для определения кислотности торфяных почв в применении к почвам вообще — Ж. оп агрономии, 1902, т 3, стр 355
Григорьев П. Н. О применении $KMnO_4$ при определении гумуса почв — Ж оп агрономии, 1915, т. 16, стр 217.
Гуллли Э Перегнойные кислоты в освещении новейших исследований — Почвоведение, 1914, № 3

Густавсон Г. Г. Об упрощениях в приемах органического анализа при определении углерода в почвах — Изв. Петровской земледельческой и лесной академии, 1886, т 9, вып 2, стр 65
Густавсон Г. Г. Двадцать лекций агрономической химии. М, 1889
Дегтярев В. Ф. Новый метод количественного определения углерода органического вещества в почве.— Научно-агроном. ж., 1929, № 10.
Демьянов Н Я Виноградов В. И. и Егоров И. В. Сельскохозяйственный анализ, ч. 1 Почва М., Изд В М Саблина, 1907
Деписьевский В. С. Влияние органического вещества на урожай, физические свойства и биохимические процессы в почве — Труды НИУ, 1930, вып 73.
Димо Н. А К вопросу об определении перегноя титрованием хамелеоном, применение этого способа при почвенных исследованиях.— Русский почвовед, 1915, № 6—7, стр 192.
Добровольский М. Природа и происхождение подаола, по данным современного почвоведения — Материалы по изуч. русских почв СПб., 1900, вып 13, стр 1.
Докучаев В В. Русский чернозем. СПб., 1883
Доренко А Гуминовые вещества как азотистая составная часть почвы.— Изв. Моск с-х ин-та, 1900, т 6, стр. 440.
Драгунов С С. Органо-минеральные удобрения из торфа.— Труды Ин-та торфа М., 1933а, вып 7
Драгунов С. С Химический анализ удобрений. Азотные, органические и калийные удобрения М.— Л., Госхимтехиздат, 1933б
Драгунов С. С. Органо-минеральные удобрения.— Труды НИУИФ, 1936, вып 127
Драгунов С. С. и Бахтина Е Ф. Азотистые вещества гуминовых кислот.— Труды НИУИФ, 1936, вып. 127.
Драгунов С. С. и Заседателева А. Н Обработка углей и клетчатки аммиаком под давлением и при нагревании — Труды НИУИФ, 1936, вып. 127.
Драгунов С. С. и Росновская А. Н. Получение органо-минеральных удобрений из углей и торфов Закавказья — Труды НИУИФ, 1936, вып 127
Дружинин Д В. Роль торфа в увеличении емкости поглощения и буферных свойств почв — Удобрение и урожай, 1930. № 7—8.
Дубов В. Г. Влияние агротехнических приемов на некоторые химические свойства почвы — Почвоведение, 1932, № 5—6
Душечкин А. И Действие соломы на урожай на почве Батырево-Горской филии Киевской областной опытной станции — Труды НИУ, 1929 вып. 61.
Егоров М. А Отчет об опытах с разложением конского навоза.— Изв Моск с.-х. ин-та, 1912, т 17, вып 4, стр 1.
Завалишин А. А Почвы Кузнецкой лесостепи — Материалы Кузнецко-Барнаульской экси 1931 г., ч. III М — Л., Изд-во АН СССР, 1935.
Заев П. П Влияние лесных защитных полос на плодородие обыкновенного чернозема — Почвоведение, 1932, № 5—6
Запрометов Б. Г. К вопросу о методах определения гумуса почв — Почвоведение, 1927, № 4
Захаров С. А Курс почвоведения. М.— Л., Госиздат, 1927.
Иванов А Г. и Трушкина Н. И. Бурый уголь как удобрение — Труды НИУИФ, 1936, вып 127.
Иванов Д. В. Дисперсность органического вещества поглощающего комплекса почв. Дисперсоиды и суспензии.— Научно-агроном ж., 1926, № 7—8.
Иванов Л А Физиология растений. М — Л., Изд-во с.-х. и колх.-кооп. лит-ры, 1931.
Иванова Е. Н. и Полынцева О А К вопросу о генезисе подзолов с гумусовым иллювиальным горизонтом — Пробл сов почвоведения, 1936, сб. 1.
Измайлович О И. Действие гумата аммония на физико-химические свойства почвы.— Труды НИУИФ, 1936, вып 127, стр 132.
Ищереков В П. Определение гумуса в почве титрованием хамелеоном.— Ж. оп агрономии, 1904, т. 5, стр. 55
Ищереков В. П Почвенные растворы, способы получения их, состав, концентрация и роль их в питании растений.— Ученые зап Каз ун-та, 1910.
Ищерсков В. П. Колебании в содержании азота и золы в зернах и соломе ячменя в зависимости от типа почвы и от промывания водой — Ученые зап. Каз. ун-та, 1911а.
Ищереков В. П. Роль почвенных растворов в питании растений.— Ученые зап. Каз. ун-та, 1911б.
Ищерсков В. П. О плодородии почвы — Ученые зап Каз. ун-та, 1912.
Ищереков В П Несколько опытов по выяснению вопроса о вредных веществах, остающихся растениями в почве — Ученые зап Каз. ун-та, 1914.
Ищереков В. П и Тюрина Е И О методах определения гумуса.— Почвоведение, 1927. № 4.
Кабанов Б. Влияние торфования на физические и физико-химические свойства почвы.— В кн. «Физика почв в СССР» М., Сельхозгиз, 1936, стр. 288.
Канивец И И и Корнеева Н. П. Динамика структуры почвы за вегетационный период и нарастание элементов прочности под влиянием навоза и целлюлозы — В кн. «Физика почв в СССР» М., Сельхозгиз, 1936, стр 121.

Капинский Н П и Замятина В. В. Фосфорная кислота, связанная с органическим веществом почвы.— Труды ВИУА, 1933, вып 2.
Кинзерская К. П К вопросу о процессах закрепления продуктов разложения органического вещества в почве — Труды Ленингр. отд. ВИУАА, 1935, вып 37.
Кип Б А. Физические свойства почвы (перев. с англ.). М.— Л., Гостехтеоретиздат, 1933.
Кожин В. И. Состав и свойства органических веществ почвы под еловыми насаждениями Охтенской лесной дачи.— Почвоведение, 1931, № 4.
Колминс О А. Определение гумуса в почве — Отчет архогим лабор. Энгельгардовской оп. станции, 1924, вып. 2
Комарова Н А Применение объемного метода определения гумуса к исследованию различных его форм в почвах — Труды Ленингр. отд. ВИУАА, 1933, вып 17
Конгофф Ф Разложение известкованного и неизвесткованного торфа —Труды НИУ, 1933, вып. 104. стр. 121
Кондратьев Е. В. и Венер И. М. Гумат железа — Химия твердого топлива, т. 5, 1934, стр. 219
Кононова М. М К методике изучения органического вещества почвы по методу Ваксмана — Труды Почв. ин-та им. В В Докучаева АН СССР, 1934, т. 10, вып. 4. стр. 39.
Кононова М М. Влияние обменных оснований на процессы разложения органического вещества в почве.— Тр. Почв ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1937, т. 14.
Коссович П. С. К вопросу о генезисе почв и об основах для генетической почвенной классификации.— Ж. оп. агрономии, 1906, т. 7, стр. 478.
Коссович П. С. Почвообразовательные процессы как основа генетической почвенной классификации — Ж оп. агрономии, 1910, т. 11, стр. 679.
Коссович П. С. Основы учения о почве, ч. II, вып. 1. СПб, 1911.
Коссович П. С. Краткий курс общего почвоведения. Изд 2-е Пг, 1916
Коссович П. С. и Третьяков И. К вопросу о влиянии углекислого кальция на быстроту разложения органических веществ.— Ж. оп агрономии, 1902, № 3, стр 450.
Костычев П. А. Краткий очерк химических свойств перегноя и их сельскохозяйственное значение.— Сельское хоз-во и лесоводство, 1876, № 1, стр. 21
Костычев П А Почвы черноземной области России, ч 1. Образование чернозема М., Сельхозгиз, 1949
Костычев П А Образование и свойства перегноя — Труды СПб., об-ва естествоиспыт., 1889, т. 20, отд. ботаники.
Костычев П. А. Состав органических веществ почвы (перегноя) в связи с вопросом полезности микроиц.— Труды СПб., об-ва естествоиспыт, 1890, т. 21, отд. ботаники, стр. 6—9.
Кравков С П. Материалы по изучению процессов разложения растительных остатков в почве. СПб., 1908
Кравков С П. Исследования в области изучения роли мертвого растительного покрова в почвообразовании — Материалы по изуч. русских почв, 1912, вып. 21, стр 1—169; 1912, вып. 22, стр. 1—98
Кравков С. П. Растворимые в воде продукты разложения растительных остатков и процессы взаимодействия их с почвой — Сельское хоз-во и лесоводство, 1913, т 241, № 1, стр. 25; № 2, стр. 248; № 3, стр. 455
Кравков С. П. Курс общего земледелия, т. 1. Агрономическое почвоведение Почва и культурное растение в их взаимных отношениях. Изд. 2-е, испр и доп. М — Л., Госиздат, 1928
Кравков С. П. Пути изучения органического вещества почв и удобрений в связи с проблемой освоения Севера — Почвоведение, 1933, № 2.
Кравков С П. Почвоведение (курс) М.— Л, Сельхозгиз, 1934.
Кровзер Е Обзор литературы по почвоведению и удобрениям за 1931 г.— В сб. «Новое в почвоведении», вып. 1 М, Сельхозгиз, 1935а.
Кровзер Е. Обзор литературы по почвоведению и удобрениям за 1932 г — В сб. «Новое в почвоведении», вып 2. М., Сельхозгиз, 1935б.
Кровзер Е. Обзор литературы по почвоведению и удобрениям за 1933 г.— В сб. «Новое в почвоведении», вып. 3 М, Сельхозгиз. 1936а.
Кровзер Е. Обзор литературы по почвоведению и удобрениям за 1934 г — В сб. «Новое в почвоведении», вып 4 М, Сельхозгиз, 1936б.
Кудрявцева А. Превращение форм азота в почвах в связи с нитрификацией.— Научно-агроном. ж., 1924, № 4.
Кудрявцева А. Селитра в почве.— Итоги работ русских опытных учреждений, № 5 М., 1927
Купросенок П. Р. Торф и торфяной навоз как удобрение. М, Изд. «Новая деревня», 1924
Куртесов А П и Рабинович С. А. Влияние органических кислот почвы на подвижность железа.— Труды Ленингр отд ВИУАА, 1935, вып. 36, стр 7

Лазарев Л. А О влиянии сельскохозяйственной культуры на свойства черноземов лесостепной полосы. Изд-во АН СССР, 1936.
Леваковский И Некоторые дополнения к исследованию над черноземом — Труды об-ва испыт. природы. (Харьк. ун-т), 1888, т 22
Лейн З Я. Пептизирующее и коагулирующее действие водорастворимых продуктов распада органических веществ на почву.— Труды ВИУА, 1935, вып 11, стр 23
Ленин Л. Я. Торфяной фонд СССР.— В сб. «Торф и его химическое использование». М., 1935
Лесневский С Сравнительное определение растворимости перегноя различных почв в воде — Зап. Ново Александр. ин-та сельского хоз-ва и лесоводства, 1897, т. 10, вып. 2
Либих Ю Химия в приложении к земледелию и физиологии (перев. с нем.) М — Л, Сельхозгиз, 1936
Логвинова З В. Торфяной компост как удобрение — Труды НИУ, 1926, вып. 32, стр. 1.
Логвинова З В Торф как источник азота — Труды НИУ, 1929, вып. 56, стр 1.
Логвинова З В Использование торфа в сельском хозяйстве.— Труды НИУ, 1933а, вып. 104, стр. 61
Логвинова З. В. Действие высушивания на азот и фосфор разных типов торфа после трех лет вегетации.— Труды НИУ, 1933б, вып. 104, стр. 92.
Логвинова З В. Действие извести на разных торфах.— Труды НИУ, 1933в, вып 104, стр 5
Логвинова З. В и Санникова Н. М. Действие на урожай органо-минеральных удобрений из торфа.— Труды НИУИФ, 1936, вып. 127.
Маттсон С. Почвенные коллоиды (перев с англ.). М., Сельхозгиз, 1934.
Мещерский И И. Ж. русск физ.-хим. об-ва, 1883, стр 414
Мишустин Е. Н. Приспособление почвенных бактерий к температурным условиям климата.— Микробиология, 1933, т 2, вып. 2, стр. 174.
Мишустин Е Н и Подъяпольская О. П. Образование гумусовых соединений при процессах автолиза — Микробиология, 1938, т 7, стр. 198.
Мишустин Е и Рунов Е. Почвенная микробиология, ч III.—В кн. «Основы сельскохозяйственной микробиологии». Изд II-е, доп. и перераб. М.— Л., Гос. изд. колх. и совх лит-ры, 1933
Неуструев С С. Элементы географии почв М., 1930
Нефедов Г. Ф. К вопросу о способах извлечения перегнойных веществ — Труды Вольного эконом. об-ва, 1894, т. 2.
Нефедов Г. Ф К вопросу о значении гуминово-минеральных соединений как питательной среды для растений — Сельское хоз-во и лесоводство, 1897, т. 184, № 1, стр. 141.
Никитинский Я. Я О разложении гуминовой кислоты в связи с усвоением ее элементов высшими растениями.— Изв Моск. с.-х. ин-та, 1902, т 8, кн. 1.
Никифоров А. К вопросу о выветривании горных пород под влиянием гумусовых веществ — Ж. оп агрономии, 1908, т. 9, стр. 362
Одинцов Б. К вопросу о растворимых в воде органических продуктах разложения растительных остатков — Материалы по изуч. русских почв, 1912, вып. 22, стр. 125—165.
Омелянский В. Л. Краткий курс общей и почвенной микробиологии. Изд. 2-е. М — Л. Госнадат, 1931.
Оношко Б Д Культура болот. Научные основы и агротехника М — Л., Сельхозгиз, 1934.
Опарин А. И. Биохимические основы чайного производства.— Советские субтропики, 1936, № 7, стр. 16.
Оппенгеймер К. и Кун Р Ферменты (перев. с нем.). М — Л, Гос хим-техн. изд, 1932
Орлов Н А. Очерки по химии угля. Л, Гостехиздат, 1934.
Орлов Н. А. и Лихачев Н. Д К познанию гуминовых кислот. Сообщение 3. Окисление гуминовых веществ, полученных из фенолов — Ж. прикл химии, 1932, т. 5, вып. 6—7.
Орлов Н. А и Тищенко В. В. К познанию гуминовых веществ. Сообщение 4. Гумификация парафина — Ж. прикл. химии, 1933, т. 6, вып 1.
Орлов Н. А. и Радченко О А К познанию гуминовых кислот Сообщение 5 Выветривание и гумификация некоторых природных битумов — Ж прикл химии, 1934, т 7, вып 1—2.
Орлова И. М. Дубильные вещества.— В кн. «Н. М Никитин. Химия древесины», гл. 9. Гослестехиздат, 1935.
Палладин В И Физиология растений Изд. 9-е. М — Л., Госиздат, 1924.
Панков А. М Влияние рельефа местности на растворимость перегноя — Материалы по изуч русских почв, 1908, вып 18.
Панков А М Содержание гумуса в почве, находящейся под пашней и целиной, и растворимость его — Ж. оп агрономии, 1910, т. 11, стр. 187

Поритурин Ф. Т. Влияние различной влажности на развитие овса и льна.— Из результатов вегетационных опытов лабораторий частного земледелия Моск. с.-х. ин-та, 1913, т. 8, стр. 1.
Попов И. С. и Елкин Г. М. Корма СССР. Состав и питательность. Изд. 2-е. М., Сельхозгиз, 1935.
Порфирьев Н. А. К вопросу о методике определения гумуса объемным путем.— Вестник Каз. обл. оп. станции, 1922, № 2, стр. 41.
Потопье Г. Сапропелиты (перев. с нем.). Пг., 1920.
Прозоровская А. А. Влияние гуминовой кислоты и ее производных на поступление в растения азота, фосфора, калия и железа.— Труды НИУИФ, 1936, вып. 127.
Прянишников Д. Н. О «новой теории почвоутомления».— Вестник сельского хоз-ва, 1911, № 1, 5, 13, 14 и 23.
Прянишников Д. Н. О сравнении действия навоза и минеральных удобрений.— Труды НИУ, 1930, вып. 73, стр. 61.
Прянишников Д. Н. Развитие взглядов на питание растений и роль Либиха в создании современного учения об удобрении.— В кн. «Либих Ю. Химия в приложении к земледелию и физиологии». М.— Л., Сельхозгиз, 1936, стр. 5.
Рабинерсон А. И. и Фукс Г. И. Структура почвенных коллоидов. О структурах коллоидного гидрата окиси железа.— Труды Ленингр. отд. ВИУАЛ, 1933, вып. 22, стр. 3.
Ремезов Н. П. О качественном составе органического вещества почв СССР.— Почвоведение, 1933, № 5.
Роде А. А. Действие углекислого кальция на почву.— Изв. Ленингр. лесного ин-та, 1927, вып. 34.
Роде А. А. Материалы к изучению почвенного покрова Лисинского учебного Лесопромхоза.— В сб. «Природа и хозяйство учебных лесопромхозов Лесотехнической академии», 1931, вып. 3.
Роде А. А. О химическом составе механических фракций нескольких почв подзолистого и подзолисто-болотного типов.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1933, т. 8, вып. 3.
Родзянко А. О некоторых свойствах гумина и гуминовой кислоты.— Труды VII съезда русских естеств. и врачей, 1890, т. 1, отд. химии, стр. 146.
Рокицкая А. И. Фазы жизненного процесса почвенного целлюлозо-разрушающего микроба Spirochaeta cytophaga и распространение его в почвах Украины.— Почвоведение, 1933, № 3.
Роллов Э. Х. О применении метода определения гумуса в почве по способу окисления хамелеоном.— Ж. оп. агрономии, 1914, т. 15, стр. 451.
Рудаков К. И. Некоторые данные по динамике фосфорной кислоты в почве.— Бюлл. почвоведа, 1926а, № 2—4, стр. 22.
Рудаков К. И. Восстановление минеральных фосфатов биологическим путем.— Вестник бактериолого-агроном. станции, № 24, М., 1926б.
Рудаков К. Общая микробиология. В сб. Основы с.-х. микробиологии, ч. I. Изд. II-е, Учебник для с.-х. вузов. М.—Л., Гос. изд. колх. и совх. лит-ры, 1933.
Рупрехт Ф. И. Геоботанические исследования о черноземе.— Приложение к X т. Записок Академии наук, 1886, № 6.
Рассель Э. Д. Почвенные условия и рост растений. Л.— М., Изд-во с.-х. и колхкооп. лит-ры, 1931.
Сабанин А. Н. Определение гумуса по хромовому методу.— Ж. оп. агрономии, 1903, № 4.
Савинов Н. И. Структура почвы и ее прочность на целине, перелоге и старопахотных участках. М., Сельхозгиз, 1931.
Савинов Н. И. Структура почвы и ее производственное значение.— Юбил. сб. к 50-летию научной, педагог. и общ.-полит. деятельности акад. В. Р. Вильямса. М., Сельхозгиз, 1935.
Савинов Н. И. Влияние многолетних трав и некоторых агротехнических приемов на прочность структуры почв в разных зонах.— В кн. «Физика почв в СССР». М., Сельхозгиз, 1936а, стр. 58.
Савинов Н. И. О физических («структурообразующих») удобрениях для почв.— В кн. «Физика почв в СССР». М., Сельхозгиз, 1936б, стр. 103.
Седлецкий И. Д. Кристаллическое строение гуминовой кислоты и структурная связь ее с лигнинами и углями.— Юбил. сб. к 50-летию научной, педагог. и общ.-полит. деятельности акад. В. Р. Вильямса. М., Сельхозгиз, 1935.
Сибирцев Н. М. Почвоведение. СПб., 1900—1901.
Сидери Д. И. О механизме структурообразования в почве.— Химизация соц. земледелия, 1936, № 7—8, стр. 78.
Силин А. Г. Соотношение емкости поглощения и гуматной части в главных почвенных типах Уральской области.— Изв. Биол. ин-та Пермского ун-та, 1927, т. 5, вып. 7—8.
Силин А. Г. К изучению поглощающего комплекса трех почвенных типов Урал. области.— Результаты работ агрохим. отд. Перм. с.-х. оп. станции, 1930, вып. 3.

Симаков В. Н и Исакова А. И. Влияние насыщения поглощающего комплекса железом на биохимические процессы в почве — Почвоведение, 1933, № 2.
Симаков В. Н. и Исакова А. И. Влияние механического состава почвы на разложение вносимых в нее органических материалов.— Труды Ленингр. отд. ВИУАА, 1935, вып. 37, стр. 35.
Слезкин П. Этюды о гумусе. Киев, 1900.
Соколов Н. С. Общее земледелие. М., Сельхозгиз, 1935.
Соколовский А. Н. Из области явлений поглощения в почве — Ж. оп агрономии, 1914, вып. 15.
Соколовский А. Н. Структура почвы и ее сельскохозяйственная ценность.— Почвоведение, 1933, № 1
Соколовский А. Н. Курс сельскохозяйственного почвоведения. М.— Л., Сельхозгиз, 1934.
Соколовский А. Н К вопросу о количественной оценке структурности почвы — В кн «Физика почв в СССР». М., Сельхозгиз, 1936, стр 9—12.
Соловьева Н. К вопросу об определении гумуса в почвах по методу окисления хамелеоном.— Ж оп. агрономии, 1915, т. 16, стр. 415—424.
Сорокина А. В. К вопросу о роли микроорганизмов в процессе образования гумуса — Труды ВИУА, 1934, вып. 4.
Сорокина А В и Тягны-Рядно М. Г. К вопросу о роли микроорганизмов в образовании гумуса — Микробиология, 1933, вып. 2, № 3.
Стадников Г. Исследование в области амино-, имино- и нитрилокислот М., Изд. МГУ, 1910.
Стадников Г Л Химия торфа. М., Гостехиздат, 1932а
Стадников Г Л. Химия угля М, Гостехиздат, 1932б.
Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. Химия превращений органических веществ в течение геологических периодов. Изд. 2-е, доп. и перераб. Л., Госхимтехиздат (Ленингр отд.), 1933.
Стадников Г. Л. Анализ и исследование углей. Изд-во АН СССР, 1936.
Сушкина Н. Н. Нитрификация в лесных почвах в зависимости от состава насаждений, рубки и огневой очистки лесосек.— Изв. АН СССР, 1933, № 1, стр 111.
Таккке Б Научные основы культуры болот М.— Л., Сельхозгиз, 1930.
Танфильев Г. И. К зональности черноземса.— Вісті Одеського с.-г. інституту, 1926, вып. 3, стр 12.
Тархов К. Действие перегноя на минеральные соли.— Изв Петровской с.-х. академии, 1881. т. 4, вып 1
Таусон В. О. Разрушение микроорганизмами химически устойчивых соединений.— Микробиология. 1932, т. 1, вып. 1, стр. 49.
Таусон В О. и Веселов И. Я. О бактериальном разложении циклических соединений при восстановлении сульфатов.— Микробиология, 1934, т 3, вып 3.
Таусон В О и Таусон Т. А. О бактериальном окислении растительных смол.— Микробиология, 1934, т. 3, вып. 3, стр. 370
Таусон В. О. и Шапиро С. Л Общее направление процесса окисления нефти бактериями.— Микробиология, 1934, т. 3, вып 1.
Тищенко В. и Рыдалевская М. Опыт химического исследования гуминовых кислот различных почвенных типов.— Докл АН СССР, 1936, т. 4, № 3.
Трусов А. Г. Гумификация соединений, входящих в состав растительных организмов — Материалы по изуч русских почв, 1914а, вып. 24, стр. 17.
Трусов А. Г. Гумификация соединений, входящих в состав растительных организмов.— Сельское хоз-во и лесоводство, 1914б, октябрь, ноябрь; 1915, июнь, ноябрь; 1916а, март
Трусов А Г О некоторых химико-биологических процессах, совершающихся при гумификации растительных остатков.— Ж. оп. агрономии, 1916б, т. 17.
Трусов А Г Роль дубильных веществ в образовании гуминового вещества из разлагающихся растительных остатков.— Материалы по изуч. русских почв, 1916в, вып 25
Трусов А. Г Материалы к изучению почвенного гумуса, ч 1. Процессы образования «гуминовой кислоты».— Материалы по изуч русских почв, 1917, вып. 26—27.
Тюлин А Ф. Влияние извести на разложение органических веществ в почве.— Труды НИУ, 1923, вып. 14
Тюлин А. Ф Вредное действие высоких доз извести на подзолистых почвах в связи с особым характером биологических процессов в них — Труды НИУ, 1925, вып. 26
Тюлин А Ф. Разложение органического вещества и изменение в питрификации и емкости поглощения в подзолистых почвах.— Труды НИУ, 1926, вып. 33.
Тюлин А. Ф. Материалы к познанию состава поглощающего комплекса трех главных почвенных типов Уральской области — Результаты работ агрохим. отд Пермск с.-х. оп. станции за 1926 г. Пермь, 1927а
Тюлин А. Ф. Вопросы почвенной структуры. Зависимость прочности почвенной структуры от почвенного поглощающего комплекса и количества пылевых частиц в почве.— Результаты работ агрохим. отд Пермск. с.-х оп. станции за 1927 г, вып 2. Пермь, 1927б.

Тюлин А. Ф. Генезис почвенной структуры и методы ее определения.— Труды ВИУА, 1933, вып. 2.
Тюлин А. Ф. Об органических коллоидах в почве.— Химизация соц. земледелия, 1934, № 8.
Тюлин А. Ф. О методах качественного и количественного определения агрегатов в почве.— В кн. «Физика почв в СССР». М., Сельхозгиз, 1936.
Тюлин А. Ф. Органо-минеральные гели в почве, их классификация и свойства.— В кн. «Почвенный поглощающий комплекс и вопросы земледелия» М., 1937.
Тюлин А. Ф. и Маломахова Т. А. Дробная пептизация как новый метод изучения почвенных коллоидов.— Химизация соц. земледелия, 1934, № 12.
Тюрин И. В. О почвах в районе среднего и верхнего течения р. Киндерки Арского кантона.— Сборник научных статей Каз. ин-та сельского хоз-ва и лесоводства, 1925, вып. 1, стр. 23
Тюрин И. В. Новое видоизменение объемного метода определения гумуса с помощью хромовой кислоты — Почвоведение, 1931, № 5—6.
Тюрин И. В. Микрохромовый метод определения общего азота в почве.— Почвоведение, 1933а, № 2.
Тюрин И. В. Курс почвоведения. Для лесных ВУЗов. М.— Л., Сельхозгиз, 1933б.
Тюрин И. В. К характеристике дернового процесса почвообразования — Юбил. сб. к 50-летию научной, педагог. и общ.-полит. деятельности акад. В. Р. Вильямса. М., Сельхозгиз, 1935.
Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в почвообразовании и плодородии.— В сб. «Почвоведение и агрохимия» (Труды майской сессии АН СССР 1935 г.). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1936а.
Тюрин И. В Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. Методы определения общего органического углерода и углекислоты карбонатов.— Пробл. сов. почвоведения, 1936б, сб. 2, стр 121.
Тюрин И. В. Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах Методы определения органического углерода в водных вытяжках из почв — Пробл. сов. почвоведения, 1936в, сб. 3, стр. 151.
Тюрин И. В. и Кононова М. М. Материалы по изучению органического вещества почв — Химизация соц. земледелия, 1934, № 8, и 11
Тюрин И. В. и Кононова М. М. О методах определения потребности почв в азоте.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1935, т. 12, стр. 159.
Тюрин И. В, Кононова М. М и Новоселова Л. В. Материалы по изучению органического вещества почвы.— Химизация соц. земледелия, 1934, № 8.
Тюрин И. В. и Пономарева В. В Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах.— Пробл сов почвоведения, 1937, сб. 4, стр. 129
Федоров М В Микробиология. М.— Л., Изд-во колх и совх. лит-ры, 1934.
Фидлер Б. А. и Якушкин И. В. Несколько данных о содержании в почвах амидосоединений, стр 257—268. Из результатов вегетационных опытов (1910 г.) и лабораторных работ. VII отчет под ред. проф. Д. Н. Прянишникова. М, 1912
Филиппова В. Н. Сравнительное изучение методов определения общего азота в почвах сжиганием по Кьельдалю и по Кнопу — Труды Ленингр. лабор Ин-та агропочвоведения, 1931, вып. 14, стр. 79.
Фукс В. Химия лигнина М, Химтеорет, 1936
Хаинский И. Л. Исследование процессов образования гуматов электрометрическими методами.— Коллоидный ж., 1936, т. 2, вып. 1
Хан-Донхо Д В. Степень биологического закрепления, вызываемого органическими веществами при различных соотношениях C . N в разных условиях реакции среды и механического состава почв (Дисс. на соиск. ученой степ. канд наук). ВИУАА, 1936.
Черепенников А. К вопросу об участии белковых веществ и крахмала в образовании «гуминовой кислоты».— Ж. оп. агрономии, 1918, т. 19, стр. 101.
Чижевский М. Г. Интенсивность разложения органического вещества почвы в зависимости от рода поглощенного катиона.— Химизация соц. земледелия, 1932, № 7, № 8.
Чижевский М. Г. и Хлустинова М. М. Интенсивность разложения органического вещества почвы в зависимости от рода поглощенного катиона.— Химизация соц. земледелия, 1933, № 2
Шмук А. А. Несколько данных к вопросу о формах азота в почвах.— Ж. оп. агрономии, 1914, т 15, стр 139.
Шмук А. А. К химии органического вещества почвы.— Труды Кубанского с.-х. ин-та, 1924, т. 1
Шмук А. А. Некоторые исследования по вопросам методики анализа почв.— Труды Кубанского с.-х. ин-та, 1928, т. 6.
Шмук А. А К вопросу о химической природе органического вещества почвы — Бюлл. почвовода, 1930, № 5—7.
Штрахе-Лант. Химия угля (перев с нем. С. И. Панченко, под ред. проф. М. И. Кузнецова). Харьков — Киев, Техн. изд-во, 1931

Шулов И. С. Исследования в области физиологии питания высших растений при помощи методов изолированного питания и стерильных культур. М., 1913.
Яичников И. С. О распределении азота по различным группам соединений в торфе (Моск. с.-х. ин-т, кафедра частного земледелия).— Из результатов вегетационных опытов и лабор. работ (1916 и 1917 гг.), т. VIII М., 1913, стр. 415—418
Якобсен К определению гумуса путем упрощенного элементарного анализа.— Ж. оп. агрономии, 1916, т. 17, стр. 93.
Aaltonen V. Zur Kenntnis der Ausfällung des Eisens im Boden. Versuche zur Klärung der Schutzwirkungen von wäßrigen Humusauszügen.— Acta forest. fennica, 1923, 25
Aaltonen V Über die Umsetzungen der Stickstoffverbindungen im Waldboden.— Acta forest fennica, 1926, Bd 10, Helsinki.
Aaltonen V. Zur Stratigraphie der Podsolprofile.— Acta forest. fenn. 1935, Bd 20, N 6, Helsinki.
Aarnio B. Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Ausfällung des Eisens in Podsolboden.— Internat Mitt Bodenkunde, 1913, Bd. 3, S. 131.
Aarnio B. Die Pecherde.— Soil Research, Int. Soc. Soil Sci, 1928, v 1, p. 92.
Abderhalden E, Guggenheim M. Versuche über die Wirkung der Tyrosinase aus Russula delica auf Tyrosin, tyrosinhaltige Polypeptide und einige andere Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen — Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1907, Bd 54, S. 331.
Abderhalden E, Guggenheim M. Weitere Versuche über die Wirkung der Tyrosinase aus Russula delica auf tyrosinhaltige Polypeptide und auf Suprarenin — Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1908, Bd. 57, S. 329.
Acabory Shiro. Oxydativer Abbau von α-Amino-Säuren durch Zucker — Ber. Dtsch. chem Ges., 1933, Jg. 66, N 2, S. 143.
Achard F. Chemische Untersuchung des Torfs.— Grell's Chem. Ann., 1786, Bd. 2, S. 391.
Achromejko A Die organische Bodensubstanz und die Fruchtbarkeit des Bodens — Z Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde, 1933, Bd 30, S. 98.
Acton E. The assimilation of carbon by green plants from certain organic compounds — Proc Roy Soc London, 1889, v. 47, p. 150.
Agafonoff V. Étude comparative de quelques méthodes d'analyse chimiques de l'humus dans le sol. C. r. Acad sci, 1923, v 177, p. 404
Albert R. Nochmals über die Humussäuren — Z. prakt. Geol., 1911, Bd 19, S 72
Alexander L., Byers H. A critical laboratory review of methods of determining organic matter and carbonates in soil.— U. S Dept Agric. Techn. Bull., 1932, p. 317.
Ames J., Gaither E Estimation of carbon in soils and soil extracts.— J. Industr. and Engng Chem, 1914, v. 6, p 561—564.
Anderson M., Byers H. Character and behaviour of organic soil colloids — U S. Dept Agric. Techn Bull, 1933, p. 377.
André G. Action de la chaux et du carbonate de calcium sur certaines matières humiques naturelles — C. r. Acad. sci., 1898, v. 127, p. 446.
Anstead R. The relationships of organic fertilizers and vitamins — Monthly Letter 38, Imp. Bur Soil Sci., 1934.
Antipov-Karataev J., Khainsky J. An investigation of humateforming processes by means of electrochemical methods.— В кн.: Материалы по генезису и географии почв. Изд-во АН СССР, 1935, с. 187.
Arnold C., Page H. Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. II The extraction on the organic matter of the soil with alkali.— J. Agric Sci., 1930, v. 20, p. 460.
Aschan O. Die Bedeutung der wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole) für die Bildung der See- und Sumpferze — J. prakt. Chem., 1908, Bd. 185, S. 172.
Aschan O. Humocerinsäure, ein Bestandteil im Torf.— Torfwirtschaft, 1921, Bd. 2; S. 9 Brennstoff-Chemie, 1921, Bd. 2, S. 316.
Aschan O. Pectin as a source of lignin and humus.— Finnish. Paper Timber J., 1932, p. 336.
Aschheim S., Hohlweg W. Über das Vorkommen ostrogener Wirkstoffe in Bitumen.— Dtsch. med. Wochenschr., 1933, Bd. 59, S. 7.
Aso K. On organic compounds of phosphoric acid in the soil.— Bull. Coll. Agric. Japan, 1904, v 6, p 277.
Auten J. Organic phosphorus of soils.— Soil Sci., 1922, v. 13, p. 119; 1923, v. 16, p. 281.
Bach M. Die Zersetzung des Stalldüngers im Boden und seine Ausnutzung durch Pflanzen.— Landwirtsch. Vers Stat, 1926, Bd. 104, S 245.
Bal D. The determination of nitrogen in heavy clay soils.— J. Agric. Sci., 1925, v. 15, p. 454
Balks R. Untersuchungen über die Bildung und Zersetzung des Humus im Boden.— Landwirtsch. Vers. Stat, 1925, Bd. 103, S. 221.
Barrit N. Some effects of liming and crop growth on soil respiration.— Trans. III Internat Congr. Soil Sci., 1935, v. 1, p. 215.

Barthel Ch. Nitrifikation des Stallmist-Stickstoffes im Boden.— Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1929, Bd. 8, S. 557.
Baumann A. Untersuchungen über die Humussäuren I. Geschichte der Humussäuren.— Mitt. K. Bayer. Moorkult, 1909—1910 Bd. 3, S. 52.
Baumann A., Gully E. Untersuchungen über die Humussauren. II. Die freien Humussäure des Hochmoores. Ihre Natur, ihre Beziehungen zu den Sphagnen und zur Pflanzenernährung.— Mitt. K. Bayer. Moorkult, 1910, Bd. 4, S. 31.
Beckley V. The formation of humus.— J. Agric. Sci., 1921, v. 11, p. 69.
Behrend F. Die Rolle der Humussubstanzen bei der Verwitterung — Z prakt. Geol., 1931, Bd. 39, S. 113.
Beijerinck M. Über Chinonbildung durch Streptothrix-Chromogenus und Lebensweise dieses Mikroben — Cbl Bacteriol., 1900, Bd. II, S. 2.
Bemmelen J. Die Absorption. Dresden, 1910.
Benni S. Über die Entstehung des Humus. Naturwiss., 1896, Bd. 69; S. 145.
Beilin K. Über die Oxydation der Huminsäuren. Diss. Jena, 1926.
Berthelot M, Andre G. Recherches sur les substances humiques.— C. r Acad. sci., 1891, v. 112, p. 916.
Berthelot M., Andre G. Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale.— C r. Acad sci., 1892, v. 114, p. 41; Ann. chim. phys., 1892a (6), v 25, p. 420.
Berthelot M., Andre G Recherches calorimétriques sur l'acide humique derivé du sucre.— C r Acad sci, 1896, v 123, p. 567; Ann chim. phys.. 18926 (6), v 25
Berthelot M, André G. Sur le pouvoir absorbant de la terre et sur la fixation des sels ammoniacaux et des phosphates par l'acide humique.— Ann. chim phys, 1892 b (16), v 27, p 196.
Berthelot M., André G. Sur les matières organiques constitutives du sol végétale.— C r. Acad. sci., 1893, v. 116, p 666; Ann. chim. phys., 1894 (7), v. 1, p. 273.
Berthelot M., André G. Recherches sur les composés alcalins insolubles formés par les substances humiques d'origine organique et leur role en physiologie végétale et en agriculture.— C r. Acad. sci., 1905, v. 141, p. 433.
Bertrand M. Sur une nouvelle oxydase, ou ferment soluble oxydant d'origine vegetale — C. r. Acad. sci., 1896, v. 122, p. 1215.
Bertrand M, Rosenblatt M. Tyrosinase et tyrosine racémique.— C. r Acad. sci., 1908, v. 146, p. 304.
Berzelius J. Lehrbuch der Chemie. 3 Aufl Übers. von Wohler, 1839, Bd. 8, S. 11, 378.
Blanck E Die biologische Verwitterung als Ausfluss der in Zersetzung begriffenen organischen Substanz. In: E. Blanck. Handbuch der Bodenlehre, Bd. 2, 1929, S 263.
Blanck E. Die sogenannte «Humussäureverwitterung» im Lichte neuester Bodenforschung.— Ernährung Pflanze, 1933, Bd. 29, S. 41—43.
Bornebusch C. The fauna of the forest soil. Copenhagen, 1930.
Bottomley W. Some accessory factors in plant growth and nutrition.— Proc. Roy. Soc. London, 1914, 88, p. 237; 1917, 89, p. 102; 1919, 91, p. 83; Ann. Bot., 1920, 34, p. 345
Boullay P. Dissertation sur l'ulmine (acid ulmique) et sur l'acide azulmique. Thèse. Paris.— Ann chim phys., 1830, v. 43, p. 273.
Bouyoucos G. A method for determining combined water and organic matter in soils.— Soil Sci., 1932, v. 34, p. 259; 1933, v. 36, p. 474.
Bradfield R. The use of electrodialysis in physico-chemical investigations of soils.— Proc. and Papers I Internat. Congr Soil Sci., 1928, v. 11, p. 264.
Bradly — J. Industr. and Engng Chem., 1910, v 2, p. 138.
Brandl A. Über die Untersuchung eines Eichenmoores Brennstoff-Chemie, 1928, Bd 9, S. 89.
Bray M., Andrews T. Chemical changes of ground wood during decay.— J. Industr and Engng Chem., 1924, v. 16, p. 137.
Brčal E Decomposition des matières végétales en présence de l'oau et de la terre.— Ann agron., 1897, v. 23, p. 356.
Burian O. Beiträge zur Frage der Konstitution der natürlichen Huminsäuren — Brennstoff-Chemie, 1925, Bd. 6, S. 52.
Burk D., Linoweaker H, Horner C., Allison F. The relation between iron, humic acid and organic matter in the nutrition and stimulation of plant growth.— Soil Sci., 1932, v. 33, p. 413.
Buzagh A. Zur Theorie der Peptisation.— Kolloid-Z, 1927, Bd. 41, S 169; Bd. 43, S 220
Chalmot G Note on pentosans in soils.— Amer. Chem J., 1894, v. 16, p. 229.
Conrad J. The relation of colloid dispersion in soils to chemical changes induced by biological transformations of organic materials.— Soil Sci., 1934, v. 37, p. 179
Conrad M, Guthzeit M. Über die Entstehung und Zusammensetzung der Huminsubstanzen.— Ber. Dtsch chem, Ges, 1885, Bd. 18, S. 439; 1886, Bd. 19, S. 2177.
Crassa R. Zur Frage der Entstehung der Kohlen — Z angew Chem., 1932, Bd. 45, S. 21.

Corenwinder B. Mémoire sur la production du gaz, acide carbonique par le sol, les matières organiques et les engrais.— C. r. Acad. sci., 1855, v. 41, p. 149; Ann. chim. phys., 1856, v. 48, p. 179.
Crowther E. First report of the organic carbon committee.— Trans. 3rd Internat. Congr Soil Sci., 1935, v. 1, p. 114.
Crowther E., Brenchley W. The fertilising value and nitrificability of humic materials prepared from coal.— J. Agric. Sci., 1934, v. 24, p. 156.
Czapek F. Biochemie der Pflanzen, 2nd ed., 1913.
Darwin Ch. The formation of vegetable mould through the action of worms. London, 1881.
Degtjareff W. Determining soil organic matter by means of hydrogen peroxide and chromic acid.— Soil Sci., 1930, v. 29, p. 239.
Deherain P. Ann. agron., 1882, v. 221.
Deherain P. Sur l'épuisement des terres par la culture sans engrais et l'utilité de la matière organique du sol.— C. r. Acad. sci., 1889, v. 109, p. 781.
Deherain P. Traité de chimie agricole. Ed. 2. Paris, 1902.
Deherain P, Demoussy E. Sur l'oxydation de la matière organique du sol.— Ann. agron., 1896, v. 22, p. 305.
Demolon A Fixation and exchange of certain anions by soil colloids.— Mezög. Kutat, 1933, v. 6, p 474—479.
Demolon A., Barbier G. Conditions de formation et constitution du complexe argilo-humigue des sols.— Ann. sci Agron., 1927, t. 43, p. 341; C. r. Acad. sci, 1929, v 188, p. 654.
Demolon A., Bastisse E Contribution a l'étude de la mécanique des anions dans le sol.— Ann. Agron., 1934, v. 4, N 1—2, p. 53.
Demolon A., Dunez A. Recherches sur le rôle du bactériophage dans la fatique des lucernières.— Ann. agron., 1935, v. 5, p. 1.
Detmer W. Die natürlichen Humuskörper des Bodens und ihre landwirtschaftliche Bedeutung.— Landwirtsch. Vers. Stat., 1871, Bd. 14, S. 248.
Dickson A., Otterson H., Link K. A method for the determination uronic acids.— J. Amer. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 775.
Dischendorfer O. Die Harze. In: Klein. Handbuch der Pflanzenanalyse, 1932, Bd. III, S. 1.
Ditz H., May R. Über die Autoxydation des Lignins.— J. prakt. Chem., 1927, Bd. 115, N 7, S. 201.
Dobereiner J. Zur pneumatischen Chemie. III. Zur pneumatischen Phytochemie Jena, 1822, p. 64—74.
Donath E. Zur Kenntnis der Humussubstanzen — Z. angew. Chem., 1909, Bd. 22, S. 1491.
Doughthy J. Phosphate fixation in soils, particularly as influenced by organic matter — Soil Sci., 1935, v. 40, p. 191.
Dragunow S. Organo-Mineraldunger aus Torf.— Z. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenkunde, 1933, A, Bd. 30, S. 199.
Dragunow S. Organo-Mineraldünger aus Torf. Rept Sci. Inst. Fertiliz. and Insectofung. for the III Internat. Congr. Soil Sci., 1935, p. 83.
Dragunow S., Bachtina E. Löslichkeit der Huminsäuren und die Stickstoff-Formen in verschiedenen Torfarten.— Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1934, A, Bd. 30, S. 89.
Dubos R J. Influence of environmental conditions on the activities of cellulose decomposing organisms in the soil — Ecology, 1928, v. 9, N 1, p. 12—27.
DuToit M., Page H. Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. III. The formation of natural humic matter.— J. Agric. Sci., 1930, v. 20, p. 478.
DuToit M., Page H. Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. IV. Natural and artificial humus acids.— J. Agric. Sci., 1932, v. 22, p. 115.
Ebermeyer E. Die gesamte Lehre der Waldstreu. Berlin, 1876.
Ebermeyer E. Untersuchungen über die Bedeutung des Humus als Bodenbestandteil und über den Einfluss des Waldes, verschiedener Bodenarten und Bodendecken auf die Zusammensetzung der Bodenluft.— Forsch. Agr. Phys. Wollny, 1890, 13, S. 5.
Eggertz C. Studion und Untersuchungen über die Humuskörper der Acker- und Moorerde.— Meddel. K. Landtbr. Akad. Experimentalfält, N 3, 1—66. (Bied. Centrbl. Agr Chem., 1888, Bd. 18, S. 75—80).
Ehrenberg P. Die Bodenkolloide. 3 Aufl., Dresden u. Leipzig, 1924.
Ehrenberg P. Die Aufgaben des Humus im Erdboden vom Gesichtspunkt des landwirtschaftlichen Praktikers.— Z. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenkunde, 1934, Bd. 13. S. 404.
Ehrenberg P., Bahr F. Beiträge zur Beweis der Existenz von Humussäuren und zur Erklärung ihrer Wirkungen vom Standpunkt der allgemeinen und theoretischen Chemie.— J. Landw., 1913, Bd. 61, S. 427.
Ehrlich F. Neue Untersuchungen über Pektinstoffe.— Z. angew. Chem., 1927, Bd. 40, N 45, S. 1305.
Ehrlich F. Cellulosechem., 1930, Bd. 11, S. 140, 161.

Ehrlich F. Pektin. In: Klein G. Handbuch der Pflanzenanalyse, 1932, Bd III, S. 1.
Eichhorn Dr Über die Einwirkung humusreicher Erden auf Salze, besonders phosphorsäuren Kalk.— Landwirtsch. Jahrb., 1877, Bd. 6, S. 957.
Einhof H. Einige Bemerkungen über die Dammerde.— Gehlen's noues allgem. J. Chem., 1805, v. 6, p. 373.
Eller W. Künstliche und natürliche Huminsäuren.— Liebig's Ann. Chem., 1923, 431, S 133, 162, 177.
Emeis C. Untersuchungen und Betrachtungen über das Verhalten der Humusarten.— Allgem. Forst- und Jagd-Ztg, 1910, 425.
Erdmann A Die Humusformen des Waldbodens.— Forstarchiv, 1926, Bd. 2, S. 81.
Falck R. Über korrosive und destruktive Holzzersetzung und ihre biologische Bedeutung.— Ber. Dtsch. bot. Ges., 1927, Bd. 44, S. 652.
Falck R. Zwei natürliche Prozesse des Zellulose- und Lignin-Abbaues der verholzten Membran durch Bakterien — Cellulosechem., 1928, Bd. 9, S. 1.
Falck R. Nachweise der Humusbildung und Humuszehrung durch bestimmte Arten hoherer Fadenpilze im Waldboden.— Forstarchiv, 1930, Bd. 5, S. 366; Cellulosechemie, 1930, Bd. 11. S. 198.
Falck R. Mycologische Untersuch. u. Berichte, 1931.
Falck R., Haag W Der Lignin und der Cellulose-Abbau des Holzes, zwei verschiedene Zersetzungsprozesse durch holzbewohnende Fadenpilze.— Ber. Dtsch chem. Ges., 1927, Bd. 60, S. 225.
Feilitzen H, Tollens B Über den Gehalt des Torfes an Pentosan und anderen Kohlenhydraten.— J. Landwirtsch., 1898, Bd. 46, S 17.
Fickendey E. Notiz über Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen und natürliche Tonboden.— J. Landwirtsch., 1906, Bd. 54, S. 343.
Fischer F. Was lehrt die Chemie über die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle? — Naturwissenschaften, 1921, 9, 958.
Fischer F, Lieske R. Untersuchungen uber das Verhalten des Lignins bei der natürlichen Zersetzung von Pflanzen — Biochem. Z., 1928, Bd. 203, S. 351.
Ficher F., Schrader H. Über die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle.— Brennstoff-Chemie, 1921, Bd 2, S. 37; 1922, Bd. 3, S. 65, 341; 1933, Bd 14, S. 147
Fischer G. Die Säuren und Kolloide des Humus.— Kühn's Arch., 1914 B. IV, S. 1—136.
Flieg O. Über den Einfluss von Humaten auf die Beweglichkeit der Phosphorsaure im Boden.— Z Pflanzenernähr., Düng., und Bodenkunde, 1935, Bd. 38.
Fodor J. Hygienische Untersuch., zweite Abt, 1882, S. 40—46.
Frank B. Über die physiologische Bedeutung der Mycorrhiza.— Ber. Dtsch. bot Ges., 1888, Bd. 6, S. 248.
Fraps G. Organic constituents of the soil.— Tex. Agric. Exptl. Sta. Bull., 1922, N 300.
Freudenberg K., Durr W. In: Klein G. Handbuch der Pflanzenanalyse, 1932, Bd. III, S. 1.
Fruh J Über Torf und Dopplerite Zürich, Wurster et Cie, 1883.
Fuchs W. Die Chemie des Lignins. Berlin, Springer, 1926.
Fuchs W. Über die Beziehungen zwischen Huminsäure und Lignin.— Brennstoff-Chemie, 1928, Bd. 9, S. 298, 363.
Fuchs W. Huminsäuren — Kolloid-Z., 1929a, Bd. 49, C 47.
Fuchs W. Zur Kenntnis der Huminsäuren.— Kolloid — Z., 19296, Bd 49, H. 1, S. 47.
Fuchs W. Chemische Untersuchungen über anaerobzersetze Hölzer.— Brennstoff-Chemie, 1930, Bd. 11, H. 17, S. 352.
Fuchs W Über die Beziehungen zwischen Huminsäure und Lignin — Z angew Chem., 1931, Bd. 44, S. 111
Fuchs W. Die Chemie der Kohle. Berlin, J. Springer, 1931.
Fuchs W., Daur R. Neuere Untersuchungen zur Konstitution des Fichtenlignins, der Huminsäuren und der Humine.— Brennstoff-Chemie, Bd. 12, N 14, S. 266; Cellulosechemie, 1931, Bd. 4, S. 103.
Fuchs W., Horn O. Über die Salze und die Ester der Huminsäuren.— Brennstoff-Chemie, 1930, Bd 11, S. 372.
Fuchs W., Leopold H. Über Huminsäuren 1. Methylierung und Ammoniakbehandlung einiger Huminsäurenpräparate. 2. Einwirkung von Tionylchlorid, von Brom sowie von Chlordioxyd auf einige Huminsäurenpräparate — Brennstoff-Chemie, 1927, Bd. 8, H. 5, S. 73—77; Bd. 8, H. 7, S. 101—103.
Fuchs W, Stengel W. Zur Kenntnis der Hydroxyl- und Karboxyl-gruppen der Huminsäuren.— Brennstoff-Chemie, Bd. 10, S. 303; Liebigs Ann. Chem., 1930, Bd. 478, S. 267.
Gedroiz K. The soil absorbing complex and the absorbed cations of the soil as a basis for a genetic soil classification.— Kolloidchem. Beih., 1929, Bd. 29, S. 149.
Gedroiz K. K. Effect of hydrogen peroxide on the soil — Proc. 2-rd Internat. Congr. Soil Sci., 1931, v. 2, p. 41.
Gehring A. Über eine verbesserte Methode der Humusbestimmung durch Oxydation mit Chromsäure — Z. analyt. Chem, 1922, Bd. 61, S. 273.

Gmelin L. Handbuch der Chemie Kapitel 7, II 4 Aufl, Heidelberg, V. K. Kraut, 1866.
Godfrey G., Hagan H. Influence of soil hydrogen-ion concentrations on infection by Heterodera Radicicola (Greeff) Müller.— Soil Sci., 1933, v. 35, N 3, p. 175.
Gortner R., Morrow C. The organic matter of the soil. V. A study of the nitrogen distribution in different soil types.— Soil Sci., 1917, v. 3, p. 297.
Gortner R, Shaw W. The organic matter of the soil. IV. Some data on humus-phosphoric acid.— Soil Sci., 1917, v. 3, p. 99.
Grandeau L. Recherches sur le rôle des matières organiques du sol dans les phénomènes de la nutrition des végétaux.— C r. Acad. sci, 1872, v. 74, p. 988; Ann. Sta. Agron. de l'Est, 1878, v 1, p. 224.
Gray P., Mc Master N. A microbiological study of podsol soil profiles — Canad. J. Res, 1932, v. 7, p. 300; 1933, v. 8, p. 375.
Greaves J Some factors influencing nitrogen fixation — Soil Sci, 1933, v. 36, p. 267
Grosskopf W. Über die Umwandlung des Lignins in Huminsäuren und Humine bei der Bildung von Humus und Braunkohlen aus Nadelholzresten.— Brennstoff-Chemie, 1926, Bd. 7, S. 293; 1929, Bd. 10, S. 161, 213.
Grosskopf W. Wie verändern sich stofflich und morphologisch die Fichtennadeln bei der Bildung von Auflagehumus in geschlossenen Fichtenreinbestanden? Thar Forstl. Jahrb., 1928, Bd. 79, S. 343; Proc. 2d Internat. Soil Sci. Congr. Moscow, 1932, v. 3, p. 176.
Gully E. Untersuchungen über die Humussauren. IV. Die Untersuchungen von Prof. Dr. Tacke und Prof Dr. Süchting über die Humussäuren — Mitt. K. Bayer. Moorkult., 1913, Bd. 5, S. 1, 85.
Gully E Zur «Azidität» des Bodens. Die Humussäuren im Lichte neuzeitlicher Forschungsergebnisse.— Internat. Mitt. Bodenkunde, Pedology, 1914, v 16 (3), p. 13; 1915, Bd. 5, S. 232, 347.
Hall A. The book of the Rothamsted Experiments. London, John Murray, 1905.
Hasse P., Kirchmeycr F Die Bedeutung der Bodenatmung für die SO_2-Ernährung der Pflanzen.— Z. Pflantenernähr., Düng und Bodenkunde, 1927, Bd. 10, S. 257.
Heck A A method for the determination of total carbon and also for the estimation of carbon dioxide evolved from soils — Soil Sci., 1929, v. 28, p. 225.
Heck A. A study of the nature of the nitrogenous compounds in fungous tissue and their decomposition in the soil.— Soil Sci, 1929, v. 27, p. 1.
Heimann H. Basenbindung und Basenaustausch durch Huminsäuren.— Brennstoff-Chemie, 1929, Bd. 10, S. 301.
Holbig M., Jung C. Experimentelle Untersuchungen über Waldstreuzersetzung — Allgem. Forst- und Jagdzeitung, 1929, Bd. 105, S. 336, 382.
Henry E. Les sols forestiers. Paris, 1906.
Hermann R. Chemische Untersuchung des Tschernosems oder der schwarzen Ackererde der südlichen Gouvernements — J. prakt Chem., 1837, Bd. 12, S. 277.
Hermann R. Untersuchungen über die Fäulniss der Holzes.— J. prakt. Chem, 1842, Bd. 27, S. 165.
Hermann R. Untersuchungen über den Moder.— J. prakt. Chem., 1841, Bd. 22, S. 65; Bd. 23, S. 375; 1842, Bd. 25, S. 165, 189.
Hermann R. Bemerkungen zu Mulder's Untersuchungen über Modersubstanzen und Ackererde.— J. prakt. Chem., 1845, Bd. 34, S. 156.
Hess E. Effects of various systems of fertilizing upon the humus of the soil.— Pennsylvania State Coll. Annual Rpt (1900). 1901, p. 183.
Hesselman H. Studien über die Nitratbildung in natürlichen Böden und ihre Bedeutung in pflanzenökologischen Hinsicht.— Meddel. Statens skogsforskningsinst, 1916—1917, Bd. 1, S. 297; Bd. 2, S. 123.
Hesselman H. Über die Humusdecke des Nadelwaldes.— Proc. IV Internat. Conf. Pedol. Rome, 1926a, v. 2, p. 625.
Hesselman H. Studien über die Humusdecke des Nadelwaldes. Meddel. Stat. Skogsförs. 1926б, Bd. 22, S. 169.
Heukelekian H., Waksman S Carbon and nitrogen transformations in the decomposition of cellulose by filamentous fungi.— J. Biol. Chem., 1925, v. 66, p 323.
Hilgard E. Über die Beziehung zwischen Humusbildung und Kalkgehalt der Bodenarten.— Wollny's Forsch. Agrikulturphys., 1892, 15, 405.
Hilgard E. Über den Stickstoffgehalt des Bodenhumus in dor ariden und humiden Region.— Wollny's Forsch. Agrikulturphys, 1894, 71, 478.
Hilgard E. Soils, 1906.
Hillitzer A. Über den Einfluss der Humustoffe auf das Wurzelwachstum.— Beih. bot. Cbl., 1932, Bd. 49, S. 467.
Hissink D., van der Spek J Die pH-Bestimmung des Bodens nach der Biilmann'schen Chin hydronmethode.— Trans. II Comm. Internat. Soc. Soil Sci., v. A, Groningen, 1926.
Hobson R, Page H. Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. VII. The nature of the organic nitrogen compounds of the soil: «humic» nitrogen.— J. Agric. Sci, 1932, v. 22, p. 297, 497, 516.

Hoffmann R. Die Tiere (Leben und Werken der für den Boden wichtigen Tiere). In Blanck E Handbuch der Bodenlehre, Bd. 7, S. 381, 1931.
Hoffmann W. Die Herstellung einer kolorimetrischen Standardlösung zur Bestimmung der Humifizierungszahl bei Moorböden.— Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1935, Bd. 28, S. 102.
Hoppe-Seyler F. Über Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften.— Z. physiol. Chem., 1889, Bd. 13, S. 66.
Horn O. Cellulosechem., Bd. II, N 7, 1930.
Hornberger R. Über die Humussäuren des Bleisandes und des Ortsteins.— Landwirtsch Vers. Stat., 1910, Bd. 73, S. 221.
Höveler W. Über die Verwertung des Humus bei der Ernährung der chlorophyllführenden Pflanzen.— Jahrb. wiss. Bot., 1892, Bd. 24, S. 283.
Himfield H. A method for measuring carbon dioxide evolution from soil.— Soil Sci., 1930, v. 30, p. 1.
Hutchinson H., Miller N. The direct assimilation of inorganic and organic forms of nitrogen by higher plants.— J. Agric. Sci. 1909, v. 3, p. 179—194; Cbl. Bakteriol., Bd. 30, S. 513.
Hutchinson H., Clayton J. On the decomposition of cellulose by an aerobie organisms (Spirochaeta cytophaga).— J. Agric. Sein., 1919, v. 9, p 193. The non-persistence of bacteriotoxins in the soil.— J. Agric. Sci., 1918, v. 9, p. 43.
Isaac W The rate of decay in relation to soil types and vegetative covering in Glamorgan.— J. Agric. Sci., 1933, v. 23, p. 55.
Iyer C., Siddappa G., Subrahmanyan V. Investigations on the role of organic matter in plant nutrition. VI. Effect of injecting minute guantities of certain forms of organic matter on plant growth and reproduction.— Proc. Indian Acad. Sci., 1934, v. 1, p. 229; 1935, v. 1, p. 381.
Jenny H. Die alpinen Boden.— Denkschr. Schweiz. naturforsch. Ges. Zürich, 1926, Bd. 63, S. 295—340.
Jenny H. Relation of climatic factors to the amount of nitrogen in the soil.— J. Amer. Soc. Agron., 1928, v. 20, p. 900; Soil Sci., 1929, v. 27, p. 169; Soil Sci., 1930a, v. 29, p. 193.
Jenny H. A study on the influence of climate upon the nitrogen and organic matter content of the soil. Missouri Agr. Exptl Sta. Res. Bull., 1930b, v. 152, p. 1.
Jenny H. Soil fertility losses under Missouri conditions. Missouri, Agr. Exptl Sta. Res. Bull., 1933, p. 324.
Jodidi S. Organic nitrogenous compounds in peat soils. Michigan Agr. Exptl. Sta. Techn Bull., 1909, N 4.
Jodidi S. The chemical nature of the organic nitrogen in the soil. Jowa Agr. Exptl Sta. Res Bull., 1911, N 1.
Jodidi S. The chemistry of humus, with special reference to the relation of humus to the soil and to the plant.— J. Franklin Inst., 1913a, v. 176, p. 565.
Jodidi S. The chemistry of the soil nitrogen.— J. Franklin Inst., 1913b, v. 175, p. 483.
Jodidi S., Kellogg E., Snyder R. Amino acids and acid amides as sources of ammonia in soils.— Jowa Agr. Exptl. Sta. Res. Bull., 1912, N 9.
Joffe J. Soil profile studies. III. The process of podzolization.— Soil Sci., 1931, v. 32, p. 303.
Johnson S. Now crops feed. A treatise on the atmosphere and the soil.— N. Y., Orange Judd and Co., 1883.
Kappen H. Zu den Ursachen der Azidität der durch Ionenaustausch sauren Böden.— Landwirtsch Vers. Stat., 1916, Bd. 89, S. 39; 1920, Bd. 96, S. 277.
Kappen H. Die Bodenazidität, nach agrikulturchemischen Gesichtspunkten dargestellt. Berlin, 1929.
Kappen H., Zapfe M. Über Wasserstoffionenkonzentrationen in Auszügen von Moorböden und von moor- und rohhumus-buldenden Pflanzen.— Landwirtsch. Vers. Stat., 1917, Bd. 90, S. 321.
Karrer P., Bodin-Wieger. B. Zur Kenntnis des Lignins.— Helv. chim. acta., 1921, 4: 700; 1923, 6, 5817.
Katschinsky N., Ossin D. Pedology in USSR (сборн сов. секции МАП, 1935).
Kawamura K. Further studies on the adsorption by humic acid.— Bull. Utsunomija Agric. Coll., 1931, v. 1, p. 47.
Kawamura K. Adsorption by humic acid — J. Phys. Chem., 1930, v. 30, p. 1364.
Keller C. Humusbildung und Bodenkultur unter dem Einfluss tierischer Tätigkeit. Leipzig, 1887.
Kelley W. P. The organic nitrogen of Hawaiian soils. I. The products of acid hydrolysis.— J. Amer. Chem. Soc., 1914, v. 36, N 2, p. 429.
Kelley W., Thompson A. The organic nitrogen of Hawaiian soils.— J. Amer. Chem. Soc., 1914, v. 36, p. 438.
Kissel A. Kurze Studie über die Ursachen der erfolgreichen Wirkung von Braunkohle auf die Entwicklung von Nutzpflanzen.— Brennstoff-Chemie, 1930, Bd. 11, S. 257; 1932, Bd 12, S. 101.
Klaproth A. Chemische Untersuchung eines gummigen Pflanzensartes von Stamme einer Ulmegehlen's.— Neues allgem. J. Chem., 1804, Bd. 4, S. 329.

Knop W. Die Bonitierung der Ackererde. Berlin, 1871.
Köhn M. Zur Frage der Düngewirkung von Kohlen.— Z. angew. Chem., 1932, Bd. 45, S. 284.
König J., Hasenbäumer J. Die Bedeutung neuer Bodenforschungen für die Landwirtschaft.— Landwirtsch. Jahrb., 1920, Bd. 55, S. 485.
Kotzmann L. Vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen Humusbestimmungs-Methoden.— Trans. II. Comm., Internat. Soc. Soil Sci. Budapest, 1929, p. 198.
Krauss G., Grosskopf W. Methode und Beispiele für den regionalen Vergleich des Humusauflage. Tharandt. Forstl Jahrb, 1928, Bd. 79, S. 325.
Kürschner K. Über die humifizierende Einwirkung von Merulius Lacrimans auf Hölzer (ein Beitrag zur Kenntnis der Huminkörper).— Z. angew. Chem., 1927, Bd. 40, S. 224.
Kwiecinski R. Action of $CuSO_4$ on peaty soil.— Mem. Inst. Nat. Polon. Econ. Rur. Pulawy, 1930, v. 11, p. 553.
Lambris G. Die Bestimmung des Stickstoffs der Brennstoffe.— Brennstoff-Chemie, 1925, Bd. 6, H. 1, S. 1—6.
Lang R. Classification of forms of humus.— Trans. 3-d Internat. Congr. Soil Sci., 1935, v. 1, p. 368.
Lapicgue L. et Barbier E. Indice de chlore comme mesure comparative de la richesse des terres en humus.— C. r. Acad. sci., 1919, v. 168, p. 118.
Lathrop E. Guanine from a heated soil.— J. Amer Chem. Soc., 1912, v. 34, p. 1260.
Lathrop E. Protein decomposition in soils.— Soil. Sci., 1916, v. 1, p. 509.
Lathrop E. The organic nitrogen compounds of soils and fertilizers.— J. Franklin Inst., 1917, v. 183, p. 169, 303, 465
Lathrop E., Brown P. Studies in organic soil nitrogen.— J. Industr and Engng. Chem., 1911, v. 3, p. 657.
Laurent J. Recherches sur la nutrition carbonée des plantes vertes à l'aide de metiéres organiques.— Rev. gen. Bot., 1904, N 16.
Lemmermann O. Untersuchungen über die Bedeutung der Bodenkohlensäure für die Ernährung der Pflanzen und über die Wirkung einiger Humus- bzw. Kohlensäuredünger.— Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1926, Bd. 5, S. 70.
Lemmermann O. Die Bedeutung des C : N Verhältnisses und einiger anderen Eigenschaften der organischen Stoffe für ihre Wirkung auf die Pflanzen und ihre Nitrifikation — Proc. 2d Internat. Congr. Soil Sci. Moscow, 1930, v. 3, p. 98—105; Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1930, Bd 17, S. 321.
Lemmermann O Methoden für die Untersuchung des Bodens. T. 1, 1932.
Lemmermann O. Über den Wert von Braunkohle und einiger sogenannten Humusdüngern (Stalldünger, Torf, Huminit, bayerischer Kohlensäuredünger, Biohumus, aktivierte Kohle, humussaures Ammoniak).— Z. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenkunde, 1933, Bd. 30, S 1.
Lemmermann O., Engel H., Behrens W. Der Einfluss der künstlichen Düngemittel und des Stalldüngers auf den Fruchtbarkeitszustand des Bodens — Z. Pflanzenernähr., Düng und Bodenkunde, 1935, Bd. 37, S. 270.
Lemmermann O., Fresenius A Untersuchungen über Verhalten vom Kalk im Boden.— Z. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenkunde, 1924, T. A., Bd. 3, S. 1.
Lemoigne M. Formation d'un orthodiphénol aux dépens des glucosides par certain microbes du sol.— C. r. Acad. sci., 1928, v. 186, p. 473.
Leopold H. Über die Carbonylzahl einiger Huminsäuren. Brennstoff — Chemie, 1928, Bd. 9, S. 215.
Lieske R Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Kohlen als Düngemittel — Brennstoff — Chemie, 1931, Bd. 12, S. 81, 426; 1935, Bd. 16, S. 24.
Lipman J., Blair A. Field experiments on the availability of nitrogenous fertilizers.— Soil Sci., 1921, v. 12, p. 1.
Löddesöl A. Investigations concerning separation of similarly charged ions from soils by electrodialysis.— Soil Sci., 1932, v. 33, p 375
Loges G. Ueber die Bestimmung des Humus in Ackererden.— Landwirtsch Vers. Stat., 1883, Bd 28, S. 229.
Loges G Ueber stickstoffhaltige organische Verbindungen in der Ackererde.— Landwirtsch. Vers. Stat., 1886, Bd. 32, S. 201.
Lundblad K. Ett bidragbill kännedomen om brunjords — eller mulljords typens egenskaper och degeneration i södra sverige.— Medd. Statens skogsförsöks, 1924, Bd. 21, s. 1
Lundegordh H. Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur. Jena 1924.
Lundegordh H. Carbon dioxide evolution of soil and crop growth.— Soil Sci., 1923, v. 23, p. 417—453; Z. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenkunde, 1928, Bd 12, S. 1.
Lundegordh H. Höhere Pflanzen in ihrer Einwirkung auf den Boden. In: Blanck E Handbuch der Bodenlehre Bd 7, S. 336, 1931.
Lunt H. The carbon-organic matter factor in forest soil humus.— Soil Sci., 1931, v. 32, p. 27.
Maillard L. Formation d'humus et de combustibles minéraux sans intervention de l'oxygène armosphérique, des microorganizmes, de hautes temperatures, ou de fortes pressions — C. r. Acad. sci., 1912, v. 155, p. 1554; 1913a, v. 156, p. 1159.

Maillard L. Genèse des matières proteiques et des matières humiques. Paris, 1913б.
Maillard L. Synthèse des matières humiques par action des acides aminés sur les sucres reducteurs.— Ann chim. phys., 1916, v. 5. p. 258; 1917, v. 7, p. 113
Maiwald K. Organische Bestandteile des Bodens. In: Blanck E. Handbuch der Bodenlehre, Bd. 7, 1931, S. 113.
Mäkinen E. Die Bestimmung des Oxydationsgrades von Eisenverbindungen in humushaltigen Lösungen.— Internat. Mitt. Bodenkunde, 1914, Bd. 4, S. 388.
Malkomesius Ph., Albert R. Studien über Humussäuren.— J. prakt. Chem., 1904, Bd. 70, S. 509.
Malowan S. Wuchsstoffe und Pflanzenwachstum.— Protoplasma, 1934, Bd 21, S. 306; Inst. Ztschr. Bot., 1935, Bd. 28, S. 260.
Marcusson J. Torfzusammensetzung und Lignintheorie — Z. angew. Chem., 1925, Bd 38, S 339.
Marcusson J. Lignin und Oxycellulosetheorie — Z. angew. Chem., 1926, Bd. 39, S 898.
Mattson S. The laws of soil colloidal behaviour. IV Isoelectric precipitates.— Soil Sci., 1931, v. 31, p. 57
Mattson S. The laws of soil colloidal behaviour VII. Proteins and proteinated complexes — Soil Sci., 1932, v. 33, p. 41
Mattson S The pH and base saturation of the podzol profile.— Trans 3-d Internat. Congr. Soil Sci , 1935, v. 1, p. 67.
Mattson S, Eckman P The reaction and the buffer capacity of soil organic matter.— Trans 3-d Internat. Congr. Soil Sci., 1935, v. 1, 374
Mattson S., Jackson B The laws of soil colloidal behaviour.— X. Exchange neutrality and combining capacity.— Soil Sci., 1932, v. 34, p. 459.
Mayer A. Lehrbuch der Agrikulturchemie. 2 Aufl. 1880, S, 70.
Mazé P. L'assimilation des hydrates de carbone et l'elaboration de l'azote organique dans les végétaux supérieurs.— C r. Acad. sci., 1911, v 152, p. 783.
Mc Carrison R. The effect of manurial conditions on the nutritive and vitamin values of millet and wheat — J Indian Med Res., 1926, v 14, S. 351.
Mc George W. The base exchange property of organic matter in soils.— Arizona Agr. Exptl Sta Techn. Bull., 1930, N 30; J. Amer. Soc. Agron , 1934, v. 26, p. 575.
Mc George W Organic compounds associated with base exchange reactions in soils.— Arizona Agr Exptl. Sta. Techn Bull., 1931, N 31.
Mc Kibbin R., Snell J, Dyck A The condition of the nitrogen, phosphorus and sulphur of soil organic matter — Trans. 3-d Internat. Congr. Soil Sci , 1935, v. 1, p. 419.
Melin E. Untersuchungen über die Bedeutung der Baummykorrhiza Jena, 1925.
Melin E, Oden S Kolorimetrische Untersuchungen über Humus und Humifizierung.— Internat. Mitt Bodenkunde, 1919, Bd. 9, S 391.
Meyer L Darstellung und Verwendung von Humus-Ton-Gemischen als Träger von Pflanzennährstoffen und als Bodenverbesserungsmittel — Z. Pflanzenernähr., Dung. und Bodenkunde, 1935, Bd 39, S 211.
Michelet E., Sebelien J Einige Analysen natürlicher Humuskörper.— Chem Ztg, 1906, Bd. 30, S. 356.
Miklauz R Beiträge zur Kenntnis der Humussubstanzen.— Z. Moorkult. Torfverwert., 1908, Bd. 6, S. 285.
Mitchell J. The origin, nature and importance of soil organic constituents having base exchange properties.— J. Amer. Soc. Agron., 1932, v. 24, p. 256.
Mockeridge F. Some effects of organic growth-promoting substances (auximones) on the soil organisms concerned in nitrogen fixation.— Proc Roy. Soc B, 1917, v. 89, p. 508.
Mockeridge F The occurrence and nature of plant growth-promoting substances in various organic manurial composts — Biochem. J , 1920, v. 14, p. 432
Mockeridge F The formation of plant growth-promoting substances by microorganisms.— Ann Bot., 1924, v 38, p 723.
Moeller E Der Gerber, Chem. Zbl , Bd. II, 1917, S 856
Moeller E. Über die freie Kohlensäure im Boden. В книге: Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik, Bd 2, Heidelberg, 1879, S. 329.
Mohr S. The soils of Java and Sumatra Amsterdam, J H de Bussy, 1922
Mooers C. Effects of liming and green manuring on crop yields and on soil supplies of nitrogen and humus — Tennessee Agr. Exptl. Sta Bull., 1926, N 135.
Morison C The formation of pan in soil.— Trans. Faraday Soc , 1922, v. 17, p. 321.
Morrow C., Gortner R. The organic matter of the soil. Study of the nitrogen distribution in different soil types.— Soil Sci., 1917, v 3, p. 297.
Mosier J. The physical improvement of soils.— Univ. Illinois Agr. Exptl. Sta. Circ., 1912, 82.
Mulder G. Untersuchungen über die Humussubstanzen.— J. prakt. Chem., 1840, Bd. 21, S. 203, 321.
Mulder G. Untersuchungen über humusartige Materien.— Ann. Chem. Pharm., 1840, Bd. 36, S. 243.

Mulder G Ueber die Bestandteile der Ackererde.— J prakt. Chem, 1844, Bd. 32, S 321
Mulder G. Die Chemie der Ackerkrume. Übers. v. J. Müller Berlin, 1861.
Muller J Some observations on base exchange in organic materials — Soil Sci., 1933, v. 35, N 3.
Müller P. Studien über die natürlichen Humusformen Berlin, 1887.
Müntz A. Sur la décomposition des engrais organiques dans le sol.— C r. Acad sci., 1890, v 110, p 1206.
Nath B., Suryanarayna M., Mc Garrison R The effect of manuring a crop on the vegetative and reproductive capacity of the seed — Mem. Dept Agr. India, 1927, v. 9, p. 85
Nemeč A. Untersuchungen über die Humifizierung von Waldhumus.— Z. Forstl. Jagdwes., 1928, Bd 60, S 385
Nemeč A. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Vorgänge bei der Humuszersetzung im Walde.— Forstwiss Cbl., 1929, 73, 90, 178
Nemeč A Untersuchungen über die chemischen Veränderungen der organischen Substanzen bei der natürlichen Zersetzung der Humusauflagen in Wäldern — Z. Pflanzenernähr., Düng und Bodenkunde, 1930, Bd. 18, S. 65.
Nemeč A. Über die Verwendung von Braunkohlepräparaten zu Düngezwecken.— Brennstoff-Chemie, 1932, Bd. 13, S. 168—170.
Nemeč A., Kvapil K Studien über einige chemische Eigenschaften der Profile von Waldböden — Z. Forstl Jagdwess., 1926, Bd 58, S. 1—25; 1927, Bd 59, S. 321—385.
Nessler J Aus Berichte über d. Arbeit d. Grossheim Versuchstation, Karlsruhe, 1870, S. 93.
Niklas N. Untersuchungen über den Einfluss von Humusstoffen auf die Verwitterung der Silikate Diss München, 1912.
Norman A. The biological decomposition of plant materials I The nature and quantity of the furfuraldehyde yielding substances in straws. II. The role of the furfuraldehyde yielding substances in the decomposition of straws.— Biochem. J., 1929, v 23, p. 1353.
Norman A The decomposition of lignin in plant materials — Trans. 3 Internat. Congr. Soil Sci , 1935, p 105
Norris F., Preece Studies on hemicelluloses — Biochem. J., 1930, v. 24, p 59, 973.
Oden S. Die Huminsäuren — Kolloidchem Beih., 1919, B 11, H. 3—9, S 75—260
Oden S. Die Koagulation der Tone und die Schutzwirkung der Humussäure — J. angew. Chemie, 1920, Bd. 67, S. 177.
Oden S The application of physico-chemical methods to the study of humus.— Trans. Faraday Soc., 1922, v 17, p 288
O'Dwyer M The hemicelluloses — Biochem. J., 1923, v. 17, p. 501; 1926, v. 20, p. 656; 1928, v. 22, p. 381.
Ollech H Über den Humus und seine Beziehungen zur Bodenfruchtbarkeit. Berlin, Grundmann, 1890.
Olsen C. On the influence of humus substances on the growth of green plants in water culture — Compt rend. Lab. Carlsberg, 1930, v 18, p. 1—6.
Ostwald W, Rodiger W. Studien zur Boden-Körperregel.— Kolloid — Z., 1929, Bd. 49, S. 314.
Ostwald W., Steiner A Beiträge zur Kolloidchemie von Humussäure und Torf — Kolloidchem. Beih , 1925, Bd. 21, S 97—170
Page H. The part played by organic matter in the soil system — Trans. Faraday Soc, 1922, v. 17, p. 272.
Page H Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. I. Introductory.— J. Agric. Sci., 1930, v. 20, p 455.
Page H Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. V. The origin of the humic matter of the soil — J. Agric Sci , 1932, v 22, p. 291
Peterson P Ueber den Einfluss des Mergels auf die Bildung von Kohlensäure und Saltpetersäure im Ackerboden — Landwirtsch. Vers Stat., 1870, Bd. 13, S. 155.
Perfiliew B. Die Rolle der Mikroorganismen in der Erzbildung.— Verhandl. Internat Verein Limnol., 1927—1929, N 3, 4.
Phillips M. The chemistry of lignin IV. Lignin from oat hulls.— J. Amer Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 793
Phillips M., Weihe H., Smith N The decomposition of lignified materials by soil microorganisms — Soil Sci., 1930, v 30, p. 383.
Pichard G. Méthode d'analyse des pailles et des produits humifiés qui en dérivent.— Proc 2nd Internat. Soil Sci Congr Moscow, 1930, v. 3, p. 134
Pichard G Méthode de séparation et de dosage des principes immédiats contenus dans les tissus lignifies et dans leur produis de décomposition.— Ann. agron., 1931, v. 1, p. 505.
Pietre M Recherche, au moyen de la pyridine, des matières humiques et des matières grasses du sol — C. r. Acad. sci., 1923, v. 176, p 1329.
Popp M Die Kostitution der Humussäure — Brennstoff-Chemie, 1920, Bd. 1, S. 58.

Potonié H. Die Enstehung der Steinkohle and der Kaustobiolithe überhaupt. 5 Aufl., Berlin, 1910.
Potter R., Snyder R. Determination of amino acids and nitrates in soils.— J. Industr. and Engng, Chem., 1915, v. 7, p. 1049.
Potter R, Snyder R. Amino-acid nitrogen of soil and the chemical groups of amino-acids in the hydrolyzed soil and their humic acids.— J. Amer. Chem. Soc, 1915. v 37, p. 2219.
Pringsheim H., Fuchs W. Über den bakteriellen Abba u von Ligninsäure — Ber. Dtsch. chem. Ges., 1923, Bd. 56, S. 2095.
Pringsheim H., Krüger D. Gellulose In: Klein G. Handl der Pflanzenanalyse, III/I. 1932.
Ramann E. Die von Postischen Arbeiten über Schlamm, Moor, Torf und Humus.— Landwirtsch. Jahrb., 1888, Bd. 17, S. 405.
Ramman E. Bodenkunde. 3 Aufl. Berlin, 1911.
Raper H. The tyrosinase-tyrosine reaction by H. Raper and A. Wormall.— Biochem. J., 1923, v. 17, N 4, 5, p 454.
Raper H. The tyrosinase-tyrosine reaction. II. The theory of deamination.— Biochem J., 1925a, v. 19, N 1, p 84
Raper H. The tyrosinase-tyrosine reaction III. The supposed deaminising action of tyrosinase on amino acids by F. Happold and H. Raper.— Biochem. J., 19256, v. 19, N 1, p. 92.
Raper H. The tyrosinase-tyrosine reaction. VI Production from tyrosine of 5·6 dihydroxyindole and 5:6 dihydroxyindole-2-carboxylie-acid-the precursors of melamin.— Biochem. J., 1927, v. 21, N 1, p. 89.
Rather J. An accurate loss-on-ignition method for the determination of organic matter in soils — J. Industr. and Engng. Chem., 1918, v. 10, p. 439.
Read J. Rapid dry combustion method for the simultaneous determination of soil organic matter and organic carbon.— J. Industr. and Engng. Chem., 1921, v. 13, p. 305.
Read J, Ridgell R On the use of the conventional carbon factor in estimating soil organic matter.— Soil Sci, 1922, v. 13, p. 1.
Rege R Biochemical decomposition of cellulose materials, with special reference to the action of fungi — Ann. Appl Biol., 1927, v. 14, p 1
Reinitzer F. Über die Eignung der Huminsubstanzen zur Ernährung von Pilzen — Bot. Ztg., 1900, Bd 58, S. 59.
Remezov N. Beiträge zur Characteristic der organischen Substanz der Boden der U. S. S. R.— Z Pflanzenernähr., Düng und Bodenkunde, 1933, Bd. 30, S. 285; 1934, Bd 36, S 37.
Rindell A. Ueber die chemische Natur der Humussäuren.— Internat Mitt. Bodenkunde, 1911, Bd. 1, S. 67.
Rindell A. Einige Bemerkungen zu Gully E. Untersuchungen über die Humussäuren usw.— Internat Mitt. Bodenkunde, 1913, Bd. 3, S 456.
Robinson C Organic nitrogenous compounds in peat soils — Michigan Agr. Exptl. Sta. Techn Bull. 1911a, N 7
Robinson C. Two compounds isolated from peat soils.— J. Amer. Chem. Soc., 19116, v. 33, p. 564
Robinson G., McLeon W. Note on the occurence of elementary carbon in soils.— J. Agric. Sci., 1930, v. 20, p. 345.
Robinson G., McLean W., Williams R. The determination of organic carbon in soils.— J. Agric. Sci , 1929, v. 19, p 315
Robinson W. The determination of organic matter in soils by means of hydrogen peroxide.— J. Agric. Res., 1927, v. 34, p. 339.
Robinson W. Some chemical phases of submerged soil conditions — Soil Sci., 1930, v. 30, p 197.
Roger L., Vulquin E. Contribution a l'étude des matières humiques de l'ouate de tourbe.— C. r. Acad sci., 1908, v. 147, p 1404.
Romell L. An oxample of myriaponds as mull formers.— Ecology, 1935, v. 16, p. 67
Romell L. Die Bodenventilation als ökologischer Faktor — Medd. Statens skogsforsoks., 1922, Bd. 19, N 2.
Romell L., Heiberg S. Types of humus layer in the forests of Northeastern United States.— Ecology, 1931, v. 12, p 567.
Rose R., Lisse M. The chemistry of wood products.— J Industr. and Engng. Chem. 1917, v. 9, p. 284.
Rother G. Ueber die Bewegung des Kalkes, des Eisens, der Tonerde und der Phosphorsäure und die Bildung des Ton — Eisenortsteines in Sandboden. Inaug. Diss. Berlin, 1912.
Rowlands M., Wilkinson B Vitamin B content of grass seeds in relation to manures.— Biochem. J., 1930, v. 24, p. 199.
Russell E, Appleyard A. The influence of soil conditions on the decomposition of organic matter in the soil.— J. Agric. Sci., 1916, v. 8, p. 385.

Sameč M., Pirkmaier B. Zur Kenntnis der Huminsäuren.— Kolloid — Z., 1930, Bd 51, S. 96.
Samuely F. Ueber die aus Eiweiss hervorgehenden Melanine. Hofm. Beitr., 1902, Bd 2, S. 355
Sandhoff H Chemisch-physikalische Untersuchungen an Ligninen und deren Bedeutung als Boden- und Pflanzendünger.— Kühn — Archiv, 1933, Bd. 38, S. 101.
Saussure Th. Recherches chimiques sur la végétation. Paris, 1804.
Schellenberger C. A rapid approximate method for determining soil organic matter — Soil Sci., 1927, v. 24, p. 65; 1931, v. 31, p. 483.
Schmalfuss H. Zum Chemismus der Melaninbildung — Naturwissenschaften, 1927, Bd. 21, S 453.
Schmidt E, Peterson W., Fred E. The destruction of pentosans by molds and other microorganisms.— Soil Sci., 1923, v. 15, p. 479.
Schmidt E., Tang C., Jandebeur W. Cellulosschem, 1931, Bd 12, S. 201
Schmuck A Zur Frage vom Chemismus der organischen Stoffe des Bodens. Pedology (Почвоведение), 1930, N 3, c. 5
Schrader H. Über das Verhalten von Cellulose, Lignin, Holz und Torf gegen Bakterien.— Ges Abhandl. Kennt. Kohle, 1921, Bd. 6, S. 173.
Schrader H. Über die Autooxydation des Lignins, der natürlichen Humusstoffe und der Kohlen und ihre Beeinflussung durch Alkalien.— Brennstoff-Chemie, 1922, Bd. 3, S 161, 181.
Schreiner O. The organic constituents of soils.— U. S. Dept Agr. Bur. Soils, Circ, 1913, 74, p. 14.
Schreiner O., Dawson R The chemistry of humus formation.— Proc. 1 Internat. Congr. Soil Sci, 1928, v. 3, p. 255.
Schreiner O., Lathrop E. The distribution of organic constituents in soils — J. Franklin Inst., 1911a, v. 172, p. 145.
Schreiner O., Lathrop E. Examination of soils for organic constituents, especially dihydroxystearic acid.— U. S. Dept Agric Bur. Soils Bull., 19116, 80.
Schreiner O, Lathrop E The chemistry of steam — heated soils — Amer. Chem. Soc., 1917, v 34, p. 1242.
Schreiner O., Reed H. Certain organic constituents of soils in retation to soil fertility — U S. Dept Agric. Bur. Soils Bull., 1907, 47.
Schreiner O., Shorey E The isolation of picolinc carboxylic acid from soils and its relation to soil fertility.— J. Amer. Chem Soc., 1908a, v. 30, p. 1295.
Schreiner O., Shorey E. The isolation of dihydroxystearic acid from soils.— J. Amer. Chem. Soc., 19086, v. 30, p. 1599.
Schreiner O., Shorey E. The isolation of harmful organic substance in soils.— U. S. Dept Agric. Bur. Soils Bull, 1909a, 53.
Schreiner O, Shorey E. The presence of a oholesterol substance in soils. Agrosterol — J. Amer Chem. Soc, 19096, v 31, p 116.
Schreiner O, Shorey E Some acid constituents of soil humus.— J. Amer. Chem. Soc, 1910a, v. 32, p. 1674
Schreiner O., Shorey E. The presence of arginine and histidine in soils.— J. Biol. Chem., 19106, v. 8, p. 381.
Schreiner O., Shorey E. Chemical nature of soil organic matter. U. S. Dept Agric. Bur Soils Bull., 1910b, 74.
Schreiner O, Shorey E. Glycerides of fatty acid in soils.— J. Amer. Chem. Soc., 1910c, v. 32, p. 78.
Schreiner O. Shorey E. Paraffin hydrocarbons in soils.— J. Amer. Chem. Soc, 1911, v 33, p. 81.
Schreiner O., Skiorey E., Sullivan M., Skinner J. A beneficial organic constituent of soils: creatinine — U. S. Dept Agric. Bur. Soils Bull., 1911, 83.
Schreiner O., Skinner J Some effects of a harmful organic soil constituent — U. S. Dept Agric. Bur. Soils Bull, 1910, 70.
Schreiner O., Skinner J. Organic compounds and fertilizer action — U. S. Dept Agric Bur. Soils Bull., 1911, 77.
Schreiner O., Skinner J. Nitrogenous soil constituents and their bearing upon soil fertility — U. S. Dept Agric. Bur. Soils Bull, 1912, 87.
Schreiner O., Skinner J. Harmful effect of aldehydes in soil.— U. S. Dept Agric. Bur. Soils Bull, 1914, 108
Schulze F Anleitung zur Untersuchung der Ackererde auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandteile.— J prakt. Chem., 1849, Bd. 46, S. 241.
Sedletzky J., Brunowsky B. Der Aufbau der Huminsäure und ihre Beziehung zum Lignin und zu Kohlen.— Kolloid-Z., 1935, Bd. 73, S. 90.
Sestini F. Delle materie ulmiche che si ottengono, dagli zuccheri per l'azione degli acidi — Landwirtsch Vers. Stat, 1881, Bd. 26, S. 285.
Sestini F. Über die Zusammensetzung der Ulminverbindungen. Landwirtsch. Vers. Stat, 1882, Bd. 27, S. 163
Sestini F. Der die Humussäure in Erdreich und Torfe begleitende Stickstoffgehalt.— Landwirtsch. Vers Stat, 1898, Bd. 51, S. 153.

Shorey E. The isolation of creatinine from soils.— J. Amer. Chem. Soc, 1912, v. 34, p 99.
Shorey E Nucleic acids in soils.— Science, 1912, v. 35, p. 390.
Shorey E Some organic soil constituents.— U. S Dept Agric. Bur. Soils Bull, 1913, 88.
Shorey E Non-humus constituents of the humus extract — Proc 1 Internat Congr. Soil Sci., 1928, v 3, p. 264
Shorey E. Report on the determination of organic matter from the laboratories of soil fertility investigation, Trans 2nd Comm Internat Soc Soil Sci Budapest, v B: 87—92, 1929.
Shorey E., Lathrop E Pentosans in soils — J. Amer Chem Soc., 1910, v 32, p. 1680.
Shorey E., Lathrop E Methoxyl in soil organic matter — J. Amer Chem. Soc., 1911, v 33, p. 75
Shorey E., Martin J The presence of uronic acids in soils.— J. Amer Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 4907.
Shorey E., Sullivan M, Skinner J A beneficial organic constituent Creatinine — U. S Dept Agric Bur. Soils Bull, 1911, 83.
Shorey E., Walters E A nitrogenous soil constituent: tetracarbonimid — J. Agric. Res., 1914, v 3, p 175
Shutt F Some characteristics of the Western Prairie soils of Canada — J. Agric. Sci., 1910. v 3, p. 335
Schwalbe C., Ekenstam A. Cellulosechem., 1927, Bd 8, S. 13—15
Simon E Die Humuskörper in ihrer Beziehung zur Pflanzenernährung — Landwirtsch. Ver Stat., 1875, Bd 18. S 452
Simon K. Über die unterschiedlichen Eigenarten extrahierbarer Humussubstanzen — Z Pflanzenernähr, Düng. und Bodenkunde, 1934, Bd. 34, S. 144; 1935, Bd 40, S. 178
Skinner J Field test with a toxic soil constituent: vanillin — U S. Dept Agric. Bur. Soils Bull, 1915, 164
Smith F, Brown P The decomposition of lignin and other organic constituents by certain soil fungi — J. Amer. Soc Agron., 1935, v. 27, N 2.
Smolik L. To the question of the replacement capacity of the organic part of the absorbing soil complex.— Věst. Ceskosl. Akad zemed., 1933, 9, 526—531.
Snyder H. Composition of humus — J. Amer. Chem. Soc, 1897, v 19, p. 738
Snyder H. Effects of the rotation of crops upon the humus content and the fertility of soils — Minneapolis Agr. Exptl. Sta. Bull., 1898, 53
Sostegni L. Einige Untersuchungen über die aus Torf gewonnenen Humuskörper.— Landwirtsch. Vers. Stat., 1886, Bd. 32, S 9—14
Spithost Jr. C. Die Bestimmung der gesamten organischen Substanz des Bodens.— Verhandl. 2 Kommiss. und Alkali — Subkommiss. Internat. bodenkundl. Ges. Kjöbenhavn, 1933, Bd A, Teil A, 1933, S. 113—119.
Sprengel C Über Pflanzenhumus, Humussäure und humussaure Salze.— Kastner's Arch. Ges Naturlehre, 1826. Bd. 8, S. 145.
Sprengel C. Chemie für Landwirte, Forstmänner und Cameralisten. Göttingen, 1831.
Sprengel C Die Bodenkunde oder die Lehre vom Boden. Leipzig, 1837.
Springer U Die Bestimmung der organischen, insbesondere der humifizierten Substanz in Boden.— Z Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1928, Bd 11, S 313
Springer U. Neuere Methoden zur Untersuchung der organischen Substanz im Boden und ihre Anwendung auf Bodentypen und Humusformen — Z Pflanzenernähr, Düng. und Bodenkunde, 1931, Bd 22, S. 135
Springer U Die organischen Stoffe, besonders die echten Humusstoffe und ihre Zustandformen im Boden.— Bodenkundl. Forschungen, 1932, Bd. 3, N 2, S. 39.
Springer U. Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung der Humusstoffe — Z Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1934, Bd. 34, S. 1—13.
Springer U. Ist der Begriff «Huminsäure» heute noch berechtigt? — Z Pflanzenernähr., Düng und Bodenkunde, 1934, Bd. 35, S. 334; 1935. Bd. 37. S. 202
Springer U. Zur Kenntnis der Bindungsformen der Humusstoffe, besonders in Waldboden.— Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1936a, Bd 45, S. 327.
Springer U. Wie äussert sich der Einfluss der Düngung auf die organische Substanz des Bodens und wie lässt er sich nachweisen — Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 19366, Bd. 42, S. 303.
Stadnikoff G, Korschew P Zur Kenntnis der Huminsäuren.— Kolloid.-Z., 1929, Bd 47, S. 136.
Stadnikoff G., Mehl S. Colorimetrische Methode zur Bestimmung des Huminifikationsgrades des Torfes.— Brennstoff-Chemie, 1925, Bd. 6, S. 317.
Stadnikoff G., Wächner R Über die Natur der Kohlenbitumina.— Brennstoff-Chemie, 1931, Bd. 12. S 23
Stadnikoff G., Ssyskoff K., Uschakowa A. Über Huminsäuren — Kolloid-Z., 1935, Bd 71, S. 206.
Stanec V., Nemec T Über die neue mikroanalytische Methode zur Elementaranalyse zur Bestimmung von Halogenen und Stickstoff und zur Identifizierung organischer Substanzen.— Z. analyt. Chem., 1933, Bd. 95, S. 244.

Starkey R. Some observations on the decomposition of organic matter in soils.— Soil Sci , 1924, v. 17, p. 293.
Stoklasa J. Biochemischer Kreislauf des Phosphat-Ions im Boden — Cbl. Bakteriol., II Abt , 1911, Bd. 29, S. 385.
Stoklasa J. Microbes et fertilité du sol.— Actes IV Conf. Internat. pédologie, Rome, 1924, v. III. Rome, 1926.
Stoklasa J und Ernest A. Über den Ursprung, die Menge und die Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden.— Cbl. Baktoriol., II Abt., 1905, Bd. 14, S 723.
Sturgis M. Determination of the rate of decomposition of organic matter under field conditions — Soil Sci , 1932. v 34, p. 19
Subrahmanyan V., Siddappa G. Carbon dioxide from soil and plant assimilation.— Nature, 1933, N 132, p. 1001.
Süchting H. Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Azidität von Boden.— Z. angew Chem., 1908, Bd. 21, S 151
Süchting H Kritische Studien über die Humussäuren — Landwirtsch. Vers. Stat., 1909, Bd. 70, S 13.
Süchting H Der Abbau der organischen Stickstoffverbindungen des Waldhumus durch biologische Vorgänge — Forstwiss Cbl., 1925, Bd. 47, S 108, 174, 264
Suzuki S. Studies on humus formation — Bull. Coll. Agr. Tokyo, 1906—1908, N 7, p. 95, 419, 513.
Swanson C. The loss of nitrogen and organic matter in cultivated Kansas soils and the effect of this loss on the crop-producing power of the soil.— J. Industr. and Engng Chem , 1915, v 7, p 529.
Tacke B Über die Bestimmung der freien Humussäuren im Moorboden — Chem. Ztg., 1897, Bd. 21, S. 174.
Tacke B. Torf als Dünger und Bodenverbesserungsmittel — Z Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1933, Bd 12, S. 1—12.
Tacke B, Süchting H. Ueber Humussäuren.— Landwirtsch. Jahrb., 1911, Bd. 41, S. 717.
Tacke B, Densch A., Arnd Th Ueber Humussäuren Erwiderung auf die Ausführungen Gully's, usw — Landwirtsch. Jahrb., 1913, Bd. 45, S 195
Tamm O Bodenstudien in der nordschwedischen Nadelwaldregion — Medd Statens skogsfors., 1920, Bd. 17, S. 49—300.
Tamm O Studien über Bodentypen und ihre Beziehungen zu den hydrologischen Verhältnissen in nordschwedischen Waldterrains.— Medd. Statens skogsförs, 1931, Bd. 26, S 163—408.
Ter Meulen H, Heslinga J. Nieuwe methoden voor elementairanalyse. Delft, 1930.
Thaer A. Grundsätze der Chemie für Landwirte. Berlin, 1808.
Thaer A. Grundsatze der rationellen Landwirtschaft. Berlin, 1809—1812.
Thaer W. Kolloidchemische Studien am Humus aus gekalktem und ungekalktem Boden.— J Landwirtsch., 1912, Bd. 60, S. 1—18.
Thénard P Note sur une transformation de l'acide fumique par l'oxygénation — C. r Acad. sci., 1859, v. 48, p. 722.
Thénard P. Considerations sur la formation de l'acide nitrique dans le sol — C. r Acad. sci., 1859, v 49, p. 289
Thiessen G., Engelder C. J. Isolation of the humic acids.— J. Industr and Engng Chem., 1930, v. 22, N 10, p. 1131—1133.
Thom Ch Micropopulation correlated to decomposition processes.— Trans. 3-d Internat Congr. Soil Sci , 1935, v. 1, p 160—163.
Thom C., Phelips M Lignin-like complexes in fungi.— J. Washington Acad. Sci., 1932, v. 22, p. 237.
Thomson T. A system of chemistry. Edinburgh, 1807.
Thomson T On ulmin.— Ann Philos , 1913, v. 1, p. 23—26; v. 2, p. 11—13.
Titow N Über die Bitumina des Sphagnumtorfes — Brennstoff-Chemie, 1932, Bd. 13, S. 266
Tiurin I. A new modification of the volumetric method of determining soil organic matter by means of chromic acid Studies Genesis and Cartography Soils, Dokuchaiev Soil Inst. Acad. Sci. U S. S R., 1935a, 139.
Tiurin I. A method for the simultaneous determination of organic carbon and the «oxidation value» of soil organic matter.— Trans 3-d Internat Congr. Soil. Sci., 19356, v. 1, p. 111
Tovborg-Jensen S. Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes des Bodens durch Verbrennung in komprimierten Sauerstoff.— Wiss. Arch. Landwirtsch., 1931, Bd. 6, S 299.
Tropsch H. Unsere heutige Kenntnisse über den Humusanteil und die Bitumine der Kohlen.— Brennstoff-Chemie, 1927, Bd. 8, S 369.
Tschapek M. Zur physikalisch-chemischen Erscheinung des Benetzungswiderstandes von Torf gegen Wasser.— Kolloid-Z., 1934, Bd. 66, S. 91.
Turner P An analysis of factors contributing to the determitation of saturation capacity in some tropical soil types.— J. Agric Sci , 1932, v. 22, p. 72.

Udulft H. Geologisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten von $Fe(OH)_3$ — Sol, MnO_2 — Sol und Humussol gegen Karbonat, Bikarbonat und Ton.— Kolloid-Z, 1924, B. 34, S. 233
Van Suchtelen F. Über die Messung der Lebenstätigkeit der aerobiotischen Bakterien im Boden durch die Kohlensaurenproduktion.— Cbl Bakteriol., II Abt., 1910, Bd. 28, S. 45.
Van Suchtelen F. Energetics and microbiology of the soil.— Arch. Pflanzenb. Wiss. Arch. Landw., 1913, Bd. 7, S. 519.
Varga L. Die Protozoen des Waldbodens Untersuchung. Mikrobiol. Waldbodens, 1933, v. Feher, p 179.
Vater H Beiträge zur Kenntnis der Humusauflage von Fichte und Kiefer.— Mitt. forstl Versuchsanst. Tharandt, 1928, Bd. 3, S. 129.
Vauquelin C. Sur une maladie des arbres qui attaque specialement d'orme et qui est analogue a un ulcere.— Ann. Chim., 1797, v. 21, p. 39.
Vernander N, Sokolovski A Study of humus, chernozem humus as a polydisperse system.— Proc. 1 Internat. Congr. Soil Sci., 1928, v. 3, p. 367.
Virtanen A., Hausen S. Utilization of organic compounds by plants Suom. Kem., 1934, b. 7, s. 97.
Waksman S. Influence of microorganisms upon the carbon-ratio in the soil.— J. Agric Sci, 1924, v. 14, p. 555
Waksman S. The origin and nature of the soil organic matter or soil «humus».— Soil Sci., 1926, v. 22, p. 123, 221, 323.
Waksman S. Die Natur des organischen Erdboden-Bestandteils und die Rolle von Mikroorganismen in seiner Bildung und Zersetzung.— Naturwissenschaften, 1927, Bd. 15, S 689.
Waksman S Cellulose als eine Quelle des «Humus» im Erdboden.— Cellulosechemie, 1927, Bd 8, S. 97.
Waksman S. Chemical nature of soil organic matter, methods of analysis, and the role of microorganisms in its formation and decomposition.— Trans 2 Comm. Internat. Soc Soil Sci Budapest, 1929, p. 172; Copenhagen Conf., 1933, p. 119.
Waksman S Chemical and microbiological principles underlying the decomposition of green manures in the soil.— J. Amer Soc. Agron., 1929, v 21, p 1—18.
Waksman S. Chemical composition of peat and the role of microorganisms in its formation.— Amer. J. Sci., 1930, v. 19, p. 32.
Waksman S. Chemische und mikrobiologische Vorgänge bei der Zersetzung pflanzlicher Rückstände im Boden — Z. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenkunde, 1931, Bd. 19, S. 1—31.
Waksman S. Principles of soil microbiology. 2nd ed. Baltimore, Williams a Wilkins Co., 1932.
Waksman S. The role of microorganisms in the liberation and immobilization of nitrogen in the soil — Proc. World's Grain Exhibition and Conference, Canada, 1933, 2, 370.
Waksman S. Der Platz der Huminsäure in der Chemie des Humus — Z. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenkunde, A, 1935, Bd. 37, S. 52
Waksman S. Humus, origin, chemical composition and importance in nature. 1 ed. 1936, USA.
Waksman S, Allen M. Comparative rate of decomposition of composted manure and spent mushroom soil — Soil Sci., 1932, v. 34, p. 189.
Waksman S., Diehm R. Chemical and microbiological principles underlying the transformation of organic matter in stable manure in the soil — J Amer. Soc. Agron., 1929, v. 21, p 795.
Waksman S., Diehm R On the decomposition of hemicelluloses by microorganisms — Soil Sci., 1931, v. 32, p. 73.
Waksman S., Gerretsen F. Influence of temperature and moisture upon the nature and extent of decomposition of plant residues by microorganisms — Ecology, 1931, v 12, p. 33.
Waksman S., Heukelekian O. Cellulose decomposition by various groups of soil microorganisms.— Actes IV Conf. Internat. Pédologie, Rome, 1924, v 3, p. 216.
Waksman S., Hutchings I. The function of cellulose and lignin in the preservation of nitrogen in soils and in composts.— Soil Sci, 1935, v. 40, p. 487; 3 Internat. Soil Sci. Congr Oxford, 1935, v 1, p. 163.
Waksman S., Hutchings I. Chemical nature of organic matter in different soil types.— Soil Sci, 19356, v. 40, p. 347.
Waksman S., Jyer K. Synthesis of a humus-nucleus, an important constituent of humus in soils, peats, and composts.— Soil Sci., 1932, v. 34, p. 43; 1933, v. 36, p. 57.
Waksman S, Lomanitz S. Contribution to the chemistry of decomposition of proteins and amino acids by various groups of microorganisms.— J. Agric Res., 1925, v 30, p. 263.
Waksman S, Nissen W. On the nutrition of the cultivated mushroom, agaricus campestris, and the chemical changes brought about by this organism in the manure compost.— Amer. J. Bot., 1932, v. 19, p. 514.

Waksman S., Purvis E The influence of moisture upon the rapidity of decomposition of lowmoor peat.— Soil Sci., 1932, v. 34, p. 323.
Waksman S., Reuszer H Ueber die chemische Natur und den Ursprung des Humus in Erdboden.— Cellulosechemie, 1930, Bd. 11, S. 209.
Waksman S., Reuszer H. On the origin of the uronic acids in the humus of soil, peat and composts — Soil Sci., 1932, v. 33, p. 135.
Waksman S., Smith H. Transformation of the methoxyl group in lignin, in the process of decomposition of organic residues by microorganisms.— J. Amer. Chem. Soc, 1934, v 56, p. 1225.
Waksman S., Starkey R Microbiological analysis of soil as an index of soil fertility. VII Carbon dioxide evolution — Soil Sci., 1924, v. 17, p 141.
Waksman S, Stevens K. Contribution to the chemical composition of peat. I. Chemical nature of organic complexes in peat and methods of analysis.— Soil Sci., 1928, v. 26, p 113, 239; 1929, v. 27, p. 271, 389.
Waksman S., Stevens K. A critical study of the methods for determining the nature and abundance of soil organic matter.— Soil Sci., 1930, v. 30, p 97.
Waksman S., Tenney F. On the origin and nature of the soil organic matter or soil «humus».— Soil Sci., 1926, v. 22, p. 395.
Waksman S, Tenney F. Composition of natural organic materials and their decomposition in the soil.— Soil Sci., 1927, v. 24, p. 275, 317; 1928, v. 26, p. 155; 1929, v. 28, p. 55; 1930, v 30, p. 143.
Waksman S, Tenney F., Stevens K. The role of microorganisms in the transformation of organic matter in forest soils.— Ecology, 1928, v. 9, p 126.
Walkley A. An examination of methods for determining organic carbon and nitrogen in soils — J. Agric. Sci., 1935, v. 25, p. 598.
Walkley A., Black I. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method.— Soil Sci, 1934, v. 37, p. 29.
Wallerius J. Agricultural fundamenta chemica spez. De Humo, Diss. Upsala, 1761.
Walters E. The presence of proteoses and peptones in soils — J Industr. and Engng Chem, 1915, v 7, p. 860.
Walters E. The isolation of p-hydroxybenzoic acid from soil.— J. Amer. Chem. Soc., 1917, v. 39, p. 1778.
Walters E., Wise L. α-crotonic acid, a soil constituent.— J. Agric Res., 1916, v 6, p. 1043
Walters E., Wise L. The identity of cyanuric acid with so called «tetracarbonimid» — J. Agric Res., 1917, v. 10, p. 85.
Waring ton R, Peake W. On the determination of carbon in soils.— J, Chem. Soc., 1880, v. 37, p. 617.
Wehmer C. Zum Abbau der Holzsubstanz durch Pilze — Ber Dtsch. chem. Ges, 1915, Bd. 48, S. 130
Wehmer C. Versuche über Umwandlung von Lignin, Zellulose und Holzsubstanz in Huminstoffe durch Pilze.— Brennstoff-Chemie, 1925, Bd. 6, S. 101.
White J., Holben F. Residual effects of forty years continual manurial treatments. I. Effect of lime on decomposition of soil organic matter.— Soil Sci., 1924, v. 18, p. 313.
White J, Holben F. Perfection of chromic acid method for determing organic carbon — J. Industr. and Engng Chem., 1925, v. 17, p. 83.
White J., Holben F., Jeffries C. Influence of soil acidity upon the decomposition of organic matter in soils. Soil Sci., 1934, v. 37, p. 1.
Wiley H. Ueber den Einfluss des Humus auf den Stickstoffgehalt des Hafers.— Landwirtsch. Vers. Stat , 1897, Bd. 49, S. 193.
Wiley H. Principles and practice of agricultural analysis, 1906, v. 1.
Wilson D., Staker E Complex ions in relation to the electrodialysis of peat.— Trans. 3-nd Internat. Congr. Soil Sci , 1935, v. 1, p. 426.
Winogradzky S Etudes sur la microbiologie du sol IV. Sur la degradation de la cellulose dans le sol — Ann. Inst. Pasteur, 1929, v. 43, p. 549.
Wolfe H. The auxinome question.— Bot. Gaz , 1926, v. 81, p. 228.
Wolff E. Beobachtungen über das chemische Verhalten des Stallmists bei länger Aufbewahrung.— Landwirtsch. Vers. Stat., 1859, Bd. 1, S. 123.
Wolff E. Entwurf zur Bodenanalyse. Z. analyt. Chem., 1864, Bd. 3, S. 85—115; Landwirtsch Vers. Stat., 1864, Bd. 6, S. 141.
Wollny E Untersuchungen über die Zersetzung der organischen Substanzen.— J. Landwirtsch., 1886, Bd. 34, S. 261.
Wollny E. Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildung mit Rücksicht auf die Bodenkultur. Heidelberg. 1897.
Wollny E. Untersuchungen über die Beeinflüssung der physikalischen Eigenschaften des Moorbodens durch Mischung und Bedeckung mit Sand.— Wollny's Forsch. Agrikulturphys., 1894, Bd 17, S. 229; 1897—1898, Bd. 20, S. 187.
Zeile K Zur Kenntnis der Huminsauren.— Kolloid — Z., 1935, Bd. 72, S. 211.
Zolzinski J A new genetic physico-chemical theory of the formation of humus, peat and coal — Proc 1-st Internat. Congr. Soil Sci., 1928, v. 3, p. 335.
Zolzinski J. Nouvelle théorie genétique physico-chimique de la formation du humus de la tourbe et de la houille.— Wiss. Arch. Landwirtsch., A, 1930, Bd. 4, S. 196.

О БИОЛОГИЧЕСКОМ НАКОПЛЕНИИ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В ПОЧВАХ[1]

(Лаборатория почвоведения Ленинградской лесотехнической академии)

Несколько лет назад, изучая подзоловидные почвы западин среди черноземов лесостепи в пределах Татарской и Чувашской республик, я натолкнулся на ряд фактов, приведших меня к мысли, что накопление свободной «аморфной» кремнекислоты в так называемых солодях может быть обязано биологическим факторам, в частности диатомовым водорослям (Тюрин, 1929, 1935). Впоследствии это предположение подтвердилось при просмотре нескольких образцов солодей Западной Сибири из коллекции Е. Н. Ивановой, а также полученного мною от А. А. Завалишина образца «глубокоосолоделой» почвы из района оз. Севан. Все эти образцы, особенно последний, содержали большие количества диатомовых.

Однако ряд обстоятельств, отвлекших мое внимание на другие работы, не дал мне возможности заняться более обстоятельно изучением этого вопроса и только в последнее время мне удалось, при участии Е. И. Тюриной, произвести необходимые дополнительные исследования, которые вместе с прежними материалами подтвердили предположение о биологическом накоплении кремнекислоты в солодях и, кроме того, выяснили, что наряду с диатомовыми еще более важным фактором этого накопления являются высшие растения.

I

В настоящее время можно считать установленным, что кремнекислота силикатов и алюмосиликатов, освобождаясь при их выветривании, подвергается постепенному выносу из верхних горизонтов коры выветривания. Этот вынос, совершающийся, по-видимому, главным образом в форме высокодисперсного золя, значительно превосходит одновременно идущий гораздо более слабый вынос полуторноокисей как по абсолютной, так и по относительной величине, если принять во внимание содержание кремния, алюминия и железа в земной коре (Полынов, 1934). Поэтому выделение свободного гидрогеля кремнезема (не связанного с гидроокисями алюминия и железа) в верхних горизонтах коры выветривания и в подавляющем большинстве почв, как правило, отсутствует; на ранних и промежуточных стадиях выветривания кремнекислота связывается в форме вторичных алюмосиликатов (сиаллиты Гаррасовица) с довольно широким соотношением $SiO_2 : R_2O_3$; в дальнейшем это соотношение, вследствие вымывания кремнекислоты, постепенно суживается и на конечных стадиях выветривания, представленных в природе латеритами, отношение $SiO_2 : R_2O_3$ может быть уже меньше единицы.

Единственным, пока хорошо известным, исключением из этого общего процесса является накопление аморфного кремнезема в так называемых солодях, установленное покойным акад. К. К. Гедройцем (1926). Причина этого накопления, по мнению Гедройца — происхождение солодей из со-

[1] Проблемы сов. почвоведения, 1937, сб. 4.

лонцов, алюмосиликатная часть поглощающего (коллоидального) комплекса которых, будучи насыщена натрием, легко распыляется и разрушается при действии воды, причем образующиеся золи кремнекислоты и гидрата окиси алюминия ведут себя при этих условиях совершенно другим образом, чем сказано выше, а именно: золь кремнекислоты переходит в гель, а золь гидрата окиси алюминия удаляется из горизонта осолодения.

Только что изложенный взгляд К. К. Гедройца был основан главным образом на аналитических данных по определению аморфной кремнекислоты в солодях из районов распространения солонцово-солончаковых комплексов, а также на работе Т. Г. Попова, который высказал аналогичный взгляд на происхождение солодей, основываясь на морфологическом изучении солодей и солонцов (1914). Что же касается экспериментальных исследований К. К. Гедройца по этому вопросу, то они в сущности ограничиваются только доказательством повышенной дисперсности алюмосиликатной части почв, насыщенных натрием. Относительно предположения о наличии при деградации солонцов (или осолодении) условий, вызывающих переход золя кремнекислоты в гель и одновременно дающих возможность вымываться золю гидрата окиси алюминия (и железа), Гедройц ограничился только указанием на исследование Фрейндлиха и Кона (Freundlich and Cohn), подтвердивших замеченное Флеммингом (Flemming) явление повышения чувствительности золя кремнекислоты к электролитам при наличии незначительных количеств щелочи (1927). Но, по данным Фрейндлиха и Кона, максимальное понижение электролитического порога (в 4 раза по сравнению с нейтральной реакцией) наблюдается при такой концентрации щелочи (0,027 н. КОН), которая едва ли вообще возможна в солонцах; при снижении концентрации щелочи до 0,0045 н. понижение электролитического порога коагуляции кремнекислоты уже очень незначительно — 3800 *мэкв* NaCl вместо 4000; но даже и эта концентрация щелочи, соответствующая pH свыше 11,0, может встретиться разве только в самых злостных солонцах. В типичных же солонцах заметного накопления аморфной кремнекислоты, по данным анализов К. К. Гедройца и Е. И. Ивановой (1930), не наблюдается. Таким образом, причина своеобразного поведения кремнекислоты в солодях не была раскрыта, что, по-видимому, признавал и сам Гедройц, говоря, что «мои соображения по этому вопросу чисто теоретического характера и прочного фундамента еще не имеют» (1926, стр. 25).

Тем не менее взгляд Гедройца на происхождение солодей из солонцов (а этих последних из солончаков), подкрепленный большим аналитическим материалом по определению аморфной кремнекислоты в солодях из районов распространения солонцово-солончаковых комплексов, где предположение о происхождении солодей из солонцов напрашивалось на основании морфологических наблюдений, получил, как известно, очень широкое признание. А наличие аморфной кремнекислоты, определяемой по методу Гедройца, стало руководящим признаком для решения вопроса о бывшем засолении почв.

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОЙ АМОРФНОЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В ПОЧВАХ

Для установления наличия свободной аморфной кремнекислоты в почвах Гедройцем был предложен метод, заключающийся в обработке почвы 5% КОН в течение 30 мин. на сильно кипящей водяной бане (1926, стр. 92). Этот метод был первоначально разработан им для определения «цеолитной» кремнекислоты в остатках после солянокислой вытяжки, в замену более длительного содового метода, заключающегося в обработке 10% раствором соды при 10-часовом нагревании (1916, 1932).

Таким образом, применение метода 5% KOH для определения свободной аморфной кремнекислоты в почвах основывалось на допущении, что эта кремнекислота обладает теми же свойствами, что и кремнекислота, выделяющаяся при разложении силикатов соляной кислотой.

Но для определения кремнекислоты в остатке от солянокислой вытяжки может быть с успехом применена менее энергичная обработка 5% KOH по методу Van-Bemmelen, т. е. при нагревании в течение 5 мин. при температуре 50—60°. По данным Ван-Беммелена (Van-Bemmelen), такой обработки вполне достаточно для полного растворения совершенно высушенного и даже прокаленного гидрогеля кремнекислоты; возможность же ошибки от растворения кварца и других минералов при этом методе должна быть значительно меньше. В последнее время метод Ван-Беммелена был испытан Зигмондом и Хиссингом (de Sigmond, Hissing) и принят II комиссией Международного общества почвоведов для определения кремнекислоты при солянокислой вытяжке (см. de Sigmond, 1926).

Сделанные мною по методам Гедройца и Ван-Беммелена определения аморфной кремнекислоты из растворимого стекла и в остатках почв от солянокислой вытяжки показали, что оба метода дают, как правило, одинаковые результаты. Например, опыты с кремнекислотой, выделенной из растворимого стекла (обработкой соляной кислотой с последующим просушиванием при 120° в течение 1 часа), показали, что искусственно полученная аморфная кремнекислота даже после длительного просушивания и слабого прокаливания полностью извлекается обоими методами и только сильное продолжительное прокаливание переводит часть кремнекислоты в нерастворимое состояние, причем и в этом случае оба метода — Гедройца и Ван-Беммелена — дают практически одинаковые результаты (табл. 1).

Таблица 1

Опыты с аморфной SiO_2

Характеристика опыта	Метод Гедройца	Метод Ван-Беммелена	Примечания
	% к воздушно-сухому образцу		
Просушивание при 120° в течение 1 часа	82,15	81,93	Полное растворение при обоих методах раньше 5 мин.
Просушивание при 120° в течение 6 час. и прокаливание на сетке (1 час)	82,62	82,12	То же
Просушивание при 120° в течение 7 час	82,56	82,28	»
Прокаливание на паяльной лампе до постоянного веса	73,09	72,30	Остался небольшой остаток при определении по обоим методам
Действительное содержание SiO_2 (по потере от прокаливания воздушно-сухого образца)	82,43		

Для сравнения названных методов в применении к остаткам от солянокислых вытяжек мною были взяты образцы различных горизонтов серой слабооподзоленной (или «осолоненной») почвы западины среди чернозема Спасской опытной станции (Татарская республика). Результаты определений приведены в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что для нижних иллювиальных горизонтов, с более значительным содержанием цеолитной кремнекислоты, оба метода дают совершенно одинаковые результаты. Для верхних же горизонтов по

Таблица 2

Опыты с остатками почвы от солянокислой вытяжки, % к почве, высушенной при 105°

Горизонт и глубина, см	Метод Гедройца		Метод Ван-Беммелена	
	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
A_1 0—10	13,08	0,98	10,18	0,77
A_2 25—43	10,18	0,82	9,29	0,60
B_1 65—80	13,68	0,48	13,26	0,07
B_2 112—125	14,83	0,66	14,38	0,08
В пересчете на свободную кремнекислоту (за вычетом $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)				
A_1 0—10	11,93	—	9,28	—
A_2 25—43	9,22	—	8,59	—
B_1 65—80	13,12	—	13,16	—
B_2 112—125	14,06	—	14,29	—

методу Гедройца получились более высокие результаты, особенно для поверхностного слоя A_1 (от 0 до 10 *см*), где разница определений в пересчете на «свободную» кремнекислоту (не связанную с алюминием) достигает 2,65%.

Этот результат повторился и при определении свободной аморфной кремнекислоты в первоначальном образце того же горизонта. Именно, получились следующие данные (в %):

	SiO_2	Al_2O_3	Свободная SiO_2 (за вычетом $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$)
По методу Гедройца	3,54	0,62	2,81
По методу Ван-Беммелена	0,28	0,18	0,07
Разница			2,74% SiO_2

Полученная разница между методом Гедройца и Ван-Беммелена оказалась почти одинаковой с разницей, обнаруженной при определении цеолитной кремнекислоты после солянокислой вытяжки.

На основании этих данных естественно напрашивался вывод, что в верхнем горизонте исследованной почвы степной западины имеется какая-то особая форма кремнекислоты, которая не извлекается по методу Ван-Беммелена, но переходит в раствор при более энергичном воздействии едкого калия по методу Гедройца.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В ПОЧВАХ

Ряд определений кремнекислоты обоими методами в других почвах, которые можно было отнести к осолоделым на основании наличия свободной «аморфной» кремнекислоты, по методу Гедройца, убедил меня в том, что случай с верхним горизонтом почвы западины Спасского опытного поля не представляет исключения; наоборот, все исследованные мною почвы обнаружили ничтожное содержание или даже отсутствие кремнекислоты по методу Ван-Беммелена при более или менее значительном количестве ее по методу Гедройца. Результаты этих определений приведены в табл. 3 *.

* Несколько особое положение занимает образец «луговой почвы на глубоко осолоделой породе» (по Завалишину) из района оз. Севан, с глубины 70—75 *см*. В этом образце метод Гедройца обнаружил огромное содержание растворимой в КОН кремнекислоты (49,74%). Здесь и по методу Ван-Беммелена оказалось 3,26% свободной аморфной кремнекислоты. Этот образец, по заключению В. С. Порецкого, представляет собой типичный диатомит.

Таблица 3

Содержание в почве SiO_2 и Al_2O_3, извлекаемых щелочью, % к почве (Анализы Е. И. Тюриной)

Почва и район	Горизонт и глубина, см	Метод Гедройца			Метод Ван-Беммелена		
		SiO_2	Al_2O_3	свободная SiO_2	SiO_2	Al_2O_3	свободная SiO_2
Солодь. Обский район Уральской области	A_1 4—7	10,23	0,48	9,67	0,24	0,53	—
	A_2 7—17	3,52	0,24	3,24	0,16	0,12	0,02
	A_3 17—23	1,51	0,35	1,10	0,17	0,07	0,09
Глубокостолбчатый, сильно осоложенный солонец. Обский район Уральской области	A_1 0—7	8,69	0,25	8,40	0,31	0,15	0,13
	A_2 7—14	2,54	0,15	2,36	0,14	0,01	0,13
Осолоделый солонец Западная Сибирь	A_1 4—14	6,54	0,67	5,75	0,48	0,39	0,02
	A_2 14—19	1,94	0,20	1,71	0,23	0,12	0,09
Подзоловидная «солодь» Чувашская республика	A_1 1—7	3,99	0,22	3,73	0,17	0,20	—
	A_2 10—20	3,88	0,38	3,43	0,22	0,14	0,06
Светло-серая подзолистая Юго-восточная часть Чувашской республики	A_1 2—10	1—07	0,33	0,68	0,17	0,21	—
Подзолистые западины среди чернозема Спасская опытная станция Татарской республики	A_2 19—27	3,45	0,59	2,77	0,49	0,48	—
Сильно деградированный тучный чернозем плато. Юго-восточная часть Чувашской республики	A_1 0—10	3,85	0,65	3,08	0,21	0,27	—
Луговая почва на «глубоко осолоделой породе». Южный берег оз. Севан (образец А. А. Завалишина)	A_2 70—75	51,35	1,37	49,74	3,69	0,37	3,26

Несколько слов о методике определений. При применении метода Гедройца к определению аморфной кремнекислоты в верхних горизонтах почв, обычно богатых гумусом, получаются очень темноокрашенные и трудно фильтрующиеся вытяжки, вследствие чего работа сильно затягивается и не исключена возможность пептизации тонких минеральных частиц, проходящих через фильтр и влияющих на точность определения.

Применение же предварительного слабого прокаливания для удаления гумуса, рекомендуемого Гедройцем при определении «цеолитной» кремнекислоты в остатках от солянокислых вытяжек, здесь рискованно ввиду возможного изменения растворимости каолинита и других минералов.

После ряда опытов я остановился на предварительном окислении гумуса 6% перекисью водорода при нагревании на водяной бане. Перекись водорода окисляет большую часть гумуса, и щелочные вытяжки после такой обработки получаются светлоокрашенными и легко фильтрующимися. Операция окисления производится со взятой навеской (5 *г*) в стакане; после окисления жидкость выпаривается на водяной бане, затем в стакан прибавляется 100 *см*^{3} 5% КОН для извлечения кремнекислоты по методу Гедройца или Ван-Беммелена.

Полученные данные (табл. 3) обнаруживают, как уже сказано выше, резкую разницу между методами Гедройца и Ван-Беммелена и, таким образом, совершенно расходятся с результатами определений аморфной кремнекислоты, выделенной при действии минеральных кислот на силикаты.

На основе сказанного можно прийти к выводу: в почвах, в том числе в типичных солодях, аморфная кремнекислота, аналогичная искусственно получаемой при разложении силикатов кислотами, отсутствует. Свободная же кремнекислота, обнаруживаемая в почвах методом Гедройца, очевидно, находится в особой более устойчивой форме к действию щелочи при условиях метода Ван-Беммелена по сравнению с искусственно осажденной кремнекислотой.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В ДРУГИХ ОБЪЕКТАХ

Для выяснения вопроса об этой форме свободной кремнекислоты в почвах, извлекаемой методом Гедройца, мною был проделан ряд опытов по применению метода Гедройца и Ван-Беммелена к кварцу, полевому шпату, опалам и диатомитам.

Опыты с кварцем и полевым шпатом. Для опытов были взяты образцы горного хрусталя и ортоклаза из коллекции Минералогического кабинета Казанского университета. Образцы были тщательно измельчены в агатовой ступке до состояния очень тонкого порошка. Навески от 1 до 2,5 *г*. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Количество SiO_2 и Al_2O_3 в кварце и полевом шпате, извлекаемое щелочью, %

Объект	Метод Гедройца		Метод Ван-Беммелена	
	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
Горный хрусталь	1,72	—	0,63	—
Ортоклаз	2,56	0,67	1,35	0,45

Полученные данные показывают, что при условии тонкого измельчения кварц и полевой шпат обнаруживают небольшую растворимость в 5% КОН как по методу Гедройца, так и по методу Ван-Беммелена. Однако разница между методами здесь значительно меньше, чем при определении кремнекислоты в почвах. Поэтому, принимая во внимание, что содержание тонко раздробленных кварца и полевого шпата в почвах значительно ниже 100%, следует прийти к выводу, что при определении аморфной кремнекислоты растворимость этих минералов существенного значения не имеет, и в частности она не является причиной резкого расхождения результатов по методу Гедройца и Ван-Беммелена.

Опыты с опалами и диатомитами. Опалы и диатомиты (кизельгуры) представляют собой естественные формы выделения аморфного кремнезема в зоне катаморфизма. Опалы — продукты физико-химического происхождения, а диатомиты — биологического, так же как спонголиты и тому подобные органогенные кремнистые породы.

В качестве образцов для сравнения методов Гедройца и Ван-Беммелена мною были взяты два опала из коллекции Минералогического кабинета Лесотехнической академии и три образца диатомитов (частично из того же кабинета, частично же из Геологического кабинета Казанского университета). Все образцы были измельчены в агатовой ступке. Результаты определений приведены в табл. 5. Эти результаты обнаружили очень большую растворимость кремнезема по методу Гедройца и, наоборот, очень незначительную — по методу Ван-Беммелена. Таким образом, мы

должны сделать вывод, что кремнезем опалов и диатомитов ведет себя таким же образом, как и кремнекислота в солодях.

Таблица 5

Определение SiO_2 и Al_2O_3, растворимых в 5% KOH, в опалах и диатомитах, %
(Анализы Е. И. Тюриной)

Название и происхождение образца	Метод Гедройца			Метод Ван-Беммелена		
	SiO_2	Al_2O_3	свободная SiO_2	SiO_2	Al_2O_3	свободная SiO_2
Опал молочный Пьедмонт	94,28	0,54	93,65	4,76	0,24	4,88
То же Неизвестного происхождения	90,63	0,14	90,47	11,25	—	11,25
Диатомит третичный. Ахалцих, Армения, навеска 2 *г*	61,82	0,34	61,42	1,85	0,10	1,73
То же, навеска 1 *г*	67,23	0,52	—	—	—	—
» » 0,5 *г* . . .	72,26	0,36	—	—	—	—
Диатомит палеогеновый Сенгилей	41,86	0,78	40,94	1,08	0,61	0,36
Диатомит четвертичный Luneburger Heide	58,51	1,25	57,04	13,83	0,76	12,94

Отсюда следует, что накопление аморфной кремнекислоты в солодях происходит в форме, аналогичной либо опалам физико-химического происхождения, либо кремнезему диатомитов и других пород органического происхождения. Чтобы решить вопрос, с каким происхождением кремнекислоты в солодях мы имеем дело, мною были применены методы микроскопического исследования.

II

Как уже указано в начале статьи, образцы солодей со значительным содержанием аморфной кремнекислоты по методу Гедройца под микроскопом всегда обнаруживают более или менее значительное количество панцирей диатомовых. Чтобы выяснить вопрос о роли последних в накоплении кремнекислоты, я обратился в Микропалеоботаническую лабораторию ЦНИГРИ к В. С. Порецкому с просьбой произвести анализы на присутствие диатомовых в нескольких образцах солодей Западной Сибири и сильно деградированного чернозема Чувашской республики. Результаты этих анализов, выполненных В. Шешуковой, приводятся в табл. 6. На основании их В. С. Порецкий и В. Шешукова дали следующее заключение.

«Все анализированные образцы содержат более или менее сильно раздробленные створки диатомовых. Исключением является образец № 7 (сильно деградированного чернозема), отличающийся хорошей сохранностью створок. Содержание диатомовых как в качественном, так и в количественном отношении весьма не одинаково. Образцы 1а, 1б, 1в, представляющие собой вертикальный разрез солоди Уральской области, показывают резкое падение с глубиной общего содержания форм:

	Глубина, *см*	Общее число форм
1а	4— 8	23
1б	8—14	14
1в	14—20	2

Наряду с этим падает с глубиной и количественная оценка отдельных форм. Все исследованные образцы почв характеризуются развитием трех

Таблица 6

Результаты анализа на содержание диатомовых *
(Анализ В. Шешуковой)

Вид диатомовых	Экологическая характеристика	Образцы почвы					
		1а	1б	1в	2	3	7
Melosira ambigua (Gr). O. M	Пресноводный	. . .					
Melosira islandica sp helvetica O. M.	То же		. . .			. . .	
Melosira italica (E) Ktz	»		. . .			▬	
Cyclotella conita (E) Ktz	»	. . .					
Fragillaria virescens +var.	»	▬	▬		. . .	▬	. . .
Synedra ulna v. danica (Ktz) Gr	»					. . .	
Eunotia fallax A Cl	»		. . .				
Eunotia fallax v gracillima Krasske	»	. . .					
Eunotia lunaris (E) Gr	»	. . .	. . .			. . .	
Eunotia siberica Cl	»	▬	. . .			. .	
Eunotia valida Hust.	»	. . .			. . .	. .	
Galoneis bacillum (Gr) Mereschn	Пресноводно-солоноватоводный						
Stauroneis sp.	То же					. .	. . .
Navicula cuspidata v. ambigul (E) Cl	»	▬	. . .		. . .	. .	▬
Navicula mutica Ktz	»						
Navicula mutica f. Cahini Hilse	»	. .					
Navicula mutica v nivalis (E) Hust.	»						. . .
Pinnularia acrosphaeria (Bréb)	Пресноводный					. . .	
Pinnularia appendiculata (Ag.) Cl	То же					. . .	
Pinnularia borealis E	»	▬	. . .		▬		▬
Pinnularia v. brevicostata Hust.	»	. . .			. . .	. . .	
Pinnularia brevicostata Cl	»				. . .		
Pinnularia divergentissima Gr Cl	»	. . .					. . .
Pinnularia intermedia Lgrst	»					▬	. . .
Pinnularia isostauron (E) Gr.	»				. . .	▬	
Pinnularia nodosa E	»					. . .	
Pinnularia streptoraphe Cl	»	. . .				. . .	
Pinnularia subcapitata Greg.	»	. .					
Pinnularia viridis (Nitzsch) E	»	. .			. . .	▬	
Pinnularia v intermedia Cl	»					▬	
Pinnularia sp. — sp. (обломки)	»		. . .			▬	
Comphonema acuminatum v Brebissonii (Ktz.) Cl.	»	. . .	. . .				
Comphonema v. coronata (E) W Sm	»				. . .		
Comphonema intricatum v pumila Fr	»	. . .		. . .		. . .	
Comphonema longiceps v montana (Schum.) Cl.	»	. . .				. . .	
Comphonema v. Subelevata Gr	»		. . .				
Epithemia zebra v satonica (Ktz) Gr	Пресноводно-солоноватоводный					. . .	

Таблица 6 (окончание)

Вид диатомовых	Экологическая характеристика	Образцы почвы					
		1а	1б	1в	2	3	7
Rhopalodia gibba v ventricosa (E) Gr	Пресноводно-солоноватоводный					. . .	
Hautzschia amphioxys (E) Gr.	То же	═	═	. . .	═	═	═
Hautzschia f capitata O. M.							
Hautzschia v. major Gr.	»	. . .	. . .		. . .	═	
Nitzschia amphibia Gr . .	Пресноводный	. . .	. . .			. . .	
Nitzschia parvula Lewis	Слабосолоноватоводный	. .			. . .		
Coccolithineae	То же		. . .	. . .			

* Условные обозначения для распространения диатомовых: . . . единично, ——— редко, ═══ нередко, ═══ часто, ═══ очень часто, ═══ массовое развитие.

Обозначения для образцов почв:	Глубина, *см*	Горизонт
1а — солодь. Обский район Уральской области	1—8	A_1
1б — » » » » »	8—15	A_2
1в — » » » » »	14—20	A_2B_1
2 — солонец глубокостолбчатый, сильно осолоделый Обский район Уральской области	0—6	A_1
3 — сильно осолодьлый солонец Западной Сибири	5—14	A_1
7 — сильно деградированный черновем плато на элювии нижнемеловых глин. Чувашская республика	0—10	—

форм, обычных для почвенных группировок. Такими формами являются: Hantschia amphioxys, Pinnularia borealis, Navicula mutica.

Достигающая высшей количественной оценки в двух образцах Fragillaria virescens+var. представлена здесь своеобразной формой, систематическое положение которой, а в связи с этим и экологическая характеристика, остаются неясными. Большая часть диатомовых, найденных в исследованных образцах, типична для пресных водоемов; меньшая часть обитает как в пресных, так и в солоноватых водах. Единственной формой, свойственной преимущественно слабосолоноватым, является Nitzschia parvula, найденная в образцах № 1 и 3 единичными экземплярами.

Наиболее богатым из всех исследованных проб является образец № 3 (28 форм), отличающийся, наряду с общими доминирующими формами, развитием целого ряда видов Pinnularia; представители этого рода, вместе с видами ряда Eunotia, обычны для дистрофных водоемов».

Таким образом, результаты исследования, произведенного специалистами по диатомовым, подтвердили мое предположение о том, что накопление кремнекислоты в солодях, в известной мере, обязано биологическому закреплению ее в виде панцирей диатомовых. Особенно показательно в этом отношении полное соответствие между уменьшением содержания аморфной кремнекислоты и количества диатомовых с глубиной в солоди № 1 (см. табл. 3 и 6), для которой были произведены анализы трех горизонтов, начиная с 4 *см* и кончая 20 *см*. Вместе с тем, произведенный анализ позволяет сделать существенный вывод об условиях образования солодей. Как можно видеть из полученных результатов, преобладающее число диатомовых, встречающихся в массовом количестве, принадлежит к пресноводным формам. Таким образом, предположение о бывшей засоленности этих почв оказывается сомнительным. Этот вывод особенно интересен по-

тому, что исследованные солоди (за исключением чернозема Чувашской республики) расположены среди типичных солонцово-солончаковых комплексов.

Возвращаясь к вопросу о роли диатомовых в накоплении аморфной кремнекислоты в солодях, следует отметить, что полного совпадения результатов определения кремнекислоты (по методу Гедройца) с результатами качественного определения обилия диатомовых в исследованных почвах не оказалось. В этом отношении особенно характерен образец № 2 глубокостолбчатого сильно осолоделого солонца, в котором кремнекислоты больше, чем в образце № 3; по содержанию же диатомовых этот образец оказался значительно беднее последнего: в нем нет ни одной формы, которая бы достигала массового распространения. Такое же несовпадение можно отметить и при сравнении образца № 1 с образцом № 3; последний несколько богаче диатомовыми, тогда как аморфной кремнекислоты в нем почти в два раза меньше, чем в первом. Таким образом, следовало предположить, что диатомовые не являются единственным фактором накопления кремнекислоты[1]. В то же время приуроченность наиболее значительного содержания кремнекислоты к поверхностному слою, наиболее богатому органическим веществом, быстрое убывание ее с глубиной в пределах оподзоленного или «осоложенного» горизонта определенно показывают, что эти факторы имеют также биологический характер. Последующие изыскания подтвердили оба только что высказанных предположения.



Рис. 1. Солодь № 2; фракция 0,01—0,005 *мм* (под микроскопом)

Исследуя под микроскопом образцы отмученных фракций от 0,05 до 0,01 *мм* и от 0,01 до 0,005 *мм* для почв № 1, 2, 3 и 7, мы убедились, что, кроме сравнительно небольшого количества створок диатомовых (особенно в образце № 2), во всех указанных почвах наблюдается изобилие других образований, весьма разнообразной формы и размеров, то в виде палочек с ровными или зазубренными краями, то в виде неправильных бисквитообразных, сердцевидных, округлых или трапециевидных тел, иногда бесцветных, большей же частью желтоватых и изредка темно-бурых (рис. 1—4). Все эти образования сохранялись как после обработки образца хромовой смесью, для полного окисления гумуса, так и после обработки 5% КОН по Ван-Беммелену. В отношении оптических свойств эти образования характеризуются, как и створки диатомовых, низким показателем преломления; не только в канадском бальзаме, но даже в глицерине они обнаруживают отрицательное движение полоски Бекке; следовательно, показатель преломления их ниже 1,465. При скрещенных николях они так

[1] За исключением образца № 8 (см. табл. 3) с глубины 70—75 *см*, который представляет собой типичный диатомит, образовавшийся на дне постоянного водоема.

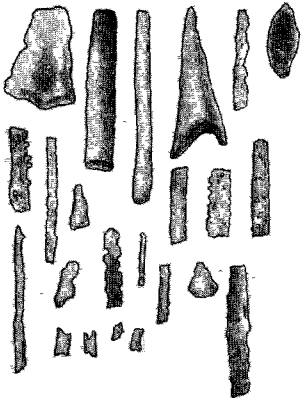
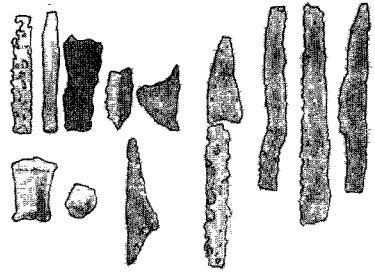


Рис. 2. Кремневые тела растительного происхождения из солоди № 1 (оригинал)



а



б

Рис 3. Кремневые тела растительного происхождения из солоди № 2
а — фракция 0,05—0,01 *мм* (оригинал);
б — фракция 0,01—0,005 *мм* (оригинал)

же, как и створки диатомовых, во всех случаях показывают полное угасание, т. е. являются оптически изотропными. Все перечисленные признаки не оставляют сомнения в том, что эти образования состоят из аморфного кремнезема — опала. После обработки 5% КОН по Гедройцу относительное количество их в поле зрения (по сравнению с зернами кварца и других анизотропных минералов) заметно уменьшается, так же как и количество диатомовых. Однако по сравнению с последними они все же обладают большей устойчивостью к действию щелочи. Створки диатомовых полностью (за единичными исключениями) растворяются при обработке 5% КОН по методу Вревской (1934), т. е. при нагревании на водяной бане в течение 1 часа (следовательно, в 2 раза дольше, чем по методу Гедройца). Для растворения же описанных более массивных и компактных по сравнению с диатомовыми образований необходима повторная обработка по методу Вревской. После этой обработки остаются немногочисленные экземпляры, обнаруживающие сильные признаки растворения по краям (рис. 5).

Так как некоторые из этих образований напоминали по своему виду элементы скелета кремнистых губок, то я обратился к известному специалисту по губкам П. Д. Резвому[1] с просьбой просмотреть препараты и образцы почв и выяснить, содержатся ли в них спикулы губок. В результате этого просмотра П. Д. Резвой сообщил мне, что спикулы губок имеются во всех образцах, но в ничтожных количествах. Так, на препарате № 1 найдена одна спикула, на препарате № 2 — три обломка, на препарате № 3 — шесть обломков и на препарате № 7 — два обломка (рис. 6). Таким образом, по сравнению с огромной массой наблюдаемых кремнеземистых образований (кроме диатомовых) спикулы губок не играют почти никакой роли в накоплении аморфной кремнекислоты в исследованных почвах. Найденные спикулы принадлежат пресноводным губкам из семейства бадяг — Spongillidae.

После заключения П. Д. Резвого мне оставалось обратиться к еще мало изученной роли высших растений в накоплении кремнезема в почвах.

Просматривая старые работы по вопросу о происхождении чернозема, в которых уделялось, между прочим, внимание так называемым фитолитариям, я нашел большое сходство между этими фитолитариями (например, у Романовского) с кремнеземистыми образованиями в исследованных мною почвах[2]. Эйхвальд рассматривал фитолитарии как «главный неразрушимый состав болотных растений». Рупрехт же показал, что «сожженный ковыль (Stipa pennata) дает те же, что и в черноземе, фитолитарии ... с переходными формами к кремневому скелету, причем количество фитолитарий уменьшается с глубиной» (1866).

Таким образом, указания на возможность накопления кремнезема в виде особых по форме образований, за счет перегнивания остатков высших растений, были сделаны еще на заре развития почвоведения. В настоящее время мы можем воспользоваться довольно большим числом фундаментальных работ по анатомии и микрохимии растений, дающих весьма интересные материалы о формах накопления кремнезема в растениях. Особенно ценными для настоящей работы явились обстоятельные монографии об анатомии эпидермиса злаковых (Grob, 1896), о возникновении и форме кремневых клеток в злаковых (Frohmeyer, 1914), а также аналогичные работы по изучению семейства Cyperaceae (Pfeiffer, 1925, 1927, 1929) и ряд других (Molisch, 1918; Wissling, 1930; Netolitzky, 1929).

Эти работы показывают, что окремнение растений, широко распространенное среди большого количества семейств, в частности у злаковых и

[1] При содействии проф. М. Н. Римского-Корсакова, которому, пользуясь случаем, выражаю мою признательность.

[2] «Кремнистые Phytolitaria, в виде тонких и зазубренных по бокам трубочек, иногда окрашенных, и еще струйчатые ромбические тела».

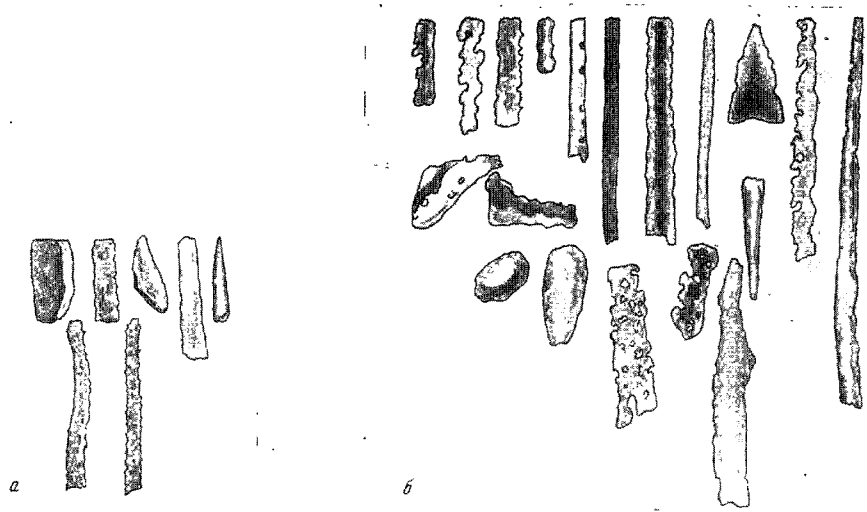


Рис. 4. Кремневые тела растительного происхождения из солоди № 3
а — фракция 0,05—0,01 *мм* (оригинал); *б* — фракция 0,01—0,005 *мм* (оригинал)

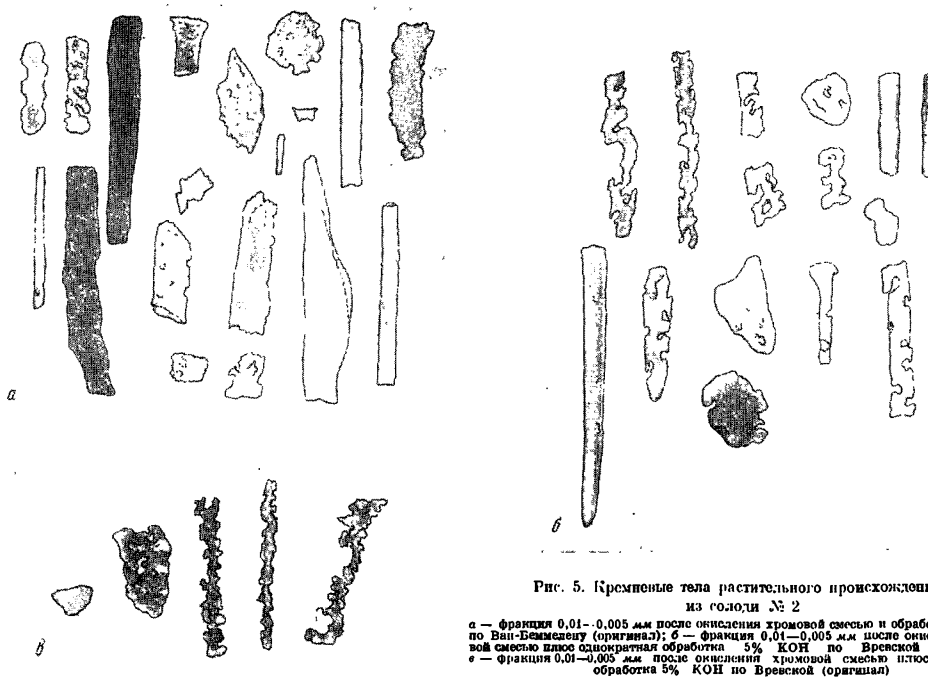


Рис. 5. Кремневые тела растительного происхождения из голоди № 2

а — фракция 0,01—0,005 *мм* после окисления хромовой смесью и обработки 5% КОН по Ван-Беммелену (оригинал); *б* — фракция 0,01—0,005 *мм* после окисления хромовой смесью плюс однократная обработка 5% КОН по Вревской (оригинал); *в* — фракция 0,01—0,005 *мм* после окисления хромовой смесью плюс двукратная обработка 5% КОН по Вревской (оригинал)

осоковых, происходит по преимуществу в виде образования особых кремневых тел, нарастающих от оболочки внутрь клетки. Чаще всего этот процесс происходит в так называемых коротких клетках эпидермиса, в которых образуются округлые, бисквитообразные, сердцевидные и тому подобные кремневые тела. Обычно эти тела небольшие (10—20 μ), но иногда они достигают значительной величины — до 100—120 μ, как, например, у Arundo Donax (Molisch, 1918). Наряду с этим окремнение наблюдается и в длинных надлубяных клетках, в ассимиляционной ткани и в проводящих сосудах (Grob, 1896; Wissling, 1930). Эти образования имеют вытянутую форму и вследствие срастания часто достигают значительной длины. Кремневые тела коротких клеток эпидермиса большей частью прозрачны, стекловидны, тогда как образования второго рода обнаруживают зернистость и темно-бурую окраску.

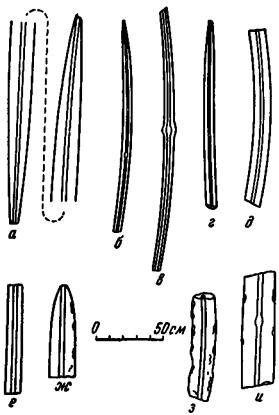


Рис. 6. Спикулы губок

а — почти цельная спикула из почвы № 2; *б*, *в*, *з* — обломки молодых спикул из почвы № 3; *д*, *е* — обломки спикул с цельным краем из почвы № 3; *ж*, *з* — поврежденные обломки спикул из почвы № 2; *и* — поврежденные обломки спикул.
(Зарисовка П. Д. Реввого)

Сравнение описаний и рисунков кремневых тел в злаках и осоках по перечисленным выше работам с кремнеземистыми образованиями в исследованных мною почвах убеждает в полном тождестве тех и других.

Не ограничиваясь этим сравнением, я, кроме того, лично исследовал кремневые тела нескольких растений из гербария Лесотехнической академии[1]: Phalaris arundinaceae, Carex gracilis и Phragmites communis, из которых два первых были собраны Дингельштедтом в районе г. Канска, причем в отношении Phalaris arundinaceae было сказано, что экземпляр его собран «с болотца среди солончаково-солонцового пространства». Был исследован остаток небольшой части разрезанного на куски растения после окисления его хромовой смесью.

Все исследованные растения, особенно же Phalaris arundinaceae и Phragmites, обнаружили присутствие разнообразных по форме и величине кремневых тел, имевших в том и другом отношении почти полное сходство с кремневыми образованиями в солодях.

Для того чтобы убедиться, что именно кремнеземистые образования биологического происхождения, в виде кремневых тел высших растений и створок диатомовых, являются главным источником кремнекислоты, извлекаемой 5% КОН при нагревании на кипящей водяной бане, мною было предпринято следующее специальное исследование. Благодаря своим размерам эти образования при отмучивании попадают главным образом в две фракции: 1) от 0,01 до 0,005 *мм* (по Вильямсу) и отчасти 2) от 0,05 до 0,01 *мм*. В более тонкой фракции (< 0,005 *мм*) микроскоп обнаруживает сравнительно незначительное количество мелких обломков створок диатомовых; возможно, что сюда попадает и часть наиболее мелких кремневых тел растительного происхождения. Поэтому, если вывод о накоплении кремнезема биологическим путем справедлив, то мы должны ожи-

[1] Благодаря любезному предложению проф. В. Н. Сукачева

дать, что главная масса кремнекислоты, растворимой в щелочи, придется на долю фракции от 0,01 до 0,005 *мм*. Чтобы проверить это предположение, мною было произведено разделение на фракции путем отмучивания двух образцов солодей — № 2 и 3, взятых в количестве 20 *г* и предварительно окисленных перекисью водорода. Последняя фракция <0,005 *мм* была собрана путем выпаривания всего объема употребленной для отмучивания воды.

В полученных фракциях была определена растворимая в 5% КОН кремнекислота, причем для полного растворения диатомовых был применен метод Вревской. Результаты этих определений в пересчете на свободную кремнекислоту (т. е. за вычетом $2SiO_2 \cdot Al_2O_3$) приведены в табл. 7.

Таблица 7

Определение SiO_2 в отдельных механических фракциях
(Анализ Е. И. Тюриной)

Фракции, *мм*	Глубокостолбчатый сильно «осолоделый» солонец № 2			«Осолоделый» солонец № 3		
	% к фракции	% к почве	% к общей SiO_2	% к фракции	% к почве	% к общей SiO_2
0,25—0,05	0,32	0,10	1,1	0,58	0,07	0,8
0,05—0,01	4,88	0,85	9,6	2,87	0,40	4,4
0,01—0,005	18,71	6,16	69,6	16,56	6,31	69,3
<0,005	14,54	1,74	19,7	9,57	2,33	25,5

Как можно видеть, эти результаты вполне подтвердили мое предположение, так как большая часть кремнекислоты, извлекаемой щелочью (около 70%), приходится на долю фракции от 0,01 до 0,005 *мм*, наиболее богатой кремнеземом биологического происхождения.

III

Возникает вопрос, какими же причинами обусловливается столь значительное накопление кремневых тел растительного происхождения в солодях. Является ли это накопление специфическим процессом, обязанным, как полагал Гедройц, осолодению солонцов, или же оно представляет собой только частный случай процесса, обязанного другим, более общего характера причинам.

Совокупность имеющихся данных по этому вопросу позволяет считать правильным второе предположение.

Окремнение растений представляет широко распространенное явление, особенно у злаков и осок, поэтому наличие кремневых образований биологического происхождения можно ожидать в любой почве, а не только в солодях. Так оно и есть на самом деле. Исследованные мною «нормальные» почвы — чернозем Каменной степи и Мохового лесничества, серая лесная почва из тульских засек и подзолистая из Лисино — действительно обнаруживают присутствие кремнеземистых элементов растительного происхождения, но в значительно меньших количествах, чем в солодях. Поэтому при значительной устойчивости этих элементов к растворяющему действию щелочи присутствие их в этих почвах не сказывается заметным образом на результатах определения аморфной кремнекислоты по Гедройцу, хотя в ряде случаев анализ дает некоторое количество свободной «аморфной» кремнекислоты (Тюрин, 1929, 1935: Роде, 1931).

В обобщающей статье по вопросу о выделении кремнезема в растениях Виссланг (Wissling, 1930) развивает взгляд, что образование кремневых тел в растительных организмах представляет собой дефекационный про-

цесс освобождения от ненужных растению веществ, поступающих путем осмоза из почвенного раствора. Отсюда следует, что степень окремнения должна зависеть от содержания растворимой кремнекислоты в почвах. В подтверждение этого вывода автор ссылается на список семейств и родов кремнеземистых растений, составленный Нетолицким (Netolitzky, 1929). Из списка видно, что большинство кремнеземистых растений являются представителями флоры тропических и субтропических стран, где благодаря энергичным процессам выветривания в почвах (на известных стадиях развития) может быть много растворимой кремнекислоты.

Что же касается кремнеземистых растений умеренных широт, то они большей частью относятся к болотным растениям. «Застойная вода,— говорит Фрей Висслинг,— очевидно, создает благоприятные условия для поступления кремнекислоты в растения». С моей точки зрения, это предположение совершенно правильно, так как при длительном застое воды в заболоченных понижениях должен происходить интенсивный гидролиз силикатов и алюмосиликатов, в результате которого почвенный раствор может содержать значительные количества кремнекислоты, поступающей в растения.

Таким образом, накопление кремнекислоты в солодях, приуроченных к западинам степной и лесостепной зон, следует рассматривать как частный случай биологической аккумуляции кремнезема в заболоченных почвах при застойном характере увлажнения. При этом взгляде становятся понятными такие факты, как значительное содержание аморфной кремнекислоты, обнаруженной по методу Гедройца в почвах поймы р. Волхова (Гедройц, 1926). Как известно, этот факт привел Гедройца к предположению о бывшем засолении указанных почв, что встретило, однако, решительные возражения Л. И. Прасолова, высказавшего, между прочим, предположение о возможности биологического накопления кремнекислоты (Прасолов, 1927). С нашей точки зрения, здесь мы имеем другой частный случай биологического накопления кремнекислоты, обязанный общей причине — повышенному увлажнению пойменных почв, имеющему в ряде случаев характер заболачивания.

Весьма вероятно, что накопление кремнекислоты биологическим путем происходит во всех заболоченных понижениях как в степной, так и в лесной зоне, но в последней, в силу менее благоприятных условий минерализации органических остатков, это накопление может маскироваться образованием торфа. В правильности такого предположения меня, в частности, убеждает результат исследования кремневых тел в двух образцах Phragmites communis — одного из Днепропетровской области, а другого из Ленинградской. В том и другом образце были обнаружены в значительных количествах и притом приблизительно одинаковые по форме и размерам крупные кремневые тела.

Однако можно предполагать, что в условиях климата лесостепной и степной зон накопление кремнезема в заболоченных западинах благодаря сильной транспирации воды растениями должно иметь более интенсивный характер, чем в лесной зоне, так как при этом можно ожидать более значительное накопление кремнезема в растениях. Весьма вероятно, что в том же направлении может оказывать влияние и более высокая концентрация кремнекислоты в почвенном растворе или в воде временных водоемов, покрывающих западины лесостепной и степной зон. Это явление может быть обязано особенностям современных климатических условий; влияние же бывшей солонцеватости имеет, по всей вероятности, лишь частное значение (для некоторых разновидностей типичных деградированных солонцов). Предполагать же бывшую засоленность для подзолови дных, часто заболоченных, солодей западин, как уже можно было видеть из результатов исследования состава диатомовых, нет оснований.

Итак, мы приходим к выводу, что накопление кремнекислоты в так

называемых солодях происходит биологическим путем и не является специфическим процессом, присущим только этому типу почв и обязанным, как это предполагал Гедройц, происхождению солодей из солонцов и солончаков. Биологическое накопление кремнекислоты в почвах, связанное с деятельностью высших растений и диатомовых, представляет собой более общий и более широко распространенный процесс, обязанный в основном условиям повышенного увлажнения, а не бывшей засоленности почв. Представители болотной растительности из семейства злаковых, осоковых, хвощей и т. п. подвергаются окремнению и возвращают в почву кремнекислоту в форме кремневых (опаловых) тел в различных географических областях. То же самое можно сказать и о диатомовых. Еще в 1921 г. проф. Н. И. Прохоровым было установлено наличие панцирей диатомовых в подзолах Кольского полуострова. Недавние исследования Геоморфологического института Академии наук наряду с установлением чрезвычайно широкого распространения диатомитов в озерах и болотах Кольского полуострова дали интересные сведения и о распространении диатомовых в почвах.

«Диатомиты были обнаружены в лесных мочажинах, среди валунных россыпей, на более или менее ровных участках с горизонтальной поверхностью, исключающей допущение намывного их происхождения» (Егоров, 1934), причем «микроскопический анализ показал наличие целого ряда форм, содержащих вполне нормальный хроматофор, клеточные включения и т. д. Эти результаты окончательно подтвердили факт интенсивного развития диатомовых в мелких лесных мочажинах, слой воды в которых сплошь и рядом измеряется несколькими сантиметрами» (Порецкий и др., 1934).

Принимая во внимание все изложенное, необходимо также сделать вывод, что наличие аморфной кремнекислоты, определяемой по методу Гедройца, не может служить руководящим признаком для решения вопроса о бывшей засоленности почв. С гораздо большим правом этот признак можно использовать как показатель особых условий избыточного увлажнения. Вместе с тем необходимо отметить, что метод Гедройца недостаточен для полного извлечения аморфной кремнекислоты биологического происхождения. Для полного растворения ее необходима по крайней мере двукратная обработка по методу Вревской; однако такая обработка, вероятно, будет сопровождаться заметным растворением кварца и других силикатов. Возможно, удовлетворительные результаты можно будет получить методом разделения по удельному весу, так как удельный вес опалов значительно меньше, чем у кварца и других силикатов. Но этот вопрос не входит в задачу настоящего сообщения.

В заключение считаю своим долгом выразить признательность В. С. Порецкому и П. Д. Резвому за помощь в выяснении вопроса о роли диатомовых и пресноводных губок.

ЛИТЕРАТУРА

Вревская Н. П. Метод определения активного кремнезема диатомитов.— Труды Геоморфол ин-та АН СССР, 1934, вып. 8, стр. 91—94.

Гедройц К. К Определение деолитной кремнекислоты в почвах.— Ж. оп. агрономии, 1916, т XVII, кн. 5, стр 400.

Гедройц К. К. Осолодение почв 1926, Изд Носовской оп. станции, вып. 44, стр. 7—48.

Гедройц К. К Почвенный поглощающий комплекс и почвенные поглощенные катионы как основа генетической почвенной классификации, 1927, Изд. Носовской оп. станции, вып. 47, стр 8—111

Гедройц К. К Химический анализ почв. Изд 3-е. М.— Л., Сельхозгиз, 1932, стр. 190.

Докучаев В. В. Происхождение растительно-наземных почв вообще и русского чернозема в частности.— В кн. «Русский чернозем», гл. VIII. СПб, 1883, стр 284—310. (Отчет Вольно-эконом. об-ву).

Егоров С Ф. Морфологические условия залегания диатомитов некоторых месторождений Кольского полуострова — Труды Геоморфол. ин-та АН СССР, 1934, вып. 8, стр. 17—33.
Иванова Е. Н Материалы к изучению процессов осолодения в почвах лесостепи Западной Сибири — Труды Почв ин-та им В. В Докучаева АН СССР, 1930, вып. 3—4, стр 207—284
Полынов Б Б. Кора выветривания, ч 1. Изд-во АН СССР, 1934, стр. 190.
Попов Т. Г. Происхождение и развитие осиновых кустов в пределах Воронежской губернии.— Труды Докучаевского почв. комитета, 1914, вып 2, стр 1—172.
Порецкий В С., Жузе А П и Шемукова В. С Диатомовые Кольского полуострова в связи с микроскопическим составом кольских диатомов — Труды Геоморфол. ин-та АН СССР, 1934, вып. 8, стр. 147.
Прасолов Л. И. К вопросу об «осолодении» почв — Почвоведение, 1927, № 1.
Прохоров П. И. К характеристике почвообразования на Кольском полуострове — Бюлл III Всеросс съезда почвоведов, 1921, № 3—4
Роде А. А. Материалы к изучению почвенного покрова Лисинского учебного леспромхоза.— В сб. «Природа и хозяйство учебных леспромхозов», вып. 3. М.— Л., 1931, стр. 94—162.
Рупрехт Ф. И Геоботанические исследования о черноземе. Изд Акад. наук, 1866
Тюрин И. В. Почвенные исследования в Чувашской республике — Материалы Комисс экспед. исслед. Акад наук, 1929, вып. 10.
Тюрин И В, Андреев С. И., Земляницкий Л Т., Шендриков М. Г. Почвы Чувашской республики. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1935, стр. 226.
Van Bemmelen Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Tone Vulkanischen und Laterit — Böden. Z. anorgan. Chem., 1904, Bd. XLII, S 266.
Grob A Beiträge zur Anatomie der Epidermis der Gramineenblätter.— Biblioth. botanica, H 36, 1896, Stuttgart
Frohmeyer M. Die Entsteung und Auszildung der Kieselzellen bei der Gremeneen.— Biblioth. botanica, H 86, 48 S., 1914 Stuttgart.
Molish H Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze — Ber. Dtsch. Bot. Ges., 1918, Bd. 36, S 277—281, 474—477
Netolitzky F Die Kieselkörper Die Kalksalze als Zellinhaltskörper. Lindsbauers Handbuch der Pflanzen-Anatomie, Bd 111/1a, S 1—80, 1929
Pfeiffer H Aus der Entwicklungsgeschichte der Kegelzellen der Cyperaceen — Ber Dtsch. bot Ges, 1925, Bd. 43, S 26—32
Pfeiffer H Untersuchungen zur vergleichenden Anatomie der Cyperaceen. 1. Anatomie der Blätter — Beih. bot Cbl, 1927, Bd. 44, S. 90—176
Pfeifer H. Über die Erscheinungen bei der Verkieselung von Pflanzenzellen, insbesondere derer der Cyperaceen. (Gekürzte Zusammenfassung) — Ber. Dtsch bot. Ges., 1929, Bd 47, S. 78—81.
Sigmond de. Bemerkungen zur Frage der Zubereitung des Salzsäureauszuges.— Verhandl II Kommiss Internat. bodenkundl. Ges.; V. A., T. A. [I] Budapest, S. 13—18, 1929.
Sigmond de Vorschlag einer unlichst einfacher Methode des Salzsäureauszuges für Bodenanalyse — Actes IV Conf. internat. pedologie, 1926, v 11, p. 548
A Frey-Wisslung. Über die Ausscheidung der Kieselsäure in der Pflanze Vergleich zwischen der Ausscheidung von Kieselsäure und Kalziumzalzen in der Pflanze — Ber. Dtsch. bot. Ges., 1930, Bd. 48, H. 6, S. 179—183, 184—191.

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ФУЛЬВОКИСЛОТ ПОЧВЕННОГО ГУМУСА[1]

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Более 100 лет назад Берцелиус (Berzelius, 1833, 1839) ввел в науку понятие о «креновой» (или «ключевой») и «апокреновой» (или «осадочно-ключевой») кислотах, которые, по его мнению, вместе с гуминовой кислотой и гумином являются главными составными частями почвенного гумуса и торфов.

В своем капитальном для того времени труде «Lehrbuch der Chemie» (т. VIII, 1839) Берцелиус дал обстоятельное описание методики выделения креновой и апокреновой кислот из природных материалов и привел подробную характеристику свойств названных кислот и их солей с различными основаниями (табл. 1).

Пользуясь методикой Берцелиуса (с некоторыми изменениями), Герман (Hermann, 1837, 1841, 1842) и Мульдер (Mulder, 1844, 1861) нашли креновую и апокреновую кислоты в почвах и торфах; в случае этих объектов названные кислоты выделяются из кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты из щелочной вытяжки.

Первые анализы элементарного состава креновой и апокреновой кислот, приведенные в упомянутом выше труде Берцелиуса, принадлежат Герману; они, однако, не внушали доверия Берцелиусу и особенно Мульдеру (из-за высоких цифр азота). Более точными, несомненно, следует считать результаты анализов Мульдера, приведенные в его «Die Chemie der Ackerkrume» (1861), хотя из-за высокой температуры (140°), которая применялась Мульдером при высушивании препаратов до анализа, данные этих анализов подвергаются критике. Как видно из этих данных, приведенных в табл. 2, апокреновая и особенно креновая кислоты отличаются от гуминовой кислоты значительно более низким содержанием углерода и соответственно более высоким содержанием кислорода.

На основании своих анализов Мульдер предложил для креновой и апокреновой кислот определенные химические формулы: для креновой $C_{24}H_{24}O_{16}$ и для апокреновой $C_{24}H_{12}O_{12}$, рассматривая эти кислоты как безазотистые соединения (содержащие азот в форме аммония). Эти формулы, однако, имели только счетное значение и не отражали действительных величин молекулярных весов.

Что касается свойств самих кислот и их солей, то в этом отношении Мульдер не прибавил почти ничего нового к тому, что было дано Берцелиусом.

В дальнейшем ходе изучения природы гумуса в почвах (и торфах) внимание исследователей было сосредоточено почти исключительно на группе гуминовой кислоты; в отношении более растворимых, но препаративно труднее выделяемых креновой и апокреновой кислот Берцелиуса не было получено почти никаких новых данных. Тем не менее названия

[1] Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1940, т. XXIII.

Таблица 1

Свойства креновой и апокреновой кислот и их солей по Берцелиусу
(Berzelius, 1833)

Соли	Креновая кислота и ее соли (кренаты) светлого цвета	Апокреновая кислота и ее соли (апокренаты) черно-бурого цвета
Свободные кислоты	Растворима в воде и спирте	Растворима в воде и спирте; может быть и в форме, труднее растворимой
Соли K, Na	Растворимы в воде и водном спирте, не растворимы в абсолютном спирте	Растворимы в воде, не растворимы в спирте
» NH_4	То же, что и соли K и Na, при выпаривании частично разлагаются, превращаясь в кислую соль	То же, что и соли K и Na; при выпаривании переходит в кислую соль
» Ba	Трудно растворима в воде, растворима в избытке воды	
» Ca	Растворима в воде, особенно кислая соль	Черно-бурые осадки, при промывании водой понемногу растворяются, при избытке оснований — нерастворимые соли
» Mg	Легко растворима в воде	
» Al	Нейтральная соль, не растворима, кислая — растворима. Растворима в аммиаке, образуя двойную соль, растворимую после удаления избытка аммиака	Апокреновая кислота имеет особенное сродство к алюминию. При настаивании с $Al(OH)_3$ апокреновая кислота осаждается. При малом количестве $Al(OH)_3$ получается растворимый апокреновокислый алюминий. В аммиаке осадок апокреновокислого алюминия не растворим
» Mn	Растворима в избытке креновой кислоты	
» Fe″	Растворима в воде	Растворима в воде, но на воздухе переходит в основную окисную соль. Основная соль закиси железа черного цвета, на воздухе буреет (цвет охры)
» Fe‴	Грязно-белого цвета (в сухом состоянии), не растворима в воде, растворяется в аммиаке; разлагается раствором KOH и NaOH	Черный хлопьевидный осадок; растворяется в аммиаке. В KOH сначала растворяется, а затем дает осадок основной соли

«креновая» и «апокреновая», или «ключевая» и «осадочно-ключевая», кислоты нашли широкое распространение в курсах почвоведения, а свойства этих кислот и их солей, описанные Берцелиусом и Мульдером, клались в основу объяснения подзолообразовательного процесса (Сибирцев, 1900—1901).

Таблица 2

Элементарный состав перегнойных кислот, %
(по Мульдеру, 1861)

Кислота	C	H	O	N
Ульминовая из торфа (среднее из двух анализов)	62,02	4,65	33,33	Не опр.
Гуминовая из различных объектов (среднее из пяти анализов) . .	57,20	4,80	34,10	3,9
Апокреновая (среднее из четырех анализов)	48,80	4,00	44,50	2,5
Креновая (среднее из трех анализов)	44,90	5,30	47,90	1,9

Новые экспериментальные данные о составе отдельных фракций гумуса, в том числе и данные, относящиеся к группе креновой и апокреновой кислот, были получены американскими исследователями Шрейнером и Шори (Schreiner, Shorey, 1910). Названным авторам, как известно, удалось выделить из почвенного гумуса и идентифицировать большое количество определенных органических соединений, относящихся к различным классам. В частности, из фракции кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты из щелочной вытяжки, соответствующего группе креновой и апокреновой кислот Берцелиуса, были выделены следующие продукты: дегидрооксистеариновая кислота, нуклеиновая кислота, ксантин, гипоксантин, креатинин, цитозин, гистидин, аргинин, пентозаны и некоторые другие соединения.

Результаты исследований Шрейнера и сотрудников сильно поколебали представлении о реальности существования креновой и апокреновой кислот Берцелиуса как специфических высокомолекулярных перегнойных кислот [1].

Однако необходимо отметить, что количественное содержание идентифицированных соединений в названной выше фракции гумуса было очень незначительным, тогда как вся фракция составляла около 40% от общего количества органического вещества исследованной почвы (по углероду). Поэтому здесь, как и в отношении группы гуминовой кислоты (Шмук, 1924а, б), можно полагать, что выделенные Шрейнером и сотрудниками соединения (перечисленные выше) не могут характеризовать всю фракцию «креновой» и «апокреновой» кислот в целом.

Вскоре после опубликования основных работ названных американских исследователей Одон (Oden, 1919) в монографии о гуминовых кислотах вернулся к прежней точке зрения Берцелиуса на гумус как на комплекс специфических перегнойных (по терминологии Одена — гуминовых) кислот. В своей классификации гумусовых веществ Оден объединил креновую и апокреновую кислоты Берцелиуса в одну группу легко растворимых в воде кислот, которую назвал сборным именем «фульвокислоты» из-за их желтой окраски (от бледно- до золотисто-желтой) [2]. Отметив малую изученность этих кислот, из которых часть чувствительна к окислению (креновые кислоты), часть более устойчива (апокреновые кислоты), Оден не прибавил никаких новых материалов к их познанию, и групповая характеристика фульвокислот, приводимая в указанной монографии Одена, повторяет в краткой форме характеристику креновой и апокреновой кислот по Берцелиусу. По Одену, фульвокислоты: 1) дают истинные, легко диффундирующие растворы в воде и спирте; 2) растворимы в щелочах; 3) их соли большей частью растворимы в воде; 4) содержание углерода в них меньше 55%.

Почти одновременно с монографией Одена была опубликована работа Поппа (Popp, 1920) о результатах исследования «гумалевой кислоты», выделенной им из торфа в виде растворимой Са-соли (при нагревании торфа с известковым молоком при 180°). Будучи очищена, гумалевая кислота представляла собой бальзамоподобную массу желтого цвета, растворимую в воде, разведенном спирте и не растворимую в эфире, бензине и бензоле. Она восстанавливала фелингову жидкость и аммиачный раствор $AgNO_3$, элементарный состав ее — 43% С, 6% Н и 51% О (по разности). Все ее соли растворимы в воде, но могут быть осаждены алкоголем.

Нетрудно видеть, что по перечисленным свойствам гумалевая кислота близко напоминает креновую кислоту Берцелиуса и может быть отнесена к группе фульвокислот Одена, хотя остается вопрос, не является ли

[1] Берцелиус принимал, на основании состава солей, молекулярный вес креновой кислоты равным 1333, а апокреновой — 1698.

[2] Fulvus — желтый.

гумалевая кислота искусственным продуктом реакции торфа с известковым молоком при высокой температуре.

Дальнейшие исследования над гумалевой кислотой были произведены Маркуссоном (Marcusson, 1925, 1926), который выделил ее в виде натриевой соли (с небольшой примесью Na_2SO_4) из кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты из щелочной вытяжки, полученной путем обработки торфа 1% NaOH (при кипячении в течение 2 час.).

Полученная натриевая соль гумалевой кислоты составляла около 30% от массы взятого торфа. Она представляла собой черно-бурую гигроскопическую массу, растворимую в 50% спирте и не растворимую в крепком спирте. Водный раствор ее восстанавливал фелинговую жидкость и аммиачный раствор серебра; при осторожном изолировании она давала с нафторезорцином и соляной кислотой реакцию Толленса на глюкуроновую кислоту, а при нагревании с HCl выделяла фурфурол.

В отличие от Поппа, считавшего, что гумалевая кислота является продуктом разрушения гуминовой кислоты, Маркуссон рассматривает гумалевую кислоту в качестве предшественника гуминовой кислоты, принимая во внимание отсутствие ее в бурых и каменных углях и легкий переход ее в гуминовую кислоту при выпаривании с разведенной соляной или щавелевой кислотой. Источником гумалевой кислоты Маркуссон считает оксицеллюлозу торфа.

По мнению Ваксмана (Waksman, 1936; Ваксман, 1937), новые данные по химии гемицеллюлоз и специально о комплексах уроновой кислоты (ввиду того, что более 50% составных частей сфагнума состоит из этих комплексов) могли бы дать повод рассматривать так называемую гумалевую кислоту не как продукт разложения, но как составную часть остатков растений. Если же она образуется во время процесса разложения торфа, то это, вероятно, происходит благодаря синтезирующей деятельности микроорганизмов, подобно тому, как это имеет место в случае образования бактериальных слизей и камедей, содержащих группы глюкуроновой кислоты.

Упомянутые до сих пор авторы, как правило, считали интересующую нас группу соединений веществами безазотистыми; наличие азота, если он определялся, объяснялось присутствием азота в форме аммония (Мульдер). В противоположность этому мнению, акад. В. Р. Вильямс, защищавший взгляды Берцелиуса и Мульдера о наличии в почвенном перегное специфических кислот — ульминовой, гуминовой, креновой и апокреновой, считал все названные кислоты веществами азотистыми и притом с высоким содержанием азота (Вильямс, 1936). Это указание, к сожалению, не сопровождалось конкретными данными анализов.

Косвенные данные в пользу предположения, что группа фульвокислот почвенного гумуса представляет собой азотсодержащие соединения, получены Гобсоном и Пэджем (Hobson, Page, 1932) при изучении природы азотистых соединений фракции кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты из щелочной вытяжки («негуминовая часть» органического вещества почвы, по терминологии Пэджа). По данным Гобсона и Пэджа, большая часть «негуминового азота», по-видимому, принадлежит коллоидным веществам, осаждаемым основным уксуснокислым свинцом; количество неосаждаемого азота (за вычетом NH_3) составляло только 20% «негуминового азота». На основании определения содержания аминокислот до и после гидролиза «негуминовой части» гумуса авторы дают следующее приблизительное распределение форм азота «негуминовой» фракции (в %):

N пептидов (пептонов, протеоз и полипептидов)	30—40
N амидный	12
N свободных аминокислот	5
N остальной	40—50

«Остальной» N принадлежит неизвестным соединениям; эти соединения имеют не основной характер и осаждаются основным уксуснокислым свинцом. В связи с этим можно напомнить, что креновая кислота, по Берцелиусу, также осаждается уксуснокислым свинцом.

Только что сделанный обзор достаточно убедительно свидетельствует о крайне слабой изученности рассматриваемой нами группы гумусовых веществ, объединяемых по предложению Одена сборным понятием «фульвокислоты». Но вместе с тем этот обзор все же позволяет сделать вывод, что в состав гумуса наряду с гуминовыми кислотами входят более или менее специфические светлоокрашенные соединения, имеющие, по-видимому, характер высокомолекулярных кислот; эти соединения по своим свойствам обнаруживают, с одной стороны, близость к группе гемицеллюлоз (производных уроновых кислот), а с другой — к производным белковых веществ. Поэтому мною (Тюрин, 1937, стр. 141) было высказано предположение об образовании этой группы соединений путем конденсации продуктов распада полисахаридов (или полиуропидов) с промежуточными продуктами распада белков.

К сказанному можно еще добавить следующее.

Эти соединения (фульвокислоты) переходят в раствор вместе с гуминовой кислотой при извлечении последней щелочами и остаются в кислом фильтрате после осаждения ее минеральными кислотами. Непосредственная обработка почвы разведенными минеральными кислотами (без нагревания) извлекает в большинстве случаев очень небольшое количество органических веществ; поэтому можно предполагать, что переход более значительных количеств растворимых в кислой среде соединений в фильтрат после осаждения гуминовой кислоты из щелочной вытяжки связан с влиянием щелочи, нарушающей связь этих соединений между собой или с остальной частью гумуса, например с гуминовыми кислотами (Тюрин, 1937, стр. 135). Однако, по моим наблюдениям, в некоторых подзолистых почвах как из горизонта A_1, так и особенно из гумусо-иллювиального горизонта разведенные минеральные кислоты переводят в раствор довольно значительное количество гумусовых веществ, обычно вместе с заметными или даже большими количествами алюминия и отчасти железа. Полученные растворы обнаруживают небольшое количество редуцирующих сахаров и 16—25% уроновых кислот; последнее, как оказывается, далеко не покрывает величины повышенной окисленности всей растворимой фракции в целом (Тюрин, 1937, стр. 139).

При осторожной нейтрализации кислой вытяжки происходит осаждение значительной части органических веществ вместе с гидроокисью алюминия, а при дальнейшем подщелочении снова наблюдается полное растворение.

Подобное явление, как известно, было отмечено также для группы веществ кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты в щелочной вытяжке из некоторых подзолистых почв; осаждаемая при этом фракция гумуса была названа Ваксманом β-гуминовой кислотой (Waksman, 1926; Кожин, 1931). В последнее время Боратынский и Маттсон (Boratynski, Mattson, 1938), подразделяя гумусовые ацидоиды на три группы: A — осаждаемые кислотами и полутораоксидами, B — растворимые в кислотах и осаждаемые полутораоксидами и C — растворимые в кислотах и не осаждаемые полутораоксидами, подразумевают под группой B, несомненно, ту же фракцию. Однако только что указанная способность к осаждению с алюминием при нейтрализации напоминает свойства Al — солей креновой и апокреновой кислот по Берцелиусу, а высокая степень окисленности органических веществ в кислой вытяжке и всего гумуса в иллювиальных горизонтах подзолистых почв находится в приблизительном соответствии с эмпирическими формулами креновой и апокреновой кислот по Мульдеру.

Эти факты заставляют обратить внимание на почти забытые в последнее время «креновую» и «апокреновую» кислоты Берцелиуса или иначе — на группу «фульвокислот» по Одену (Тюрин, 1937, стр. 234).

В настоящее время я располагаю некоторыми новыми материалами личных экспериментальных исследований, которые, несмотря на свою незаконченность, все же позволяют составить представление об общем характере группы фульвокислот как существенной составной части гумуса. Освещение этих материалов составляет задачу дальнейшего изложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ[1]

I. Объекты исследования. Объектами исследования мне служили две почвы: 1) горизонт A_1 (от 1 до 8 *см*) подзолистой легкосуглинистой почвы из-под сельника-кисличника Ленинградской области и 2) горизонт А (0—20 *см*) выщелоченного суглинистого чернозема Воронежской области.

Обе почвы предварительно были декальцинированы путем трех-пятикратной обработки[2] 0,1 н. H_2SO_4 и последующего диализа в коллодиевых мешках до полного удаления[3] иона SO_4; ион Ca удалялся при этом значительно раньше. Диализированные почвы высушивались на слабо кипящей водяной бане, после чего измельчались и затем подвергались исчерпывающему экстрагированию в аппаратах Сокслета смесью спирта с бензолом (1 : 1) для удаления фракции почвенных битумов. После экстрагирования образцы просушивались при обыкновенной температуре (но при достаточно хорошем обмене воздуха) в течение нескольких дней до полного улетучивания бензола и спирта.

Состав подготовленных таким образом образцов приведен в табл. 3.

Таблица 3

Содержание C и N в исследованных почвах, %

Почва	C	N
Подзолистая, после декальцирования и экстрагирования	3,25	0,287
Чернозем, после декальцирования и экстрагирования	3,45	0,300

II. Приготовление щелочной вытяжки. Для извлечения гуминовой кислоты и фульвокислот мы применили водный 1% раствор аммиака с добавлением небольшого количества насыщенного углекислого аммония. По сравнению с растворами NaOH и KOH извлечение аммиаком представляет, с одной стороны, некоторые преимущества, а с другой — имеет и свои недостатки. Преимущества извлечения аммиаком следующие:

1) легкое удаление растворителя;

2) простота определения связанного аммиака аммонийных солей перегнойных кислот, причем это определение может быть использовано для установления эквивалентного веса названных кислот;

3) значительно более слабое по сравнению с NaOH и KOH окислительное действие на извлекаемые гумусовые вещества (Kaunert, 1926).

[1] Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории кафедры почвоведения Ленинградской лесотехнической академии им. С. М. Кирова.

[2] При этой обработке были удалены все всплывшие на поверхность жидкости неразложившиеся мелкие растительные остатки

[3] При переносе почвы в коллодийные мешки из образца подзолистой почвы была отделена песчаная фракция.

Что касается недостатков извлечения аммиаком, то они заключаются главным образом в известной возможности увеличения содержания органического азота в извлекаемой гуминовой кислоте. Эта возможность не исключена и в отношении сопутствующих гуминовой кислоте фульвокислот, которые являлись целью исследования.

Так как, однако, я имел в виду пока выяснить только общий характер группы фульвокислот и не ставил задачей изучение форм азота в них, то указанный недостаток не имел для меня решающего значения. Точно так же не имел значения и другой недостаток применения аммиака — более слабое пептизирующее действие аммиака по сравнению с NaOH и, следовательно, меньшие выходы извлекаемых из почвы органических веществ.

Экстракция раствором аммиака велась следующим образом. Навески почвы в 100—200 *г* (диализированной и экстрагированной, как указано выше) заливались в банках с притертыми пробками на 500—1000 *см*^{3} 1% раствором аммиака; банки ставились на взбалтывающий аппарат и подвергались взбалтыванию в течение 1—2 час. После этого в банки приливалось 25—50 *см*^{3} насыщенного раствора углекислого аммония, банки встряхивались от руки и оставлялись в покое для отстаивания в течение 1—2 суток. В случае чернозема прибавление углекислого аммония вызывало очень быстрое и полное свертывание взвешенных глинистых и органо-минеральных частиц, так что раствор достаточно быстро фильтровался через мембранный ультрафильтр. В случае подзола оседание взвешенных частиц из-за отсутствия свертывания шло очень медленно и не ускорялось при увеличении дозы углекислого аммония; поэтому после 1—2-суточного отстаивания мутный раствор подвергался центрифугированию небольшими порциями, после чего фильтровался

Фильтрация аммиачных вытяжек производилась через мембранные ультрафильтры Зигмонди на специальных фарфоровых воронках при слабом разрежении при помощи водоструйного насоса.

Полученные растворы для уменьшения объема выпаривались на слабо кипящей бане, затем переносились в мерные колбы (с небольшой добавкой аммиака для консервирования) и в таком виде служили исходными объектами для дальнейшего исследования. В некоторых случаях (при неоднократной обработке почвы раствором аммиака) ультрафильтрация повторялась после сгущения растворов.

III. Косвенный подход к определению состава и свойства фракции гумуса, переходящей в кислый фильтрат после осаждения гуминовой кислоты (фульвокислот). В первой серии своих исследований я попытался применить для выяснения состава и свойств предполагаемых фульвокислот косвенный метод, состоявший в следующем.

В полученной, как описано выше, аммиачной вытяжке определялись (в отдельных порциях):

1. Сухое вещество, содержание в нем золы и, по разности, содержание органического вещества (в виде аммонийных солей гуминовой кислоты и фульвокислот).

2. Содержание аммиачного азота (после удаления свободного и углекислого аммиака) путем отгонки его с магнезией.

На основании этого определения производилось вычисление содержания органического вещества (в определенном объеме вытяжки) в виде свободных органических кислот.

3. Элементарный состав, т. е. содержание С, органического N (за вычетом аммиачного), Н и О.

Затем в отдельной большой порции аммиачной вытяжки производилось осаждение гуминовой кислоты, для чего аммиачная вытяжка подкислялась серной кислотой (примерно до концентрации 0,1 н.) и слегка подогревалась. Полученный осадок гуминовой кислоты отфильтровывался

через мембранный ультрафильтр; осадок на фильтре промывался водой, слабо подкисленной HCl, до удаления иона SO_4, а затем два-три раза чистой водой для удаления большей части иона Cl. Осадок гуминовой кислоты смывался с фильтра, растворялся в небольшом избытке аммиака, раствор фильтровался и вместе с промывными водами переносился в мерную колбу. Полученный аммиачный раствор гуминовой кислоты подвергался такому же анализу, как и первоначальная аммиачная вытяжка, т. е. в нем определялись:

1. Сухой остаток, зола и, по разности, органическое вещество (в виде аммонийной соли).

2. Аммиачный азот (после удаления свободного аммиака), на основании определения которого вычислялось содержание свободной гуминовой кислоты.

3. Элементарный состав.

На основании указанных двух серий определений производились по разности вычисления сухого веса, содержания золы, содержания аммиачного азота и элементарного состава для фракции предполагаемых фульвокислот, оставшейся в кислом растворе при осаждении гуминовой кислоты.

Описанный способ, конечно, приблизительный, не претендующий на большую точность. Он, однако, казался мне заслуживающим внимания, так как при нем избегались сложные операции по препаративному выделению фульвокислот в чистом виде и вместе с тем рисовалась возможность получить представление о составе и кислотных свойствах этой фракции, применяя минимум и притом сравнительно «мягких» воздействий на выделяемые из почвы гумусовые вещества.

Методика определений была следующая:

1. Сухой остаток определялся в отдельных порциях раствора (обычно по 25 $см^3$) путем выпаривания раствора в платиновой чашке на водяной бане и высушивания до постоянного веса при 100—105°.

2. Зола определялась путем прокаливания полученных сухих остатков в муфельной печи.

3. Для определения аммиачного азота порция раствора выпаривалась на водяной бане досуха для удаления свободного и углекислого аммиака, затем обрабатывалась два-три раза небольшими объемами аммиака с последующим каждый раз выпариванием досуха. Сухой остаток растворялся в горячей воде, раствор фильтровался через маленький бумажный фильтр и доводился до определенного объема, из которого брались отмеренные порции для определения аммиачного азота путем отгонки его с магнезиальным молоком (в виде очень разведенной суспензии) в титрованный раствор 0,02 н. H_2SO_4.

4. Определение органического углерода производилось в отдельных порциях раствора по стандартному хромовому методу, описанному в моей работе (Тюрин, 1936), т. е. при соотношении серной кислоты к воде, равном 3 : 2, и с применением в качестве катализатора сернокислого серебра. Соблюдалось, что привес выделяющейся CO_2 был около 0,2 *г*.

5. Определение органического азота производилось в порциях после отгонки аммиачного азота хромовым методом (Тюрин, 1933).

6. Для определения H и O был использован косвенный вычислительный метод, основанный на данных одновременного определения органического углерода по CO_2 и по окисляемости (т. е. по расходу кислорода на окисление органического вещества) по разработанному мною объемно-весовому хромовому методу (Тюрин, 1936). Вычисления производились по формулам, предложенным в работе Штанека и Немеца (Staněk, Němeč, 1933).

Результаты описанной первой серии исследований представлены в табл. 4 и 5. (Аммиачная вытяжка в этой серии опытов готовилась путем однократного настаивания почвы с 1% аммиаком.)

Из данных табл. 4 видно, что аммиачные вытяжки из почв содержали очень небольшой процент золы, который не мог служит источником значительных погрешностей при расчетах результатов элементарного анали-

Таблица 4

Количество веществ, растворимых в аммиаке, содержание в них золы и связанного NH_3

Фракция	Сухой остаток			Беззольное органическое вещество				
	выход		зола	выход		NH_3	свободные кислоты	
	% от почвы	относит. %		% от почвы	относит. %		% от почвы	относит. %
Подзолистая почва								
Растворимая в NH_4OH в целом	2,124	100,0	8,38	1,946	100,0	4,43	1,860	100,0
Гуминовая кислота, осажденная H_2SO_4	1,056	49,72	6,96	0,992	50,97	4,19	0,950	51,1
Фильтрат от гуминовой кислоты (по разности)	1,068	50,28	10,68	0,954	49,03	4,69	0,910	48,9
Чернозем								
Растворимая в NH_4OH в целом	3,02	100,0	5,30	2,860	100,0	5,76	2,695	100,0
Гуминовая кислота, осажденная H_2SO_4	1,846	61,13	2,73	1,797	62,83	5,74	1,694	62,86
Фильтрат от гуминовой кислоты (по разности)	1,174	38,87	9,34	1,063	37,17	5,77	1,001	37,14

за на беззольное органическое вещество. Извлекаемые 1% раствором аммиака органические вещества в целом характеризуются сравнительно невысоким содержанием углерода, как это видно из данных табл. 5, а именно: в подзолистой почве 47,32% и в черноземе 53,67% (на беззольные, не содержащие NH_3 органические вещества). Эти цифры не расходятся с

Таблица 5

Элементарный состав, емкость поглощения NH_3 и эквивалентный вес фракций гумуса, извлекаемых аммиаком

Фракция	Элементарный состав, % от свободных беззольных кислот				Емкость поглощения NH_3, *мг-экв*	Эквивалентный вес
	C	H	O	N		
Подзолистая почва						
Растворимая в NH_4OH в целом	47,32	5,67	41,37	5,64	273	367
Гуминовая кислота, осажденная H_2SO_4	50,56	5,45	38,11	5,88	258	387
Фильтрат от гуминовой кислоты (по разности)	43,94	5,90	44,77	5,39	289	346
Чернозем						
Растворимая в NH_4OH в целом	53,67	3,96	37,97	4,40	359	278
Гуминовая кислота, осажденная H_2SO_4	59,31	3,58	32,61	4,50	358	279
Фильтрат от гуминовой кислоты (по разности)	44,14	4,61	47,04	4,22	360	277

результатами, полученными в свое время Гортнером (Gortner, 1916), у которого содержание С в аммиачнорастворимом гумусе различных почв колебалось от 45,73 до 53,50%.

Осажденная из аммиачной вытяжки гуминовая кислота имеет более высокое содержание углерода, которое оказалось весьма различным в зависимости от типа почвы, а именно: в гуминовой кислоте из подзолистой почвы 50,56%, а в гуминовой кислоте из чернозема 59,31%. В том и другом случае полученные мною цифры содержания углерода в гуминовых кислотах оказались заметно ниже данных, полученных А. И. Наткиной для гуминовых кислот из аналогичных объектов при извлечении гуминовой кислоты 0,1 н раствором NaOH. На причинах такого расхождения между результатами определения углерода в гуминовых кислотах в зависимости от вида щелочи я остановлюсь в дальнейшем изложении.

В противоположность гуминовым кислотам вычисленные данные содержания углерода для фракции веществ кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты оказались очень близкими для обеих почв, а именно: 43,94% в случае подзолистой почвы и 44,14% для чернозема. В том и другом случаях это содержание значительно ниже, чем в общем комплексе веществ, растворимых в аммиаке, и, конечно, ниже, чем в гуминовых кислотах. Наоборот, содержание водорода и кислорода во фракции веществ кислого фильтрата заметно выше, чем в гуминовых кислотах. Следует отметить, что содержание Н и О, а также N в названной фракции обнаруживает расхождения в зависимости от типа почвы; но этим расхождениям едва ли можно придавать существенное значение ввиду того, что методы определения только что названных элементов менее точны, чем метод определения углерода; поэтому при косвенном способе вычисления могли получиться не вполне надежные результаты.

Из данных табл. 4 видно, что общее количество веществ фракции кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты в подзолистой почве одинаково с гуминовой кислотой, а в черноземе соответствует 60% от гуминовой кислоты. Для выяснения химической природы этих веществ весьма существенное значение имеют результаты определения аммиачного азота, которые приведены в табл. 4 в виде процентного содержания аммиака, а в табл. 5 — в миллиэквивалентах на 100 *г* вещества (т. е. в виде емкости поглощения NH_4).

Как можно видеть из этих данных, емкость поглощения NH_4 у общей суммы веществ, извлекаемых аммиаком, и отдельно у осажденных гуминовых кислот для каждой почвы оказалась очень близкой. Поэтому естественно, что и вычисленные величины емкости поглощения аммония для группы веществ кислого фильтрата после осаждения гуминовых кислот очень малы или совсем не отличаются от величин емкости поглощения гуминовых кислот. Вычисленные на основании величин емкости поглощения аммония эквивалентные веса как для гуминовых кислот, так и для веществ фракции кислого фильтрата оказались в общем того же порядка, что эквивалентный вес гуминовой кислоты из торфа по Одену (330 ± 20); при этом у веществ, извлеченных из подзолистой почвы, эквивалентные веса несколько выше, а у веществ из чернозема — несколько ниже, чем у гуминовой кислоты Одена.

Полученные результаты приводят, таким образом, к выводу, что сопутствующие гуминовым кислотам светлоокрашенные вещества, извлекаемые щелочной (аммиачной) вытяжкой и остающиеся в кислом растворе при осаждении гуминовой кислоты минеральными кислотами, представляют собой высокомолекулярные органические кислоты с эквивалентным весом от 280 до 350, т. е. такого же порядка, как у гуминовых кислот. От гуминовых кислот эти светлоокрашенные кислоты гумуса отличаются более низким содержанием углерода и более высоким содержанием Н и О, т. е. элементов воды, приближаясь по содержанию этих трех элементов к

углеводам; что касается содержания азота, то оно, по-видимому, такого же порядка (4—5%), как и в гуминовых кислотах. Эти результаты дают, как мне кажется, основание называть в дальнейшем соединения фракции кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты (из щелочной вытяжки) более удобным и в то же время соответствующим их природе наименованием «фульвокислоты», предложенным Оденом.

IV. Выделение препаратов фульвокислот в виде аммонийных солей и их исследование. Следующая серия опытов заключалась в получении препаратов фульвокислот для их непосредственного анализа и исследования. Эти исследования пока произведены с небольшими навесками исходных почв (200 *г*), и выделение группы фульвокислот сделано пока в виде аммонийных солей в количествах, позволивших произвести только элементарный анализ и определения аммиачного азота, т. е. тот же объем исследования, который был применен при описанном выше косвенном методе подхода к выяснению природы фульвокислот [1].

Выделение фульвокислот в виде аммонийных солей производилось следующим способом, отличным от способа, предложенного в свое время Берцелиусом для выделения креновой и апокреновой кислот, а также от упомянутого выше способа Маркуссона для выделения гумалевой кислоты.

Из навесок почв в 200 *г* (предварительно декальцинированных и экстрагированных) готовились аммиачные вытяжки, как описано выше (причем настаивание с 1% аммиаком с добавлением углекислого аммония повторялось три-четыре раза). Вытяжки после фильтрации через мембранные ультрафильтры выпаривались в фарфоровых чашках на слабо кипящих водяных банях досуха для удаления свободного и углекислого аммиака. Сухой остаток растворялся в горячей воде (объем около 1 *л*), и в полученном растворе производилось осаждение гуминовой кислоты путем прибавления небольших количеств 1,0 н. H_2SO_4 (30—40 *см*^{3}). Осадок гуминовой кислоты отфильтровывался на бумажном фильтре (Extra hart), промывался один раз водой, после чего снова растворялся в небольшом избытке аммиака. Полученный раствор выпаривался досуха, остаток растворялся в горячей воде, гуминовая кислота снова осаждалась уменьшенным в два раза количеством 1,0 н. H_2SO_4. Осадок гуминовой кислоты отфильтровывался, и фильтрат (с промывными водами) присоединялся к первому фильтрату. Соединенный кислый фильтрат после отделения гуминовой кислоты помещался в глубокую фарфоровую чашку и обрабатывался тонко растертой суспензией тщательно промытого углекислого бария, который прибавлялся в количестве, на 25% большем, чем было необходимо для осаждения серной кислоты.

Содержимое чашки слабо нагревалось на водяной бане при частом перемешивании стеклянной палочкой в течение нескольких часов до полного осаждения серной кислоты (проба на SO_4'' в отдельной порции жидкости). Затем осадок $BaSO_4$ отстаивался, и раствор очищался от мути путем фильтрации сначала через бумажный фильтр (Extra hart), а затем через мембранный ультрафильтр. Профильтрованный раствор выпаривался до небольшого объема с прибавкой углекислого аммония для разложения бариевых солей фульвокислот и выделения бария в виде углекислой соли, после чего производилось разбавление водой с прибавкой аммиака, и раствор снова фильтровался через мембранный ультрафильтр. Очищенный таким образом аммиачный раствор фульвокислот доводился до определенного объема, из которого брались отдельные порции для анализа.

Определение сухого остатка первоначальной аммиачной вытяжки из почвы и сухого остатка аммиачного раствора фульвокислот показало, что выход последних составлял для подзолистой почвы 41% от общего коли-

[1] В настоящее время мною ведутся работы по приготовлению препаратов фульвокислот в более значительных количествах для подробного исследования.

чества растворимых в аммиаке веществ, или около 83% от теоретически ожидавшегося количества фульвокислот (судя по содержанию их в аммиачной вытяжке в первой серии опытов); для чернозема выход составлял 29% от общего количества веществ, растворимых в аммиаке, или около 77% от ожидавшегося количества фульвокислот.

Полученные аммиачные растворы, концентрация которых была около 0,6%, имели красивую оранжево-желтую окраску, которая у фульвокислот из чернозема напоминала окраску раствора бихромата калия, а у фульвокислот из подзолистой почвы была несколько темнее, с вишневым оттенком.

Определение сухого остатка, золы, содержания аммиачного азота и элементарного состава производилось теми же методами, которые были описаны в предыдущем разделе. Результаты анализов приведены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Количество выделенных препаратов аммонийных солей фульвокислот и содержание в них золы и аммиачного азота

Почва	Сухой остаток		Беззольное вещество		Свободные кислоты
	вес, *г*	% золы	вес, *г*	% NH_3	вес, *г*
Подзолистая (180 *г*)	1,464	4,19	1,402	5,42	1,326
Чернозем (224 *г*)	1,678	8,88	1,528	5,51	1,444

Таблица 7

Элементарный состав, емкость поглощения NH_3 и эквивалентный вес выделенных препаратов фульвокислот

Почва	Элементарный состав				Емкость поглощения NH_3, *мг-экв*	Эквивалентный вес
	C	H	O	N		
	% от свободных кислот					
Подзолистая	44,82	5,77	43,66	5,75	318,6	314
Чернозем	44,34	5,94	44,20	5,52	324	309

Эти результаты, во-первых, показывают почти полную тождественность элементарного состава и эквивалентных весов у выделенных препаратов фульвокислот из подзолистой почвы и чернозема и, во-вторых, почти повторяют соответственные данные, полученные косвенным путем в первой серии опытов для фульвокислот из подзолистой почвы.

Таким образом, довольно длительные операции по препаративному выделению аммонийных солей фульвокислот в общем сравнительно незначительно отразились на составе и кислотных функциях выделенных препаратов фульвокислот по сравнению с гораздо более коротким и «мягким» воздействием, применявшимся в первой серии исследований. Более заметные изменения элементарного состава в отношении содержания азота, водорода и кислорода наблюдаются у фульвокислот чернозема. По этому поводу можно сказать следующее. Увеличение содержания азота может быть объяснено вхождением азота в молекулу фульвокислот (в виде группы NH_2 или в форме гетероциклического азота) при повторных обработках аммиаком и углекислым аммонием. Что касается изменений в содержании водорода и кислорода, то они частично обязаны увеличению содержания

азота [1], а частично, вероятно, являются результатом недостаточной точности применявшегося вычислительного метода определения этих элементов в первой серии опытов.

Небольшие количества выделенных мною препаратов фульвокислот пока не позволили мне произвести дальнейшие исследования по выяснению химической природы этих кислот. По предварительным определениям, имевшим пока рекогносцировочный характер, выделенные препараты дают при гидролизе 5% серной кислотой около 20—25% редуцирующих сахаров (по Бертрану), а при кипячении с 12% HCl выделяют фурфурол и CO_2 в количествах, соответствующих 5—10% пентозанов и 15—20% уронового ангидрида [2].

Таким образом, значительная часть гемицеллюлоз органического вещества почвы, определяемых согласно схеме анализа по Ваксману и Стивенсу, так же как и уроновых кислот, является, по-видимому, составной частью фульвокислот.

Эти данные в соответствии с результатами элементарного анализа, показывающими близость элементарного состава фульвокислот к углеводам, и с величиной эквивалентного веса на основании определения аммиачного азота в аммонийных солях позволяют сделать следующий вывод об общем характере химической природы фульвокислот: фульвокислоты почвенного гумуса представляют собой высокомолекулярные оксикарбоновые (и содержащие азот) кислоты с эквивалентным весом (по отношению к NH_3) около 300, отличающиеся от группы гуминовых кислот светлой окраской, значительно более низким содержанием углерода, растворимостью в воде и в минеральных кислотах и более значительной способностью к кислому гидролизу.

Как уже было отмечено (см. табл. 7), препараты фульвокислот из подзолистой почвы и чернозема обнаруживают полное сходство по элементарному составу и эквивалентному весу.

Можно также отметить, что по содержанию углерода, водорода и кислорода выделенные мною фульвокислоты обнаруживают очень большое сходство с составом креновой кислоты по Мульдеру (см. табл. 2).

Но наряду с этим в моем распоряжении сейчас имеются результаты анализа фульвокислот, выделенных тем же описанным выше способом из другой подзолистой почвы (из Лосиноостровской лесной дачи). Этот анализ показал более высокое содержание углерода, равное 48,01%. Этот процент подходит к содержанию углерода в «апокреповой кислоте» по Мульдеру.

Таким образом, можно предполагать, что содержание углерода в фульвокислотах, так же как и в гуминовых кислотах, подвержено некоторым колебаниям, причину которых предстоит еще выяснить дальнейшими исследованиями. Еще более значительные колебания, по-видимому, имеются в содержании азота.

Если по данным, приведенным в табл. 5, можно с известными оговорками (принимая во внимание возможность изменения содержания азота под влиянием обработки аммиаком) считать, что содержание азота в фульвокислотах приблизительно одинаково с содержанием этого элемента в гуминовых кислотах, т. е. около 4—5%, то в других случаях оно, по-видимому, может быть значительно меньше. Я имею в виду гумусово-иллювиальные горизонты подзолистых почв, в которых, судя по имею-

[1] Вхождение азота в виде NH_2 или в форме гетероциклического азота (последнее обыкновенно происходит по месту кислорода) должно увеличить процент водорода и уменьшить процент кислорода.

[2] По определениям, сделанным А. И. Наткиной (1940).

щимся материалам, происходит значительное накопление фульвокислот; в то же время органическое вещество в этих горизонтах как в целом, так и особенно в части, растворимой в разведенных минеральных кислотах и обнаруживающей в наибольшей степени сходство с фульвокислотами (или креновой и апокреновой кислотами), характеризуется очень незначительным содержанием азота — около 2—1%.

Эти колебания в содержании азота вполне объяснимы с точки зрения упомянутого уже предположения, что группу фульвокислот можно рассматривать в качестве продуктов конденсации углеводов и уроновых кислот с промежуточными продуктами распада белков; содержание азота в таких продуктах, очевидно, будет зависеть от соотношения между вступающими в реакцию безазотистыми и азотистыми соединениями. Я, однако, оставляю открытым вопрос о ближайших причинах и механизме подобной реакции, так как он требует специальных исследований.

О ФОРМАХ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ФУЛЬВОКИСЛОТ В ПОЧВЕННОМ ГУМУСЕ

Принимая во внимание свойства фульвокислот, естественно задать вопрос, каким образом эти кислоты, обладающие растворимостью в воде в свободном состоянии и в виде солей с одно- и двувалентными основаниями, сохраняются в значительных количествах в составе гумуса в почвах. И далее, почему фульвокислоты, будучи хорошо растворимыми в минеральных кислотах, не извлекаются растворами последних нацело или по крайней мере в значительных количествах при предварительном декальцинировании большинства почв (за исключением гумусо-иллювиальных горизонтов подзолистых почв).

По этому поводу можно привести три возможных объяснения, намеченных в работе Гобсона и Пэджа (Hobson, Page, 1932), а именно:

1) или фульвокислоты (по названным авторам, «негуминовая часть» гумуса) являются составной частью более сложных органических веществ гумуса, гидролизуемых при действии едких и углекислых щелочей;

2) или фульвокислоты образуют нерастворимые соединения или адсорбционные комплексы с минеральными веществами почвы, причем эти соединения или комплексы распадаются при действии щелочей или растворяются в щелочах и разлагаются кислотами;

3) или, наконец, фульвокислоты находятся в связи с гумино-глинным комплексом почв.

Гобсон и Пэдж склоняются в основном в пользу третьего объяснения, принимая во внимание параллелизм в количествах извлекаемых щелочами гуминовых и «негуминовых» веществ. По их мнению, только незначительная часть более растворимых «негуминовых» соединений, находясь в поверхностном слое гумино-глинных гелей, может быть извлечена растворителями, не растворяющими гуминовое вещество (т. е. гуминовую кислоту). Остальная часть негуминовых веществ извлекается только вместе с гуминовыми веществами.

Эта точка зрения, однако, оказывается малосостоятельной, если принять во внимание, что аналогичное поведение фульвокислот наблюдается не только в минеральных почвах, но и в торфах, где гумино-глинный комплекс отсутствует. Это обстоятельство, естественно, исключает в качестве общей причины и второе из приведенных выше объяснений, хотя в частных случаях это объяснение соответствует действительности, например в гумусо-иллювиальных горизонтах подзолистых почв, где фульвокислоты закрепляются в виде соединений с полуторными окислами. Однако часть фульвокислот не осаждается и полуторными окислами.

С моей точки зрения, более общей причиной отмеченной выше устойчивости фульвокислот в почвах и торфах является связь фульвокислот с другой важной составной частью гумуса — с гуминовыми кислотами. Прежде всего отмечу, что предположение о подобной связи находится в полном соответствии с параллелизмом в количествах гуминовых кислот и фульвокислот, извлекаемых щелочами из одной и той же почвы (при различных концентрациях щелочей и разных сроках воздействия),— параллелизмом, который был отмечен в работе Гобсона и Пэджа. Далее, это объяснение одинаково применимо как к минеральным почвам, так и к торфам. Что касается характера предполагаемой связи фульвокислот с гуминовыми кислотами, то здесь, по моему мнению, наиболее естественным и простым будет предположение, что фульвокислоты, являясь высокомолекулярными оксикислотами, обладающими наряду с карбоксильными группами также большим числом гидроксильных спиртовых групп, образуют с гуминовыми кислотами, имеющими характер феполокарбоновых кислот, более сложные соединения по типу с л о ж н ы х э ф и р о в таким образом, что карбоксильные группы одной кислоты, например гуминовой, реагируют (с выделением воды) со спиртовыми группами другой, т. е. в данном примере с фульвокислотами.

Способность оксикарбоновых кислот к образованию сложных эфиров как с другими кислотами (за счет спиртовых групп), так и друг с другом (за счет карбоксильной группы одной кислоты и спиртовой группы другой), а также «внутренних эфиров» (лактонов) у γ- и δ-оксикислот хорошо известна и составляет одну из характерных особенностей этого класса органических соединений (Meyer и Jakobson, 1913). Такая же способность к образованию сложных эфиров друг с другом так называемых депсидов) присуща фенолокарбоновым кислотам, к которым могут быть отнесены гуминовые кислоты.

Принимая во внимание эти свойства оксикарбоновых и феполокарбоновых кислот, можно предполагать, что фульвокислоты и гуминовые кислоты могут давать более сложные комплексы, построенные по типу сложных эфиров, путем соединения двух или более значительного числа молекул кислоты одной группы, т. е. фульвокислот, друг с другом или гуминовых кислот также друг с другом. Однако указанный выше параллелизм в количествах извлекаемых из почвы гуминовых кислот и фульвокислот говорит скорее в пользу предположения о преимущественном образовании эфироподобных комплексов смешанного типа, т. е. фульвокислот с гуминовыми кислотами.

При высокомолекулярном характере гуминовых кислот и фульвокислот, обладающих большим числом как карбоксильных, так и гидроксильных (или фенольных) групп, образующиеся эфироподобные комплексы, конечно, не могут иметь постоянного состава; следовательно, соотношение между гуминовыми кислотами и фульвокислотами в различных почвах может быть очень неодинаковым. Предполагаемые эфироподобные комплексы фульвокислот с гуминовыми кислотами (а также, может быть, друг с другом), естественно, должны отличаться от свободных фульвокислот гораздо меньшей растворимостью в воде, а также устойчивостью к действию разведенных минеральных кислот на холоду, подобно гуминовым кислотам (или даже в еще более высокой степени). Но в то же время эти сложные эфиры должны легко омыляться щелочами, в результате чего в щелочных вытяжках мы уже имеем смесь солей свободных гуминовых кислот и фульвокислот, которые затем легко разделяются при подкислении минеральными кислотами ввиду нерастворимости в последних гуминовых кислот и, наоборот, растворимости фульвокислот. Что именно действие щелочей, а не кислот (при подкислении щелочных вытяжек) приводит к распаду сложного эфироподобного комплекса (или комплексов) гуминовых кислот и фульвокислот, убеждают приведенные выше результаты определений

емкости поглощения аммиака у фульвокислот, получаемые по разности (см. табл. 5) и непосредственно (см. табл. 7). Те и другие определения дают цифры одного порядка. Между тем если бы в щелочной (аммиачной) вытяжке мы имели неразложенный эфироподобный комплекс, разлагаемый при последующем подкислении серной кислотой, то определение косвенным путем (по разности), естественно, дало бы значительно меньшую величину, чем непосредственное определение у свободных кислот.

Но полнота омыления сложных эфиров гуминовых кислот и фульвокислот, очевидно, должна зависеть от вида щелочи, от ее концентрации, от температуры и времени воздействия. Этим, вероятно, могут быть объяснены (по крайней мере отчасти) известные колебания элементарного состава гуминовых кислот, в частности в отношении содержания углерода, при разных способах извлечения, так как при неполном омылении сложных эфиров фульво- и гуминовых кислот осаждаемая гуминовая кислота, вследствие примеси фульвокислот, должна иметь более низкий процент углерода. Это обстоятельство, по всей вероятности, является причиной того, что в моих опытах гуминовые кислоты, извлеченные слабой щелочью — аммиаком, имели более низкий процент углерода, чем исследованные А. И. Наткиной (1940) гуминовые кислоты из аналогичных объектов, выделенные путем обработки почвы 0,1 н. NaOH.

Точно так же и емкость поглощения, а следовательно, и эквивалентный вес гуминовых кислот должны колебаться в зависимости от полноты омыления, иначе говоря, от полноты освобождения (или регенерации) карбоксильных групп. Более высокая емкость поглощения у гуминовых кислот, извлеченных А. И. Наткиной с помощью NaOH, по сравнению с емкостью поглощения гуминовых кислот, выделенных раствором аммиака в моих опытах, может служить подтверждением этого положения.

Предположение о связи гуминовых кислот и фульвокислот по типу сложных эфиров хорошо объясняет также меньшую величину емкости поглощения гумуса в целом по сравнению с отдельно взятыми гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Так, по данным Хиссинка (Hissink, 1926), емкость поглощения хорошо гумифицированного торфа оказалась равной 186 *мг-экв*, т. е. примерно в два раза ниже емкости поглощения гуминовой кислоты и фульвокислот.

Принимая во внимание, что главную массу торфа составляют гуминовые кислоты и фульвокислоты, это понижение емкости поглощения у торфа можно объяснить тем, что часть карбоксильных групп названных кислот израсходована на образование эфироподобных комплексов [1].

Укажу еще, что в связи с выдвигаемым мною предположением получает объяснение отмеченное еще Мульдером обстоятельство, что «при обработке щелочами гуминовая (и ульминовая) кислоты не только растворяются и соединяются с щелочами, но они также изменяются, так как до обработки они очень мало растворимы в воде, а после осаждения из щелочного раствора соляной кислотой становятся более растворимыми» (Mulder, 1861—1862, стр. 318). Отсюда Мульдер заключал, что кислотный характер гуминовой и ульминовой кислот обнаруживается только в том случае, если они в почве соединены или были в соединении с щелочами («Die Alkalien machen den auflösbaren Theil erst zu Säuren»). С точки зрения выдвигаемого мною предположения о связи гуминовых кислот и фульвокислот в почвах по типу сложных эфиров, отмеченное Мульдером увеличение растворимости гуминовой кислоты и проявление ее кислых свойств (правильнее, конечно, говорить об усилении кислых свойств) после обработки щелочами легко объясняются происходящим при этой обработке омылением сложных эфироподобных комплексов с образованием относительно более простых свободных гуминовых кислот и фульвокислот.

[1] В минеральных почвах причиной уменьшения емкости поглощения гумусовых веществ может быть также их связь с полуторными окислами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в настоящей работе материалы приводят к заключению, что так называемые фульвокислоты, по Одену, соответствующие группе «креновой» и «апокреновой» кислот Берцелиуса, а также «гумалевой» кислоте или «негуминовой» части гумуса по другим авторам, представляют собой высокомолекулярные азотсодержащие оксикарбоновые кислоты с эквивалентным весом (по отношению к NH_3) около 300 (в среднем), т. е. такого же порядка, как и у гуминовых кислот. От последних фульвокислоты, кроме светлой (желтой) окраски и растворимости в воде и кислотах, отличаются значительно более низким процентом углерода (<50%) и более высоким содержанием элементов воды, обнаруживая в этом отношении близость к углеводам.

Принимая во внимание способность фульвокислот отщеплять CO_2 при кипячении с 12% HCl, давать редуцирующие сахара и, по данным Гобсона и Пэджа (Hobson, Page), аминокислоты при кислом гидролизе, образование фульвокислот с химической точки зрения можно представлять как конденсацию урановых кислот и углеводов с продуктами распада белковых веществ.

В почвах фульвокислоты в некоторых случаях, например в гумусово-иллювиальных горизонтах подзолистых почв, закрепляются в форме не растворимых в воде, но растворимых в кислотах (и щелочах) соединений с полуторакислами. Более же общей причиной закрепления фульвокислот в гумусе почв и в торфах, по мнению автора, является их связь с гуминовыми кислотами. По поводу характера этой связи высказывается предположение об образовании в почвах (и торфах) более сложных и поэтому менее подвижных (т. е. нерастворимых) смешанных комплексов фульво- и гуминовых кислот, построенных по типу сложных эфиров; эти эфироподобные комплексы, будучи устойчивы к действию разведенных кислот на холоду, легко омыляются при действии щелочей, давая растворимые соли свободных фульво- и гуминовых кислот.

Исследования продолжаются [1].

ЛИТЕРАТУРА

Вакcман С. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе (перев с англ.) М., Сельхозгиз, 1937.

Вильямс В Почвоведение. Сельхозгиз 1936

Кожин В. И. Состав и свойства органических веществ почвы под еловыми насаждениями Охтенской лесной дачи — Почвоведение, № 4, 1931.

Сибирцев Н Почвоведение М, 1900—1901

Тюрин И. В Микрохромовый метод определения общего азота в почве.— Почвоведение, 1933, № 2.

Тюрин И В Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах.— Пробл. сов. почвоведения, 1936, сб 2

Тюрин И В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. М — Л , Сельхозгиз, 1937.

Шмук А А. К химии органического вещества почвы.— Труды Кубанского с.-х. ин-та, 1924, т 1, вып. 2, стр. 1—90.

Шмук А. К вопросу о химической природе органических веществ в почве.— Почвоведение, 1930а, № 3.

Шмук А К вопросу о химической природе органических веществ в почве.— Бюлл почвовед № 5—7, 1930б, стр. 35—80.

[1] После того, как настоящая статья была сдана в печать, мною сделано разделение группы фульвокислот из подзолистой почвы на две фракции: 1) осаждаемую гидроокисью алюминия и 2) не осаждаемую, и произведено исследование их состава и некоторых свойств. Результаты этого исследования будут опубликованы в особой статье.

Прим. Ред Результаты были опубликованы в статье И. В. Тюрина «Из результатов работ по изучению состава гумусов в почвах СССР» (Пробл. сов почвоведения, 1940, сб. 11).

Berzelius I. Underöknig af vattnet i Porla Källa.— Ann. phys chem, v 105. p. 3, 238, 1833 (цитировано по S. Oden, 1919 и 1922).
Berzelius I. Lehrbuch der Chemie. Dresden u Leipzig, 1839
Boratynski K., Mattson S. The electro-chemistry of Soil formation· III The humate complex — Ann. Agric. Coll. Sweden, 1939, v. 177, S. 63—120
Fuchs W. Über die sogenannte «Nitro»-Huminsäure — Brennstoff — Chemie, 1923. Bd 9, H. 11, S. 178—182.
Fuchs W. Die Chemie der Kohle Berlin, Springer, 1931.
Gortner R A The organic matter of the soil I Some data of humus, humus carbon, and humus nitrogen — Soil Sci, 1916, v. 2, p. 395—442
Hermann R. Chemische Untersuchung des Tschernosems oder der schwarzen Ackererde der südlichen Gouvernments — J prakt. Chem., 1837, Bd 12, S 277—292. Untersuchungen über den Modern — J prakt. Chem, 1841, Bd 22, S 65—81; 1842, Bd. 23, S. 375—386; Bd 25, S. 165—188, 189—206
Hissink D J, Van Der Spek J Ueber Titrationskurven von Humusböden — Trans. Internat Soc. Soil Sci. (Groningen), 2nd Comm A, p 72—93, 1926
Hobson R P, Page H. J. Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil. VIII The nature of the organic nitrogen compounds of the soil: «nonhumic» nitrogen — J Agric Sci, 1932, v 22, p. 516—526.
Kaunert P Zur Frage der qualitativen und quantitativen Verhältnisse der Huminsubstanzen in der Braunkohle.— Braunkohlenarchiv, 1926, II 10, S. 39, 87 (цит по Fuchs W., 1930).
Marcusson J Torfzusammensetzung und Ligningtheorie.— Z. angew Chem., 1925, Bd. 38, S 339—341.
Marcusson J Lignin and Oxycellulosetheorie — Z. angew. Chem, 1926, 39, S. 898—900
Meyer V und Jakobson P Lehrbuch der organischen Chemie 2 Aufl, Bd. I, 2 Teil 1913, S. 532
Mulder G. J. Ueber die Bestandteile der Ackererde.— J prakt Chem, 1844, 32, S. 321—344
Mulder G Die Chemie der Ackerkrume übers. v. J Müller Berlin, 1861—1862.
Oden S Die Huminsäuren.— Kolloidchem. Beih., 1919, Bd 11, H. 3—9 S. 75—260
Popp M Die Konstitution der Humussäure. Brennstoff — Chemie, 1920, Bd 1, S. 58—59.
Schreiner O., Shorey E C. Chemical nature of soil organic matter — U. S. Dept Agric. Bur. Soils Bull., 1910, 74.
Staněk V., Nemec T. Über die neue mikroanalytische Methode zur Elementaranalyse, zur Bestimmung von Halogenen und Stickstoff und zur Identifizierung organischer Substanzen.— Z. analyt. Chem., 1933, Bd. 95, H. 7 und 8, S. 244—260.
Waksman S A The origin and nature of the soil organic matter of soil «Humus» — Soil Sci., 1926, v. 22, p. 221—232
Waksman S Humus. Origin, chemical composition and importance in nature. London. Balliere, Tindall a Cox, 1936, p 51

О СОСТАВЕ ГУМУСА В ИСКОПАЕМЫХ ПОЧВАХ[1]

Ископаемые, или погребенные, почвы привлекают внимание исследователей большей частью как характерные памятники физико- и биогеографических условий прошлого. Но они представляют также большой интерес для изучения природы почвенного гумуса, так как являются ценными объектами для выяснения вопросов о характере изменений и о степени устойчивости почвенного гумуса как в целом, так и в особенности отдельных его соединений при разложении в течение длительного периода времени. Ископаемые почвы это как бы опыт, поставленный самой природой, на основе которого можно надеяться подойти к решению вопроса о сравнительной устойчивости различных групп гумусовых веществ и о природе наиболее устойчивой части почвенного гумуса.

Как известно, широким распространением и наибольшим вниманием со стороны почвоведов и геологов-четвертичников у нас в СССР пользуются ископаемые почвы в лёссовых отложениях Украины и в прилегающих к ней районах РСФСР. Как правило, гумусовые горизонты этих ископаемых почв, несмотря на более или менее интенсивную (во влажном состоянии) темную окраску, особенно при сравнении со светлой палевой окраска лёсса, характеризуются очень незначительным содержанием органического углерода, которое при обычно принятом пересчете (×1,724) дает в большинстве случаев не больше 1% гумуса.

Это обстоятельство являлось, между прочим, одним из доводов против признания ископаемых гумусовых горизонтов погребенными почвами. Так, говоря об описанных Флоровым гумусовых горизонтах в киевских лёссах, Глинка писал, что хотя они по своей внешности более всего напоминают чернозем, за последний их принять нельзя. «Несмотря на их иногда интенсивно-темную окраску, гумуса в них содержится максимум 1,13%, а иногда и значительно меньше: 0,77; 0,66 и даже 0,43 и 0,42%. Думать о том, что когда-то накопившийся в древней почве гумус впоследствии разложился, едва ли можно, так как при условии погребения почвы трудно ожидать *тления* органических остатков. Можно, согласно *Потонье*, говорить лишь о *перегнивании*, а последнее ведет к обуглероживанию, которое здесь, очевидно, и произошло. На это указывает интенсивно-темная окраска при небольшом содержании гумуса» (Глинка, 1923, стр. 331).

Однако соображения, высказанные в приведенной цитате, нельзя считать убедительными По Потонье (Potonie, 1910), под словом *тление* подразумевается процесс, ведущий к полному окислению, в результате которого не остается органического материала[2]; следовательно, тление в чистом виде не наблюдается даже в большинстве и современных почв, в частности в черноземах. Что же касается перегнивания (по Потонье — Vermoderung), то этим термином обозначается процесс, происходящий при менее полном доступе воздуха, чем тление (но при более полном, чем

[1] Почвоведение, 1940, № 2. (В соавторстве с Е. И Тюриной.)
[2] Es bleiben keine brennbaren C-haltigen Produkte zuruck

образование торфа), и в результате его образуется перегной (Moder) — образование, к которому относится почвенный гумус.

Но при этом, как известно, происходит не только относительное увеличение содержания углерода («обуглероживание»), но и одновременно разложение более или менее значительной части исходного органического вещества.

Таким образом, «обуглероживание», если оно и происходит в погребенных почвах, не исключает одновременного, более или менее значительного разложения гумуса. Поэтому низкое содержание гумуса в ископаемых гумусовых горизонтах не может противоречить предположению, что эти горизонты принадлежат действительно погребенным почвам, имевшим до погребения значительно более высокое содержание гумуса.

Этому предположению не противоречат характерные особенности лёссовых (и лёссовидных) наносов юга Европейской части СССР — их рыхлость, значительная порозность (скважность) и глубокое залегание грунтовых вод, вследствие чего ископаемые гумусовые горизонты здесь находятся, как правило, в условиях, допускающих некоторый приток кислорода, необходимый для окислительного разложения. Само собой разумеется, что эти соображения относятся не только к гумусовым горизонтам ископаемых почв, сохранившихся in situ, на месте своего образования, но и к тем гумусированным горизонтам лёсса, которые представляют собой наносы, образованные из материала разрушавшихся в свое время почв.

Имеющиеся в литературе материалы о составе гумуса ископаемых почв и о характере изменений, происходящих в нем после погребения почв, чрезвычайно ограничены и не могут считаться достаточно обоснованными.

По Р. С. Ильину (1916), гумус погребенных почв отличается от гумуса современных почв трудной растворимостью в соде. Например, 1% раствор соды без кипячения извлек из современной почвы, содержащей 2,1% гумуса, гуминовой кислоты 1,52%, т. е. 72,04% от общего количества гумуса, и креновой и апокреновой кислот — 0,11%, т. е. 5,21% от гумуса. Из погребенной почвы (подзолистого типа) с 0,57% гумуса 1% раствор соды без кипячения извлек только 0,06% гуминовой кислоты, что составляет 10,53% от всего гумуса[1] и 0,15%, т. е. 26,31% от гумуса, креновой и апокреновой кислот. Таким образом, общее количество растворимых в 1% соде гумусовых веществ составляет для погребенной почвы только 36,84% от общего содержания гумуса. В то же время, однако, автор указывает, что нерастворившегося гумуса определено по Густавсону 0,04%, что составляет всего 7,01% от первоначального содержания гумуса исследованной ископаемой почвы. Следовательно, при произведенных определениях учтено гумуса только 0,25% к почве, или 43,85% от общего его содержания, определенного по методу Густавсона. Это обстоятельство не может не возбудить сомнения в достоверности приведенных в статье Р. С. Ильина данных[2]. Несмотря на это, они дали И. Д. Седлецкому (1937, стр. 71) основание высказать мнение, что «органическое вещество в ископаемых почвах составлено почти исключительно остаточным гумусовым углем, который не растворяется в щелочах» («остаточным гумусовым углем» автор называет фракцию гумина почвенного гумуса). Происхождение такого состава гумуса в погребенных почвах Седлецкий объясняет тем, что после погребения почв продолжалось разрушение (минерализация) гуминовых, фульво- и гиматомелановой кислот. «Не подвергались только разрушительному процессу гумусовые угли, которые являются весьма устойчивыми соединениями». Это предположение автор подкреп-

[1] В статье Р. С. Ильина, по-видимому, ошибочно написано 1,05%

[2] Сомнение в достоверности этих данных возбуждает и слишком высокая цифра содержания гуминовой кислоты в гумусе современной почвы (72,04%).

ляет следующим расчетом. Содержание гумусовых углей (фракции гумина) в гумусе черноземов составляет 20%, что при среднем содержании гумуса в черноземах в 8% составляет 1,6% к почве; эта цифра, по мнению Седлецкого, очень близка к указанному выше максимальному содержанию гумуса в киевских погребенных почвах (1,13%). На этом основании Седлецкий (1937, стр. 71) заключает, что «органическая масса ископаемых почв представляет собой не что иное, как гумусовые угли первичных погребенных почв. Гумусовые угли почв обладают той же высокой степенью сохраняемости, как и бурые угли, потому что имеют весьма стойкую структуру» [1].

Однако хорошо известно, что главной составной частью бурых углей являются гуминовые кислоты (Fuchs, 1931, стр. 170—171), которым, очевидно, и должны быть приписаны «высокая степень сохраняемости» и «весьма прочная структура» бурых углей. Известно также, что даже каменные угли, состоящие почти целиком из нерастворимых в щелочи гуминов, при медленных процессах окисления под влиянием кислорода воздуха (а такие процессы, очевидно, возможны в погребенных почвах) претерпевают глубокие изменения, превращаясь опять-таки в растворимые в щелочи гуминовые кислоты (Орлов, 1934).

Таким образом, предположения и выводы Седлецкого по вопросу о составе гумуса в ископаемых почвах не обоснованы экспериментально и находятся в противоречии с известными фактами, на основании которых в составе гумуса ископаемых почв можно скорее предполагать наличие гуминовых кислот, а не гуминов.

В настоящее время нами получены некоторые материалы по вопросу о составе гумуса в погребенных почвах лёссовых отложений юга Курской области. Эти образования явились предметом специального исследования со стороны проф. В. Н. Сукачева; образцами (№ 3, 4, 5 и 6), любезно предоставленными им, мы в основном и воспользовались для анализа.

Два образца погребенных почв (№ 1 и 2) были взяты одним из нас (И. В. Тюриным) во время совместной экскурсии с В. Н. Сукачевым (в 1937 г.). Кроме того, для сравнения состава гумуса погребенных почв с составом гумуса современных почв лесостепи нами были подвергнуты исследованию чернозем и серая слабооподзоленная лесная почва того же района.

Приведем краткое описание исследованных образцов [2].

№ 1. Погребенная подзолистая почва с хорошо сохранившимися горизонтами A_1, A_2 и B. Залегает на глубине 5 *м*, для анализа взят горизонт A_1. Местонахождение — овраг против хутора «Слепа баба», по правому берегу р. Гостенки (приток р. Ворсклы), в окрестностях с. Борисовки Курской области.

№ 2. Погребенный намытый гумусовый слой темновато-серого цвета мощностью 15 *см*, лежащий непосредственно над горизонтом A_1 погребенной подзолистой почвы № 1 (там же).

№ 3. Сильно гумусированный горизонт лёссовидного суглинка, залегающий на глубине от 5,1 до 9,3 *м*; образец взят с глубины 7,5 *м*. Внизу этот горизонт резко граничит с типичным светло-серым подзолистым горизонтом мощностью 0,8 *м*, а кверху постепенно переходит в лёссовидный суглинок, в котором на глубине 3,5—3,9 *м* наблюдается интенсивно гумусированный горизонт с языками на нижней границе. Местонахождение — овраг «Мишин Яр», с левой стороны р. Гостенки, в окрестностях с. Борисовки.

№ 4. Интенсивно темная слоистая порода мощностью около 2,4 *м*, залегающая на глубине от 9 до 11,4 *м* в слоистой песчано-суглинистой толще озерных отложений, частью гумусированных, на которые сверху налегает лёссовидный суглинок с хорошо выраженной подзолисто-болотной почвой в нижней его части. Местонахождение — овраг, врезающийся в плато, близ с. Монготпи Борисовского района.

№ 5. Интенсивно гумусированный горизонт мощностью 0,5 *м*, внедряющийся языками в нижележащий лёссовидный суглинок, в котором наблюдается значительное количество кротовин и известковых журавчиков. Названный горизонт, представляю-

[1] Те же положения изложены в особой статье И. Д. Седлецкого «Почвообразование и углеобразование» (1936).

[2] Описание образцов № 3—6 сделано по материалам проф. В. Н. Сукачева.

щий, по-видимому, гумусовый горизонт погребенной почвы черноземного типа, залегает на глубине 13,25—13,75 *м* от поверхности. Выше его располагается слоистая толща из типичного и песчанистого лёсса, в которой наблюдаются несколько слабо гумусированных горизонтов и один подволистый. Местонахождение — овраг у д. Лантуховки Курской области.

№ 6. Верхняя часть довольно интенсивно окрашенного гумусом, вскипающего от HCl горизонта с кротовинами, залегающего на глубине 6,3—7,8 *м* от поверхности; образец взят с глубины 6,5 *м*: горизонт подстилается карбонатным лессовидным суглинком мощностью 1 *м*, ниже которого снова залегает гумусированный слой мощностью 0,5 *м*. Два слабо гумусированных слоя наблюдаются также в вышележащей толще лёссовидного суглинка. На значительном протяжении обнажающейся толщи, на глубине от 5 до 10 *м*, наблюдаются следы кротовин. Местонахождение — овраг «Глубокий Яр» у совхоза близ с. Борисовки.

Как видно из приведенных кратких описаний, к погребенным почвам in situ, оставшимся на месте своего образования, можно отнести разрез № 1, представляющий погребенную подзолистую почву, и № 5, представляющий погребенную черноземную (может быть, частично смытую) почву. Остальные гумусовые горизонты, судя по их значительной мощности (№ 3 и 4) или по резкости нижней границы (№ 2 и 6), должны быть отнесены к наносным образованиям (делювий), сложенным из материала смытых гумусовых горизонтов почв.

Современные почвы лесостепи, исследованные для сравнения, были представлены следующими образцами.

№ 7. Мощный пылевато-суглинистый чернозем с поля близ с. Борисовки, горизонт А 10—30 *см*.

№ 8. Серая слабоподзоленная суглинистая почва из квартала 10 заповедной дубравы «Лес на Ворскле» близ с. Борисовки, горизонт A_1 5—15 *см*.

Исследование качественного состава гумуса в перечисленных образцах заключалось в определении следующих групп веществ: а) битумов (восков и смол), б) легко растворимых веществ при декальцинировании почвы 0,1 н. H_2SO_4, в) гуминовой кислоты, растворимой в 0,1 н. NaOH, г) веществ, остающихся в кислом растворе после осаждения гуминовой кислоты из щелочной вытяжки (фракция фульвокислот), д) веществ, гидролизуемых 1,0 н. H_2SO_4, и е) фракции гуминов, т. е. остатка от извлечения предыдущих групп.

При этом мы применили такой ход анализа[1].

1. Навеска почвы в 50 *г* подвергалась исчерпывающему экстрагированию спирто-бензольной смесью (1 · 1). В полученном экстракте производилось определение битумов.

2. Экстрагированная навеска, после удаления спирто-бензола, подвергалась многократной обработке 0,1 н. H_2SO_4 при комнатной температуре для удаления обменного Ca, а в некоторых почвах — и небольших количеств углекислого кальция. Полученный путем декантации и фильтрования (через воронку Шотта № 4) раствор стущался до небольшого объема, и в нем определялись органический углерод, общий и аммиачный азот.

3. Из декальцинированной почвы извлекались гуминовая кислота и фульвокислоты путем обработки 0,1 н. NaOH, при взбалтывании и отстаивании, с прибавлением сернокислого натрия для коагуляции глинистых частиц, как это описано в статье Тюрина и Пономаревой (1937, стр. 133—134). В полученной щелочной вытяжке производилось осаждение гуминовой кислоты путем подкисления серной кислотой; полученный осадок снова растворялся в слабой щелочи, раствор доводился до определенного объема и из него брались отдельные порции для осаждения гуминовой кислоты с последующим определением сухого веса, золы, углерода и азота.

4. Кислый фильтрат после осаждения гуминовой кислоты стущался до объема в 1 *л*, после чего в отдельных порциях раствора производилось

[1] Аналитическая часть работы выполнена Е. И. Тюриной.

определение углерода и азота, а также редуцирующих сахаров (после предварительного гидролиза при 1,0 н. концентрации серной кислоты).

5. Остаток почвы после щелочной вытяжки подвергался гидролизу пятикратным количеством 1,0 н. H_2SO_4 (4,9%) в течение 5 час. в кипятильнике Кока. В полученном гидролизате определялись углерод и редуцирующие сахара.

6. В остатке почвы после гидролиза определялось содержание углерода и азота фракции гуминов (ввиду незначительного содержания веществ, гидролизуемых 1,0 н. H_2SO_4, в ископаемых почвах мы исключили операцию последующего гидролиза 80% H_2SO_4).

Результаты анализов приводятся в табл. 1—5. В табл. 1 даны результаты определений общего содержания углерода, азота и гумуса во взятых для исследования почвах; содержание гумуса вычислено путем умножения процента органического углерода на обычно принятый коэффициент 1,724.

Таблица 1

Содержание органического углерода, азота и гумуса в исследованных ископаемых и современных почвах

№ почвы	Почва	Гигроскопическая вода, %	% к сухой почве			C . N
			C	N	Гумус (C×1,724)	
	Ископаемые почвы					
1	Погребенная подзолистая, горизонт A_1	1,75	0,256	0,039	0,444	6,6
2	Намытый гумусовый горизонт над погребенной подзолистой почвой	2,57	0,477	0,050	0,822	9,5
3	Сильно гумусированная порода мощностью 4 *м* (делювий?) . . .	3,24	0,783	0,084	1,350	9,3
4	Погребенный гумусовый горизонт мощностью 2,5 *м*	3,58	0,389	0,045	0,670	8,6
5	Погребенная черноземная	4,31	0,534	0,067	0,920	8,0
6	Погребенный гумусовый горизонт (делювий?)	3,82	0,603	0,065	1,040	9,3
	Современные почвы:					
7	Мощный чернозем, горизонт А 20—40 *см*	6,36	3,580	0,309	6,180	11,6
8	Серая слабоподзоленная, горизонт A_1 5—15 *см*	1,80	2,020	0,193	3,460	10,4

Как можно видеть из данных табл. 1, содержание органического углерода в ископаемых почвах колеблется в пределах от 0,25 до 0,78%, что соответствует 0,44—1,35% гумуса. Интересно отметить, что ископаемая почва № 4, описанная как погребенная болотная почва, не выделяется по содержанию гумуса, которого в этой почве (несмотря на более темную окраску) не больше, а даже меньше, чем в некоторых других почвах (за исключением только почвы № 1). По сравнению с современными почвами лесостепи ископаемые почвы отличаются несколько повышенным содержанием азота в гумусе, о чем можно судить по более узким отношениям $\frac{C}{N}$; однако для большинства почв эта разница по сравнению с современными почвами невелика,

В табл. 2 приведены результаты исследования качественного состава гумуса в ископаемых и современных почвах, выраженные в процентах к почве Для удобства обозрения и в целях лучшей сравнимости данные табл. 2 пересчислены таким образом, что содержание углерода каждой фракции выражено в процентах к общему содержанию углерода в почве (точнее — к сумме углерода всех фракций), а содержание азота каждой

Таблица 2

Состав гумуса в ископаемых и современных почвах, % к почве, высушенной при 105°

№ почвы	Битумы	Растворяется при декальцинировании		Гуминовая кислота			Фильтрат от гуминовой кислоты (фульвокислоты)		Гидролизуется 1,0 н H_2SO_4		Остаток (гумины)	
		C	N	общее количество	C	N	C	сахар × 0,9 (гексозы)	C	сахар × 0,9 (гексозы)	C	N
						Ископаемые почвы						
1	0,017	0,014	0,0010	0,142	0,087	0,008	0,057	Не опр	0,009	0,008	0,092	0,026
2	0,027	0,025	0,0030	0,342	0,200	0,014	0,072	»	0,018	0,004	0,141	0,030
3	0,050	0,023	0,0020	0,694	0,418	0,027	0,114	0,027	0,030	0,028	0,207	0,036
4	0,035	0,016	0,0014	0,182	0,111	0,007	0,090	0,020	0,012	0,002	0,189	0,026
5	0,049	0,026	0,0030	0,326	0,190	0,013	0,127	0,020	0,033	0,016	0,175	0,035
6	0,055	0,039	0,0040	0,295	0,178	0,015	0,155	0,028	0,045	0,031	0,184	0,036
						Современные почвы						
7	0,137	0,106	0,012	2,300	1,329	0,081	0,726	0,360	0,398	0,281	0,828	0,091
8	0,077	0,034	0,006	0,570	0,330	0,027	0,600	0,350	0,297	0,300	0,640	0,071

фракции — к общему азоту почвы. Перечисленные таким образом результаты приведены в табл. 3 и 4.

Обратимся прежде всего к табл. 3, дающей представление о групповом составе гумуса по содержанию углерода в отдельных фракциях.

Содержание битумов в гумусе ископаемых почв колеблется от 4,2 до 6.2%; оно, следовательно, лишь незначительно отличается от содержания битумов в гумусе современных почв в сторону некоторого увеличения. Можно добавить, что выход битумов не увеличивается и в том случае, когда (в специальной серии определений) экстрагирование спирто-бензолом не предшествовало декальцинированию, а следовало за ним, т. е. когда можно было ожидать повышения выхода битумов за счет смоляных кислот, связанных с основаниями почвы.

Таблица 3

Распределение органического углерода по фракциям гумуса, % к общему углероду почвы

№ почвы	Битумы *	Растворяется при декальцинировании	Растворяется в 0,1 н. NaOH			Гидролизуется 1,0 н H_2SO_4	Сумма (5+7)	Остаток (гумин)
			гуминовая кислота	фульвокислоты	всего			
				Ископаемые почвы				
1	4,5	5,2	32,0	21,1	53,1	3,3	24,4	33,9
2	4,2	5,2	41,9	15,2	57,1	3,8	19,0	29,7
3	4,3	2,8	50,5	13,8	64,3	3,6	17,4	25,0
4	5,7	3,6	25,0	20,3	45,3	2,7	23,0	42,7
5	6,0	4,4	32,4	21,7	54,1	5,6	27,3	29,9
6	6,2	6,1	27,8	24,3	52,1	7,0	31,3	28,6
				Современные почвы				
7	2,8	3,1	38,1	20,8	58,9	11,4	32,2	23,8
8	2,7	1,7	16,9	30,7	47,6	15,2	45,9	32,8

* Ввиду того, что углерод в битумах непосредственно не определялся, содержание его вычислено, исходя из допущения, что в битумах содержится 72% углерода

Таблица 4

Распределение органического азота по фракциям гумуса, % к общему азоту почвы

№ почвы	Растворяется при декальцинировании		Гуминовая кислота		Фильтрат от гуминовой кислоты и гидролизат 1,0 н H_2SO_4		Остаток (гумины)	
	N	C N	N	C N	N	C N	N	C N
				Погребенные почвы				
1	2,6	14,0	20,9	10,7	9,8	16,5	66,7	3,5
2	6,0	8,3	28,0	14,1	6,0	30,0	60,0	4,7
3	2,4	11,5	32,6	15,2	22,1	7,7	42,9	5,8
4	3,1	8,8	24,4	16,2	14,7	15,5	57,8	6,9
5	4,5	8,7	28,4	14,2	14,9	16,0	52,2	5,0
6	6,1	9,8	27,7	12,3	10,8	18,5	55,4	5,1
				Современные почвы				
7	3,9	9,0	26,2	16,3	40,4	9,0	29,5	9,1
8	3,2	5,7	14,2	12,2	45,3	10,4	37,4	9,0

Следующая фракция веществ, растворимых в 0,1 н. H_2SO_4 при декальцинировании, составляет в ископаемых почвах незначительную часть гумуса (от 2,8 до 6,1% по углероду), и в этом отношении последний почти не отличается от гумуса современных черноземов. По содержанию органического азота (табл. 4) эта фракция только в двух случаях (почвы № 1 и 3) оказалась беднее азотом, чем весь гумус в целом; в остальных ископаемых почвах отношение C : N в этой фракции почти одинаково с отношением C : N во всем гумусе (см. табл. 1).

Главную часть гумуса ископаемых почв составляют вещества, растворимые (после предварительного декальцинирования) в 0,1 н. NaOH. Содержание этих веществ по углероду колеблется от 45,3 до 64,3% и в большинстве исследованных ископаемых почв превышает 50%. Величины того же порядка мы имеем и для современных почв лесостепи, где содержание веществ, растворимых в 0,1 н. NaOH, варьирует от 47,6 до 58,9%.

Более половины растворимых в щелочи веществ во всех погребенных почвах приходится на долю гуминовой кислоты.

Относительное содержание гуминовой кислоты в гумусе ископаемых почв колеблется в довольно широких пределах — от 25,0 до 50,5%, но в среднем оно приближается к относительному содержанию гуминовой кислоты в черноземах, где колебания обыкновенно лежат в пределах 30—45%.

Какой-либо определенной зависимости содержания гуминовой кислоты от характера ископаемой почвы на исследованном материале установить не удается. Можно отметить, что в случае ископаемых гумусовых горизонтов в одном и том же профиле, как это имеет место для образцов № 1 и 2, относительное содержание гуминовой кислоты выше у почвы с более высоким содержанием гумуса. Эта зависимость сохраняется и при сравнении только что указанных почв (№ 1 и 2) с почвой № 3, которая по условиям залегания аналогична образцу № 2.

№ почвы	% гумуса	% гуминовой кислоты в гумусе
1	0,444	32,0
2	0,822	41,9
3	1,350	50,5

Из этого сопоставления можно было бы также сделать вывод о зависимости содержания гуминовой кислоты от типа исходной почвы, так как образец № 1 представляет горизонт A_1 погребенной подзолистой почвы,

а образцы № 2 и 3 принадлежат к наносным образованиям, состоящим из материала смытых, более гумусных почв, вероятно черноземного или близкого к нему типа.

Но при переходе к остальным ископаемым почвам (№ 4—6), залегающим в других условиях, указанная зависимость уже не имеет места; так, ископаемая подзолистая почва № 1 с содержанием гумуса 0,444% и ископаемая почва черноземного типа № 5 с 0,920% гумуса имеют одно и то же относительное содержание гуминовой кислоты (32,0 и 32,4%).

Таким образом, причину значительных колебаний содержания гуминовой кислоты в гумусе ископаемых почв следует, по-видимому, искать не только в различном составе гумуса первоначальных почв, но также и в неодинаковых условиях и в различной продолжительности пребывания почв в ископаемом состоянии.

Относительное содержание веществ, переходящих в кислый фильтрат при осаждении гуминовой кислоты, в гумусе ископаемых почв колеблется в пределах от 13,8 до 24,3%, составляя в среднем около 20%. Эта величина очень близка к содержанию названной фракции в верхнем горизонте современного чернозема и заметно меньше, чем в гумусе современной оподзоленной почвы лесостепи.

Относительно природы этой фракции можно отметить следующее. После сгущения кислого раствора значительная часть составляющих ее веществ осаждается при прибавлении алюминиевых квасцов при pH 4,8—4,9, обнаруживая, таким образом, сходство с фульвокислотами почвенного гумуса в современных почвах. Определение редуцирующих сахаров, после предварительного гидролиза 1,0 н. H_2SO_4, показало незначительное содержание в этой фракции углеводов (см. табл. 2) — всего около 10% (по углероду), тогда как в современных почвах содержание углеводов (определяемое по редуцирующим сахарам) в аналогичной фракции кислого фильтрата после осаждения гуминовой кислоты составляет около 20—25%.

Как можно далее видеть из табл. 3, гумус ископаемых почв характеризуется очень незначительным содержанием веществ, гидролизуемых после щелочной вытяжки 1,0 н. H_2SO_4. В четырех исследованных почвах эти вещества составляют всего около 3—4% всего гумуса по углероду; в двух остальных почвах содержание гидролизуемых веществ повышается до 6—7%, тогда как содержание аналогичной группы веществ в гумусе горизонта А чернозема составляет 11,4%.

Определение в гидролизате редуцирующих сахаров показало в большинстве ископаемых почв значительно более низкое их содержание относительно данной фракции, чем в современных почвах (см. табл. 2).

Пониженное содержание гидролизуемых веществ в гумусе ископаемых почв компенсируется некоторым увеличением содержания негидролизуемого и не растворимого в щелочи (неомыляемого) остатка гумусовых веществ, которые могут быть названы почвенными гуминами. Следует, однако, отметить, что только в одной из исследованных ископаемых почв (№ 4) наблюдается значительно повышенная величина этой фракции, достигающая 42,7% от всего гумуса по углероду.

Вместе с тем только в этой почве содержание гуминов значительно превышает содержание гуминовой кислоты. В остальных ископаемых почвах количества обеих названных фракций примерно одинаковы (в почвах № 1, 5 и 6) или содержание гуминов значительно уступает содержанию гуминовой кислоты (почвы № 2 и 3).

В общем же, за исключением почвы № 4, содержание гуминов в гумусе ископаемых почв только немногим больше содержания аналогичной фракции в современном черноземе и практически не превышает величины, полученной для фракции гуминов в гумусе оподзоленной почвы лесостепи.

Только что законченный обзор группового состава гумуса сделан нами, как уже было отмечено, на основании распределения органического угле-

рода по перечисленным фракциям. Другая картина наблюдается в отношении распределения по тем же фракциям азота. Как можно видеть из данных табл. 4, более половины всего азота принадлежит фракции гуминов; исключение составляет только почва № 3, где азот остатка составляет несколько меньше половины общего азота почвы (42,9%), но и в этой почве на долю гуминов приходится наибольшее количество азота по сравнению с другими фракциями, хотя по содержанию углерода фракция гуминов здесь в 2 раза меньше, чем фракция гуминовой кислоты.

Таким образом, фракция гуминов в гумусе ископаемых почв характеризуется обогащением азотом, что хорошо видно по отношению C : N; последнее в группе гуминов заметно сужено по сравнению с отношением C : N во всем гумусе. Следует отметить, что тенденция к этому наблюдается и в современных почвах лесостепи (особенно в нижних горизонтах), но в ископаемых почвах обогащение фракции гуминов азотом выражено значительно рельефнее. Естественно, что это явление сопровождается относительным обеднением других фракций, а именно фракции гуминовой кислоты и особенно фракции фульвокислот (вместе с веществами, гидролизуемыми 1,0 н. H_2SO_4).

Чтобы закончить рассмотрение полученных данных, остановимся еще на данных, характеризующих состав гуминовых кислот.

Таблица 5

Состав гуминовых кислот из ископаемых и современных почв

№ почвы	Содержание золы, % к сухому веществу	C	N	Степень окисленности ($\pm d$)	O	H
		% к беззольной гуминовой кислоте			вычисленные по степени окисленности, %	
		Ископаемые почвы				
1	16,23	61,17	5,74	+ 6,7	29,54	3,55
2	3,30	58,55	4,10	+15,3	35,07	2,28
3	2,90	60,22	3,95	+13,66	33,53	2,30
4	7,10	60,83	3,76	+14,29	33,33	2,18
5	1,78	58,21	4,09	+14,88	35,24	2,46
6	5,06	60,49	4,93	+14,76	32,44	2,24
		Современные почвы				
7	3,35	57,80	3,54	+6,2	34,75	3,91
8	2,40	57,89	4,74	±0,0	32,05	5,32

Из данных табл. 5. можно видеть, что гуминовые кислоты, выделенные из ископаемых почв, в большинстве случаев отличаются от гуминовых кислот из современных почв лесостепи несколько более высоким содержанием углерода; что же касается содержания азота, то оно, за исключением одной ископаемой почвы № 1, колеблется в тех же пределах, как и у гуминовых кислот из современных почв. Содержание золы в большинстве случаев незначительно, и только у гуминовой кислоты из ископаемой подзолистой почвы оно оказалось сильно повышенным (16,23%).

Наиболее существенным отличием гуминовых кислот в ископаемых почвах, за исключением только одной почвы № 1, является значительно более высокая степень окисленности по сравнению с гуминовой кислотой чернозема. Показателем этого служит условная величина $\pm d$, представляющая собой разность между весовым и объемно-титрометрическим определением углерода по методу, предложенному одним из нас (Tiurin, 1935; Тюрин, 1936). Эта разность выражена в процентах к содержанию углерода, определенному весовым методом, т. е. по CO_2. Как видно из табл. 5, величина d для гуминовых кислот из большинства ископаемых почв составляет около + 14%, тогда как для гуминовой кислоты из современного чернозема она равна только + 6,2%.

Разность между весовым и объемно-титрометрическим определением углерода (при одновременном их выполнении для одной и той же навески) может быть использована для вычисления содержания кислорода и водорода аналогично тому, как это предложено Штанек и Немец (Staněk u. Němeč, 1933).

Вычисленные таким образом величины процентного содержания кислорода и водорода показывают, что гуминовые кислоты из ископаемых почв, за исключением указанной уже нами почвы № 1, отличаются от гуминовой кислоты из современного чернозема сильно пониженным содержанием водорода при приблизительно одинаковом содержании кислорода.

Состав фракции гуминов ископаемых почв детальнее не исследован. Качественные испытания показали, что некоторое количество гуминов переходит в раствор при обработке на холоду 1,0 н. NaOH после гидролиза 1,0 н. H_2SO_4. Такие же результаты дает и обработка остатка почвы после первой щелочной вытяжки 5,0 н. HNO_3 по Фуксу (Fuchs, 1931, стр. 201) с последующим настаиванием с 0,1 н. NaOH. Следовательно, фракция гуминов ископаемых почв ведет себя при указанных обработках подобно гуминам чернозема (Тюрин и Гуткина, 1940).

ВЫВОДЫ

Полученные нами материалы позволяют сделать следующие заключения.

1. После погребения почв в лёссовых отложениях происходит постепенное разложение гумуса, чем и объясняется незначительное содержание его в ископаемых гумусовых горизонтах.

2. Разложение гумуса происходит таким образом, что состав его остается или становится сходным с составом гумуса в черноземах.

При погребении почв черноземного типа заметного изменения в составе гумуса при его продолжающемся разложении не происходит; иначе говоря, отдельные составные части гумуса чернозема разлагаются как бы с одинаковой скоростью или минерализация одних групп соединений компенсируется новообразованием их за счет неполного разложения других групп.

Можно отметить только более сильное разложение гидролизуемых веществ, вследствие чего несколько возрастает относительное содержание гуминов и гуминовых кислот.

При погребении почв подзолистого типа только что указанные явления приводят к более существенному изменению состава гумуса ввиду значительного первоначального содержания гидролизуемых веществ и низкого содержания гуминовой кислоты в гумусе исходных подзолистых почв.

3. Главными группами соединений в гумусе ископаемых почв являются гуминовые кислоты, гумины и фульвокислоты (в порядке убывания их среднего относительного содержания); общее количество названных соединений составляет 80—90% от всего гумуса. Содержание битумов, веществ, растворимых при декальцинировании, и веществ, гидролизуемых 1,0 н. H_2SO_4, незначительно, причем содержание первых двух из только что названных фракций почти не отличается от содержания их в гумусе современных почв лесостепи.

4. Определяемые в составе гумуса ископаемых почв главные группы гумусовых веществ, т. е. гуминовые кислоты, гумины и фульвокислоты, обнаруживают те же характерные групповые свойства, которые присущи соответствующим группам соединений в гумусе современных почв. Однако разложение гумуса в погребенных почвах сопровождается все же некоторыми изменениями состава и свойств перечисленных групп, например: значительным увеличением содержания азота в группе гуминов, повыше-

нием степени окисленности гуминовых кислот (за счет уменьшения содержания в их молекуле водорода) и уменьшением содержания веществ, редуцирующих Фелингону жидкость, в части гумуса, гидролизуемой кислотами.

5. Тот факт, что групповой состав гумуса ископаемых почв очень сходен с составом гумуса в черноземах, позволяет сделать вывод, что гумус современных черноземов представляет собой в отношении группового состава весьма устойчивую систему, которая сохраняет в основном свой состав даже при значительных количественных изменениях, разрушаясь (и образуясь) как до известной степени единое целое. Этот вывод, как нам кажется, может иметь значение для дальнейшего развития химии почвенного гумуса.

В заключение считаем приятным долгом выразить признательность проф. В. Н. Сукачеву за предоставление образцов (и относящихся к ним рукописных материалов), без которых настоящая работа не могла бы быть выполнена.

ЛИТЕРАТУРА

Глинка К. Д. Почвы России и прилегающих стран. М — Пг., Госиздат, 1923.
Ильин Р. С. К вопросу о генезисе гумусовых горизонтов южнорусского лёсса — Русский почвовед, № 5—6, 1916
Орлов М. А. Очерки по химии угля. Изд-во АН СССР, 1934.
Седлецкий И. Д. Почвообразование и углеобразование — Пробл. сов. почвоведения, 1936, сб. 1.
Седлецкий И. Д. Строение и свойства гуминовой кислоты Изд-во АН СССР, 1937
Тюрин И. В. Методы определения общего органического углерода и углекислоты карбонатов.— Пробл сов. почвоведения, 1936, сб 2
Тюрин И. и Гуткина Е. Материалы по изучению природы «гуминов» чернозема.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1940, т. 23.
Тюрин И. В. и Пономарева В. В. Методы определения углерода в отдельных фракциях органического вещества почвы — Пробл. сов. почвоведения, 1937, сб. 1
Fuchs W. Chemie der Kohle, Springer, Berlin, 1931.
Potonie H. Die Entstehung der Steinkohle und Kaustobiolithe überhaupt 5 Aufl., Berlin, 1910.
Staněk V., Němeč T. Über die neue mikroanalytische Methode, usw Z. analyt Chem., 95, 1933, S. 244.
Tiurin I. V. The method for the simultaneous determination of organic carbon and the oxidation value of soil organic matter — Trans. III Internat Congr Soil Sci., v A, 1935

К ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССА ПОДЗОЛООБРАЗОВАНИЯ[1]

ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ВОДНОРАСТВОРИМОГО ГУМУСА ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ[2]

Можно считать общепризнанным, что гумусовые вещества играют важную роль в подзолообразовании. Однако по вопросу о самом характере участия гумусовых веществ в процессах оподзоливания мнения различных исследователей сильно расходятся. Эти расхождения касаются прежде всего вопроса о природе гумусовых веществ, участвующих в подзолообразовании, а затем и вопроса о форме соединений их с минеральными веществами, особенно с окислами Al и Fe, в виде которых (соединений) эти окислы подвергаются выносу из элювиальных горизонтов подзолистых почв.

По первому вопросу существует два основных взгляда. Согласно одному из них, решающая роль в процессах подзолообразования принадлежит не гумусу вообще, а только его более подвижной части, представленной специфическими светло окрашенными кислотами, так называемыми креновой и апокреновой кислотами Берцелиуса, или, что то же самое, фульвокислотами по С. Одену. Этот взгляд развивался прежними авторами (Сибирцев, 1900—1901), а в последнее время защищался покойным В. Р. Вильямсом, внесшим, по его собственному выражению, лишь несущественные дополнения в учение Берцелиуса о свойствах перегнойных кислот (Вильямс, 1936). Другой взгляд приписывает участие в подзолообразовании всему гумусу в целом, не выделяя особой роли фульвокислот или даже отрицая ее; при этом для объяснения происходящих при оподзоливании явлений обыкновенно используются результаты экспериментальных исследований, произведенных с препаратами гуминовой кислоты (например, Маттсон, 1934).

Что касается вопроса о форме образующихся соединений гумусовых веществ с минеральными, в особенности с полуторными окислами, то здесь, как указывает в своей монографии А. А. Роде (1937), существуют предположения о следующих возможных способах передвижения: 1) в форме ионных растворов, 2) в форме растворов комплексных органо-минеральных соединений, в которых Al и Fe входят в состав комплексного аниона органических кислот, 3) в форме смешанных органо-минеральных золей (т. е. коллоидных растворов) и, наконец, 4) в форме тонких илистых суспензий под защитой гумусовых золей (Глинка). При этом первые две формы связываются преимущественно с предположением об участии фульвокислот и только отчасти с возможным участием гуминовой кислоты; третья форма, наоборот, связывается преимущественно с гуминовой кислотой, а последняя — с участием гумуса вообще, без указания на его специфические части. Рассмотрев критически перечисленные

[1] Почвоведение, 1944, № 10.

[2] Вся экспериментально-аналитическая часть настоящей работы выполнена моей покойной сотрудницей Анной Ильиничной Наткиной — *И. Т.*

взгляды, А. А. Роде в своей монографии о подзолообразовательном процессе приходит к выводу, что наиболее вероятной формой миграции алюминия и железа следует считать комплексные соединения, в которых названные элементы входят в состав анионов органических кислот; на втором месте стоит миграция их в виде ионных растворов и на последнем — в форме комплексных золей с гуминовой кислотой, причем эта форма более вероятна в легких песчаных почвах и едва ли возможна в почвах глинистых и суглинистых. Что же касается последней формы миграции в виде илистых суспензий, то возможность ее на основании ряда соображений считается вообще мало вероятной.

Этот вывод о значении различных форм миграции дает право предполагать, что преимущественное значение в подзолообразовании принадлежит не гумусу вообще и не гуминовой кислоте, а более подвижным кислотам гумуса (фульвокислотам и пр.), природа которых, как отмечает А. А. Роде, остается гораздо менее изученной по сравнению с гуминовой кислотой.

Одновременно с А. А. Роде автор настоящей статьи (Тюрин, 1937) в своей монографии об органическом веществе почв высказал мнение, основанное на имевшихся экспериментальных данных о составе гумуса подзолистых почв, что процессы подзолообразования в значительной мере обязаны фракции гумуса, легко растворимой в кислотах и осаждаемой вместе с Al и Fe при нейтрализации раствора до pH = 5,0—6,0. Эта фракция гумуса накапливается в относительно больших количествах в гумусо-иллювиальных горизонтах подзолистых почв и представлена специфическими бедными азотом и высоко окисленными соединениями, состав и свойства которых заставляют обратить внимание на почти забытые креновую и апокреновую кислоты Берцелиуса, или на фульвокислоты Одена.

В том же году Н. П. Ремезов выступил со статьей (1937), в которой был развит новый взгляд на процесс подзолообразования. Согласно этому взгляду, роль креновой и апокреновой кислот из-за недоказанности их существования отрицается, а активное значение в миграции полуторных окислов (в форме золей) приписывается растворам гумата аммония, которые получаются при действии на гумус аммиака, образующегося при разложении органических остатков в лесных почвах.

В дальнейшем (Тюрин, 1940а) были получены некоторые материалы по выяснению природы фульвокислот, позволившие прийти к выводу, что эта, несомненно, сложная по составу часть гумуса представлена в целом высокомолекулярными оксикарбоновыми кислотами с довольно низким содержанием углерода (45—47%) и с изменчивым содержанием азота. Благодаря наличию карбоксильных и гидроксильных групп в этих кислотах можно предполагать способность их к образованию сложных эфиров с гуминовой кислотой (и друг с другом), что объясняет их закрепление в составе гумуса.

Одновременно с этим были получены материалы по изучению состава гумуса в подзолистых почвах (Тюрин, 1940б), показавшие, что относительное содержание гуминовой кислоты в гумусе подзолистых почв, будучи сравнительно с черноземом невысоким в верхних горизонтах, еще более уменьшается в иллювиальных горизонтах, в то время как относительное содержание фульвокислот, наоборот, возрастает. Эти данные, таким образом, подкрепляли отмеченные выше предположения о преимущественном участии в подзолообразовании гумусовых веществ типа фульвокислот.

Для подтверждения этих предположений необходимо было обратиться к исследованию состава воднорастворимого гумуса верхних горизонтов подзолистых почв, так как именно с этой частью гумуса непосредственно связаны наиболее характерные для подзолообразования процессы миграции минеральных веществ. Известные нам работы, касавшиеся вопроса

о водорастворимом гумусе, в частности работа Б. Д. Зайцева (1928), имели целью определение общего содержания водорастворимого гумуса в подзолистых почвах и не касались химической его природы. В какой мере в состав водорастворимого гумуса подзолистых почв входят гуминовая кислота и другие соединения гумуса, оставалось пока неизвестным. В наиболее крупном масштабе получение водорастворимых веществ из различных почв, в том числе и из подзолистой, было предпринято В. Р. Вильямсом в его опытах с лизиметрами. Но, как можно заключить из сообщения его ближайшей сотрудницы К. И. Голенкиной (1940), В. Р. Вильямс не успел полностью изучить собранные в большом количестве препараты водорастворимых веществ. Кроме того, следует отметить, что в этих опытах собирались лизиметрические воды, прошедшие через толщу почвы в 1 *м*, следовательно, содержавшие только наиболее подвижные органические вещества, не образовавшие нерастворимых соединений при взаимодействии с минеральной частью почвы во время просачивания через метровую толщу.

Уже после того, как нами была закончена экспериментальная часть настоящей работы, нам удалось познакомиться с работой канадских исследователей (Sallans a. o., 1937), посвященной изучению химической природы водорастворимых кислых веществ из слоя грубого гумуса подзолистой почвы. По данным этой работы, незначительную часть водорастворимых веществ (около 1,5%) составляли летучие кислоты, из которых $^1/_5$ приходилась на долю муравьиной кислоты, а остальная часть — на долю главным образом уксусной кислоты. Среди веществ, растворимых в водном спирте, был выделен маннит в количестве около 3—4% растворимых органических веществ. Этим, собственно, и исчерпывается список идентифицированных веществ. Вся остальная масса водорастворимых веществ была только разделена на фракции по растворимости в 70 и 96% спирте, ацетоне и бутаноле, причем полученные фракции, составлявшие примерно 70—75% водорастворимых веществ, были только отчасти охарактеризованы в отношении растворяющей силы, кислотного эквивалента и содержания N, S и P. Данные по определению углерода почему-то отсутствуют. В наибольшем количестве (52,7%) были выделены фракции, не растворимые в 70 и 96% спирте, с кислотным эквивалентом в 780 и 1650 и содержанием азота в 3,2%. В меньшем количестве выделялись фракции, растворимые в ацетоне и в 100% спирте; эти фракции характеризовались более низким кислотным эквивалентом (208—245), причем фракции, растворимые в ацетоне, не содержали азота. Попытки изолировать индивидуальные соединения не увенчались успехом.

В предпринятом нами опыте исследования мы ставили перед собой скромную задачу, которую можно определить как попытку выяснения общих черт химического состава водорастворимого гумуса и одновременно — испытания методов его изучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление препаратов

В качестве исходного материала для получения препаратов водорастворимого гумуса нами были взяты образцы двух верхних горизонтов — А («грубый гумус») и A_1 — средне- и сильноподзолистой почвы из Центрального лесного заповедника (Калининской области). Названная почва расположена под еловым лесом следующего состава: 9 Е (140л + + 70л), 1 Б, ед. 0 с, средний диаметр 28 *см*, средняя высота 26 *м* (11 бонитет), полнота 0,7; 2-й ярус из 6 Е, 3 Кл. остр, 1 Ряб. + Ива козья, средний диаметр 10 *см*, средняя высота 15 *м*, полнота 0,2. Подлесок до-

вольно редкий из рябины, крушины, жимолости, черемухи, липы, лещины, подрост из ели. Моховой покров развит слабо в виде редких пятен и единичных групп; травяной покров умеренной густоты (0,7) из Oxalis acetosella (cop.) [2]. Galeabdolon luteum (cop.), Dryopteris phegopteris (9 р. и cop.), Majanthemum bifolium (sp.), Stellaria holostea и др. Vaccinium myrtillus — редкими пятнами.

Разрез, из которого взяты образцы, сделан под группой елей и имеет следующее строение [1]:

A_0 0—4 *см* Хвойная подстилка, присутствие листвы почти незаметно, от 0 до 1 *см* — слабо разложившаяся хвоя, от 1 до 4 *см* — темная, буроватая, рыхлая, сильно разложившаяся.

A_1' 4—8 *см*. Темно-серый, довольно рыхлый, легкосуглинистый, неясно комковатый Главная масса корпой расположена на границе между A_0 и A_1' и в самом A_1'

A_1'' 8—23 (19) *см*. Серый, уплотненный, неясно слоистый По извилистой границе довольно резко переходит в A_2

A_2 23 (19) — 41 *см*. Желтовато-белесый с серым оттенком, легкосуглинистый, тонкопористый, с большим количеством мелких рудяковых зерен Довольно быстро переходит в нижележащий горизонт

B 41—66 *см* Красно-бурый, легкосуглинистый, но заметно тяжелее и плотнее выше- и нижележащих слоев

C_1 66—110 *см*. Ржаво-бурый со светлыми пятнами тонкопесчанистый слоистый легкий суглинок

C_2 110 *см* и глубже Красно-бурый грубопесчанистый средний суглинок — морена (перемытая?)

Общий состав взятых образцов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходных образцов почвы, % на почву, высушенную при 105°

Горизонт и глубина, *см*	Потеря от прокаливания	Минеральные вещества	C	N	C N
A_0 1—4	81,28	18,72	44,00	2,12	20,7
A_1 4—7	17,83	82,17	8,64	0,53	16,3

Взятые (в июле 1939 г.) образцы были доставлены в лабораторию в свежем, не подсушенном состоянии и в таком виде были использованы для получения воднорастворимых веществ.

Образцы в количестве 150 *г* горизонта A_0 или 500 *г* A_1 помещались в фарфоровые воронки Бюхнера диаметром 13 *см*, на дно которых клался кружок из фильтровальной бумаги Hart, после чего почва смачивалась водой до полного насыщения. Фильтрация производилась при небольшом разрежении, чем предупреждалось вылезание почвы из воронки вследствие набухания. По мере отсасывания на воронку приливались новые порции дистиллированной воды, взятой в количестве 2,5 *л* на каждую указанную выше порцию образцов; следовательно, соотношение воды к почве (свежей) было для горизонта A_0 — 16-кратное, а для A_1 — 5-кратное. На промывание взятых количеств воды требовалось два рабочих дня. Надо отметить, что при указанных условиях извлечение воднорастворимых веществ было неполным; однако вести более продолжительное промывание мы считали нецелесообразным из опасения развития биологических процессов на воронке с фильтровальной бумагой и в фильтрате.

Фильтраты, получавшиеся при промывании образцов почвы на воронках Бюхнера, не накапливались, а сразу же подвергались следующей операции, состоявшей в ультрафильтрации через мембранные фильтры. Последние изготовлялись нами из кинопленки по способу, описанному Е. Дианową и А. Воропиловой (Dianowa, Woroschilowa, 1934). Ультра-

[1] Перед моментом взятия образцов 14.VII 1939 г. выпадали дожди 4.VII (15,4 *мм*) и 10 и 11.VII (4,5 и 4,2 *мм*). Средняя суточная температура за июль была 14,5° С

фильтрация производилась на воронках Бюхнера диаметром 9 *см*, снабженных прессами для ультрафильтрации конструкции Г. Л. Абкина и С. М. Липатова (1936). В результате ультрафильтрации получались совершенно прозрачные растворы, которые немедленно подвергались сгущению. Ввиду опасности изменения водорастворимых органических веществ при обычном выпаривании на водяной бане вследствие окисления, гидролиза и т. п. операция сгущения производилась нами путем отгонки воды при 40° С в токе азота, при разрежении от масляного насоса. Для отгонки употреблялись большие колбы Клайзена. Как нам стало впоследствии известно, упомянутые выше канадские авторы применяли в своей работе (при фракционировании органическими растворителями) такой же метод сгущения. Всего нами было обработано 750 *г* горизонта A_0 и 3,5 *кг* горизонта A_1, причем было получено соответственно 12,5 и 17,5 *л* ультрафильтратов. Полученные ультрафильтраты были сгущены до объема около 250 *мл*, следовательно, для A_0 сгущение было произведено в 50 раз, а для A_1 — в 70 раз. Сгущенные растворы имели темно-бурую окраску. Перед началом исследования была произведена повторная ультрафильтрация, после чего растворы были доведены до точного объема в 250 *мл* каждый. Из этого объема брались определенные пробы для исследования, в течение которого препараты сохранялись на льду в склянках с притертыми пробками.

Исследование полученных препаратов

Определение сухого веса, золы, хлора и аммиака

Определение сухого веса производилось высушиванием в токе азота, сначала при 80°, затем при 100° С. Высушивание велось в платиновых чашках. После доведения до постоянного веса сухой остаток прокаливался в муфеле для определения золы.

В отдельных порциях препаратов определялось содержание хлор-иона (титрованием по Мору после разбавления водой) и аммиака (отгонкой с магнезией в титрованную 0,02 н. серную кислоту с последующим титрованием 0,02 н. щелочью). Содержание органического вещества вычислялось по потере от прокаливания за вычетом хлора и аммиака. Результаты определений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение сухого веса, золы, хлора, аммиака и органического вещества препаратов

Препарат	Сухой вес			Зола			Cl	NH_3	Органическое вещество
	в 100 $см^3$, *г*	всего, *г*	% к почве	в 100 $см^3$, *г*	всего, *г*	% к сухому веществу препарата	% к сухому веществу препарата		
Из горизонта A_0	1,1736	2,934	0,391	0,1800	0,4500	15,34	2,38	5,24	77,04
Из горизонта A_1	1,5764	3,941	0,113	0,2990	0,7480	18,97	2,88	3,63	74,52

Из этой таблицы, не требующей особых пояснений, видно, что извлеченные нами водорастворимые вещества составляли 0,391% от веса почвы для горизонта A_0 и 0,113% — для горизонта A_1. Они содержали сравнительно невысокий процент золы — 15,34 для горизонта A_0 и 18,92 для A_1. Насколько нам известно, в работах других авторов содержание минеральных веществ в водных вытяжках из подзолистых почв было несколько выше, что, вероятно, связано с менее совершенной фильтрацией. В полу-

ченных нами данных обращает внимание довольно высокое содержание аммиака, связанного, как будет видно дальше, почти целиком с органической частью водорастворимых веществ. Нитраты в полученных препаратах отсутствовали.

Определение pH, титруемой щелочности и кислотности

Определение pH в препаратах было сделано со стеклянным электродом. Определение титруемой кислотности произведено по примеру анализа водных вытяжек, титрованием отдельных порций препаратов 0,02 н. щелочью при индикаторе фенолфталеине, следовательно, до pH около 8,2—8,3. Взятые для титрования порции препаратов разбавлялись в 30 раз водой, причем перед титрованием производилось удаление углекислоты путем продувания в течение 1 часа тока воздуха, очищенного от CO_2. Определение титруемой щелочности, т. е. солей сильных оснований и слабых кислот, производилось путем титрования разбавленных водой порций препаратов 0,02 н. кислотой в присутствии метил-оранжа.

Результаты определений приводятся в табл. 3.

Таблица 3

pH, титруемая щелочность и кислотность

Препарат	pH	Титруемая щелочность		Титруемая кислотность		
		см³ 0,02 н H_2SO_4 на 100 *см³* препарата	*мг-экв* на 100 *г* сухого вещества препарата	*см³* 0,02 н. NaOH на 100 *см³* препарата	*мг-экв* на 100 *г* сухого вещества препарата	*мг-экв* на 100 *г* органического вещества
Из горизонта A_0	5,86	104	177	72	123	160
Из горизонта A_1	4,15	72	91	197	250	336

Как видно из данных таблицы, препарат из горизонта A_0 обнаружил слабокислую реакцию (pH = 5,85), тогда как из горизонта A_1 — сильнокислую (pH = 4,15). В соответствии с этим препарат из горизонта A_0 содержал меньше титруемых кислот и больше оснований, связанных с слабыми кислотами. Такого рода различие в составе водорастворимых веществ из горизонтов A_0 и A_1 (кстати сказать, противоречащее обычному представлению, что оподзоливание вызывается кислыми продуктами разложения лесной подстилки) можно считать, по-видимому, довольно распространенным явлением. Об этом свидетельствуют результаты многочисленных послойных определений pH, согласно показывающих, что кислотность усиливается от верхнего слоя подстилки книзу, включительно до горизонта A_1, который отличается наиболее низким pH (Родэ, 1937; Boratynski, Mattson, 1938). Как будет видно дальше, результаты определения титруемой щелочности, из-за довольно высокой точки перехода окраски метил-оранжа (pH около 4,5), имеют только сравнительное значение, так как учитывают только часть оснований, находящихся в соединении со слабыми кислотами. К сожалению, ограниченное количество полученных препаратов не дало возможности применить метод получения кривых титрования, которые могли бы дать более полное представление о характере присутствующих кислот.

Состав минеральной части препаратов водорастворимых веществ

Зола, полученная при прокаливании сухих остатков, сплавлялась с $KNaCO_3$ и в сплаве производилось определение SiO_2, Fe_2O_3 Al_2O_3 P_2O_5, MnO, SO_3, CaO и MgO. Щелочи (K_2O и Na_2O) вычислялись по разности. Об опре-

делении Cl и связанного аммиака было уже сказано выше. Результаты определений приведены в табл. 4.

Таблица 4

Состав минеральной части препаратов водорастворимых веществ

Вещество	Горизонт A_0		Горизонт A_1		Горизонт A_0		Горизонт A_1	
	г	*мг-экв*	*г*	*мг-экв*	*г*	*мг-экв*	*г*	*мг-экв*
	на 100 *г* сухого вещества				на 100 *г* органического вещества			
SiO_2	1,23	41	2,18	73	1,60	53	2,93	98
P_2O_5	4,38	161	0,29	11	—	—	—	—
SO_3	1,89	47	5,80	145	—	—	—	—
Cl	2,38	64	2,88	81	—	—	—	—
Al_2O_3	0,55	32	2,55	150	0,72	42	3,42	201
Fe_2O_3	0,32	12	0,96	36	0,42	16	1,29	48
MnO	0,30	8	0,24	7	0,40	11	0,32	9
CaO	2,80	100	2,39	85	—	—	—	—
MgO	0,74	37	1,07	53	—	—	—	—
K_2O+Na_2O (по разности)	3,13	78 *	3,49	87 *	—	—	—	—
NH_3	5,24	308	3,63	214	6,81	401	4,87	287

* Для удобства сопоставлений процентное содержание всех окислов вычислено также в милли-эквивалентах, причем для суммы $K_2O + Na_2O$ принято условно соотношение $2\ K_2O : 1\ Na_2O$.

Полученные данные обнаруживают довольно значительные различия в составе минеральной части исследованных препаратов. Препарат из горизонта A_0 отличается высоким содержанием фосфорной кислоты и аммиака, незначительным содержанием кремнекислоты, алюминия и железа, а также серной кислоты. В препарате из следующего горизонта A_1 наблюдается уменьшение аммиака, очень резкое уменьшение фосфорной кислоты и, наоборот, увеличение содержания серной кислоты, алюминия, железа и кремнекислоты.

Уменьшение содержания аммиака и фосфорной кислоты в горизонте A_1 можно объяснить биологическим усвоением этих веществ в этом горизонте, в частности усвоением их корневой системой ели, наиболее развитой на границе A_0 и A_1 и в A_1. Незначительное содержание Al_2O_3, Fe_2O_3 и кремнекислоты в горизонте A_0 понятно, принимая во внимание органогенный характер этого горизонта и незначительное содержание названных окислов в золе хвои ели (Wolff, 1871—1880). Увеличение содержания этих окислов, особенно алюминия, в составе водорастворимых веществ в горизонте A_1, очевидно, обязано переходу их в растворимое состояние из минеральной части данного горизонта. Менее ясны для нас причины значительного увеличения в этом горизонте серной кислоты; можно только предполагать, что оно связано со специфическими особенностями микробиологических процессов.

Содержание сильных оснований — CaO, MgO и $(K, Na)_2O$ в сумме составляет приблизительно одинаковую величину в обоих препаратах [1]. Эта величина равна сумме сильных кислот (SO_3 + Cl) в препарате из горизонта A_1 и значительно превышает эту сумму в препарате из A_0, что видно из следующего сопоставления:

	$CaO + MgO + (KNa)_2O$		$SO_3 + Cl$
Горизонт A_0	215	*мг-экв*	111 *мг-экв*
» A_1	227	»	226 »

[1] Для удобства сопоставлений процентное содержание всех окислов вычислено также в милли-эквивалентах, причем для суммы $K_2O + Na_2O$ принято условно соотношение $2K_2O : 1Na_2O$.

Даже в случае допущения, что все количество SO_3, определенное в золе, принадлежит аниону серной кислоты [1], содержание сильных оснований оказывается достаточным для полной нейтрализации сильных кислот. Этим исключается возможность предполагаемого Бланком (Blanck, 1931) непосредственного участия серной кислоты в так называемом гуминокислом выветривании в районах распространения грубого гумуса.

Роль органических кислот в связывании оснований и в определении величины титруемой кислотности

Можно предполагать, что избыток сильных оснований над сильными кислотами в препарате из горизонта A_0 связан с фосфорной кислотой, которая при pH = 5,86 этого препарата должна быть приблизительно наполовину (или немного меньше) насыщена основаниями. При этом предположении [2] сумма (SO_3 + Cl + $^1/_2P_2O_5$) составит 191 *мг-экв*, что на 24 *мг-экв* меньше суммы сильных оснований. Этот остаток сильных оснований вместе с значительным количеством аммиака (304 *мг-экв*), очевидно, связан с органическими кислотами. В препарате из A_1 содержание фосфорной кислоты совершенно незначительно (11 *мг-экв*), поэтому ее участие в связывании оснований, особенно при сильнокислой реакции препарата из этого горизонта (pH = 4,15), не может играть заметной роли. Следовательно, и в этом горизонте весь аммиак в количестве 214 *мг-экв* на 100 *г* водорастворимых веществ связан с органическими кислотами.

Приходя к этому выводу о связи аммиака с органическими кислотами, мы исключаем участие кремнекислоты на основании следующих соображений: 1) при низких значениях pH участие кремнекислоты должно компенсироваться тем, что часть P_2O_5 и SO_3 находится в органической форме и, следовательно, не принимает участия в связывании оснований; эта компенсация, конечно, не может быть точной, но порядок величины содержания SiO_2, с одной стороны, и P_2O_5 и SO_3 — с другой, дает основание полагать, что при указанном допущении мы не делаем значительной ошибки в оценке роли органических кислот (в частности, едва ли преувеличением ее). Эта роль заключается не только в связывании больших количеств аммиака, но, очевидно, также и в определении pH и величины титруемой кислотности, так как последняя почти целиком должна быть обязана свободным органическим кислотам.

Поправка, которая может быть сделана на часть фосфорной кислоты, титруемую в пределах от начального pH препарата до pH = 8,2—8,3 (это значение pH соответствует образованию двузамещенных фосфатов, следовательно, связыванию $^2/_3$ фосфорной кислоты), составляет для горизонта A_0 26 *мг-экв* (106—80), а для A_1 всего около 4,5 *мг-экв*. Первая величина (26 *мг-экв*) почти в точности компенсируется указанным выше избытком сильных оснований над сильными кислотами (плюс $^1/_2$ фосфорной кислоты), вторая — настолько незначительна, что может не приниматься во внимание при приблизительных расчетах. Учитывая это, можно подойти к приблизительному определению общей величины кислотности, обусловленной органическими кислотами, а следовательно, и к приблизительному определению их эквивалентного веса

Общая величина кислотности при pH = 8,2—8,3, соответствующем концу титрования с фенол-фталеином, очевидно, равна сумме содержания аммиака и величины титруемой кислотности. Эти величины составляют:

Для горизонта A_0 304+123=427 *мг-экв* } на 100 *г* сухого
Для горизонта A_1 214+250=464 *мг-экв* } вещества

[1] Это допущение преувеличивает содержание серной кислоты, так как часть SO_3 в золе могла получиться из серы органических соединений.

[2] Условно принимая, что все количество P_2O_5 в золе принадлежит минеральным фосфатам.

В пересчете на 100 *г* органического вещества это дает: для A_0 — 554 *мг-экв* и для A_1 — 623 *мг-экв*.

Так как кривые титрования слабых кислот, в частности гуминовой кислоты (Puri a. Sarup, 1938), в пределах pH от 4—5 до 7—8 приближаются к прямой, то, зная содержание оснований при начальном pH препаратов и при pH = 8,2—8,3, можно, пользуясь графическим построением, определить приблизительную величину общей кислотности при pH = 7,0. Эта величина будет около 425 *мг-экв* для горизонта A_0 и около 500 *мг-экв* для A_1, что соответствует эквивалентному весу около 235 для A_0 и около 200 для A_1. Эти цифры примерно в 1,5 раза меньше эквивалентного веса гуминовой кислоты из подзолистой почвы (Наткина, 1940). Считаем, однако, необходимым еще раз отметить, что полученные результаты имеют только приблизительный, ориентировочный характер и не могут претендовать на точность. В частности, в произведенных расчетах мы не учитывали содержания алюминия и железа, которые также находятся, вероятно, главным образом в соединении с органическими веществами. Если эти соединения образованы по типу комплексных анионов или солей, то часть карбоксильных и гидроксильных групп органических кислот может быть связана с алюминием и железом, следовательно, эквивалентный вес этих кислот может оказаться еще ниже.

Состав органической части препаратов водорастворимых веществ

В отдельных порциях полученных препаратов были определены: общий углерод по Кнопу в видоизменении Тюрина (Тюрин, 1937), окисляемость по объемно-весовому методу Тюрина, общий азот по Кьельдалю, содержание редуцирующих сахаров по Бертрану в первоначальных препаратах и после предварительного гидролиза 1,0 н. серной кислотой, далее — содержание уронового ангидрида по Толленсу и Лефевру и пентозанов (по флороглюцидному методу). Результаты определений сведены в табл. 5.

Таблица 5

Состав органической части препаратов водорастворимых веществ, %

Состав	К сухому веществу		К органическому веществу	
	A_0	A_1	A_0	A_1
Углерод (C)	37,22	37,33	49,02	50,77
Окисляемость в C ($C_{ок}$)	34,47	33,05	45,40	44,95
			+7,4	+11,5
Азот (N)	1,73	1,27	2,28	1,73
C : N			24,5	29,4
Сахара без гидролиза	9,73	11,02	12,82	14,99
Сахара после гидролиза	17,81	17,40	23,46	23,67
Урроновый ангидрид	22,53	20,38	29,68	27,72
Пентозаны	Следы			

В приведенных цифрах прежде всего обращает на себя внимание сравнительно низкий процент углерода, который в пересчете на органическое вещество (не содержащее аммиака) составляет 49,02% в препарате из горизонта A_0 и 50,77% в препарате из горизонта A_1. Эти величины сильно отличаются от обычного процентного содержания углерода в гуминовой кислоте и значительно ближе к содержанию углерода в креновой и апокреновой кислотах по анализам Мульдера или в фульвокислотах по данным Тюрина (Тюрин, 1940а, б). Сходство с составом фульвокислот выражается также в значительно повышенной степени окисленности водорастворимых веществ, особенно для препарата из горизонта A_1. Об этом можно судить по условной величине *d*, вычисляемой на основании одновремен-

ных определений углерода по CO_2, и окисляемости, выраженной в С ($C_{ок}$); указанная величина составляет +7,4 для горизонта A_0 и +11,5 для A_1. Повышенная степень окисленности, очевидно, обязана наличию большого количества карбоксильных групп. Подтверждением этому (кроме высокой величины общей кислотности и сравнительно невысокого эквивалентного веса водорастворимых органических кислот, о чем было сказано выше) отчасти могут служить результаты определений уронового ангидрида, при котором учитывается CO_2, отщепляемая из карбоксильных групп уроновых кислот. Однако полученные величины содержания уроновых кислот покрывают только около половины величины повышенной степени окисленности в горизонте A_0 и немного менее половины этой величины в A_1. Вместе с тем следует отметить, что полученные величины содержания уронового ангидрида соответствуют содержанию карбоксильных групп, выражающемуся величинами в 173 *мг-экв* для A_0 и 158 *мг-экв* для A_1. Эти величины значительно ниже вычисленных выше величин общей кислотности, поэтому можно предполагать, что, кроме карбоксильных групп, ведущих себя подобно СООН-группам уроновых кислот, в составе водорастворимых веществ из обоих горизонтов подзолистой почвы присутствуют карбоксилы (или другие кислородные группы), не отщепляемые при кипячении с 12% HCl.

Содержание органического азота (за вычетом аммиачного азота) оказалось невысоким; поэтому, несмотря на пониженный процент углерода, отношение С : N получилось довольно широким, особенно в горизонте А (29,4). Этот результат не явился неожиданным, так как он совпадает с широким отношением углерода к азоту в органическом веществе гумусо-иллювиальных горизонтов подзолистых почв (Тюрин, 1937), в которых главный источник гумуса — органические вещества, вымываемые сюда из верхних горизонтов. Но в то же время такое широкое отношение С : N сильно отличается от гораздо более узкого отношения между валовыми количествами С и N в гумусе горизонта A_1.

Небольшая часть водорастворимых веществ из обоих горизонтов ведет себя подобно сахарам, редуцирующим фелингову жидкость. Иначе говоря, в составе молекул водорастворимых органических веществ имеются свободные альдегидные группы. Эта часть составляет по углероду 12,82% в горизонте A_0 и 14,99% в горизонте A_1. Содержание редуцирующих веществ заметно увеличивается (почти в 2 раза) после предварительного гидролиза 1,0 н. H_2SO_4, что указывает на присутствие веществ, ведущих себя подобно гемицеллюлезам [1].

Неожиданными оказались почти отрицательные результаты, полученные при определении пентозан, несмотря на наличие уронового ангидрида, который, как известно, должен отщеплять фурфурол при кипячении с 12% HCl. Причины таких результатов остались пока невыясненными; не исключена возможность, что они кроются в малой чувствительности флороглюцидного метода определения фурфурола при незначительных количествах веществ, употреблявшихся нами (по необходимости) для определения.

Отметим, что полученные результаты определений редуцирующих сахаров (после гидролиза) довольно близко соответствуют величинам, полученным для фульвокислот, выделенных из щелочной вытяжки после осаждения гуминовой кислоты (Тюрин, 1940а, б), а результаты определений уронового ангидрида несколько выше и более подходят к содержанию уроновых кислот в органическом веществе гумусо-иллювиальных горизонтов (Тюрин, 1937).

[1] Мы не имели возможности установить, какая часть редуцирующих сахаров относится к углеводам и какая — к уроновым кислотам, которые благодаря наличию альдегидной группы также восстанавливают фелингову жидкость.

Разделение воднорастворимых органических веществ на фракции

Для сопоставления состава воднорастворимых веществ с составом всего гумуса почвы часть каждого препарата подвергалась разделению на фракции: 1) осаждаемую серной кислотой, 2) не осаждаемую кислотой, но осаждаемую избытком алюминия при pH = 4,8—5,0, и 3) не осаждаемую ни кислотой, ни алюминием. Это разделение, применяемое и при анализе состава валового гумуса почвы (Тюрин, 1940а, б), проведено для определения содержания гуминовой кислоты, фульвокислот, осаждаемых гидроокисью алюминия, и кислот, не осаждаемых последней

Разделение производилось следующим образом. Отдельная порция каждого препарата подкислялась серной кислотой до концентрации 0,1 н.; при этом выделялся плохо оседающий очень мелкохлопьевидный темно-коричневый осадок, который отфильтровывался, промывался водой, подкисленной серной кислотой, затем чистой водой и высушивался при 80° до постоянного веса. После окончательного взвешивания он растворялся в 0,1 н. NaOH, раствор доводился до определенного объема и анализировался на содержание C и N. К кислому фильтрату после осаждения первой фракции прибавлялся 0,5 н. раствор алюмо-калиевых квасцов (в количестве 25 *мл*) и реакция смеси доводилась до pH = 4,8—5,0 путем прибавления 1,0 н. раствора NaOH (проба с метил-рот в капле раствора). Образующийся при этом осадок гидроокиси алюминия с частью органических веществ отфильтровывался, промывался до определенного объема и анализировался на содержание C и N, а также редуцирующих сахаров. Фильтраты после осаждения алюминием, содержавшие органические вещества, не осаждаемые ни серной кислотой, ни гидроокисью алюминия, анализировались (после сгущения) на содержание C, N и редуцирующих сахаров.

Результаты произведенных определений приведены в табл. 6 и 8.

Как видно из данных табл. 6, содержание первой фракции, осаждаемой кислотой, составляет в препарате горизонта A_0 довольно заметную величину — 28,8% по углероду и 18,23% по весу к общему количеству органического вещества. Но в препарате из горизонта A_1 содержание этой фракции очень сильно уменьшается — до 7,1% по углероду и до 4,63% по весу от растворимых органических веществ. Значительное расхождение данных

Таблица 6

Разделение органического вещества на фракции

Фракция	По весу, *г* на 100 *г* органического вещества		По C, % к общему его содержанию в органическом веществе		% C в отдельных фракциях	
	Горизонт					
	A_0	A_1	A_0	A_1	A_0	A_1
Осаждаемая серной кислотой	18,23	4,63	28,8	7,1	77,60	77,67
Осаждаемая избытком $Al(OH)_3$	81,77	95,37	50,8	70,1	42,64	49,56
Неосаждаемая			20,7	22,8		

Таблица 7

Валовой состав гумуса в исходных образцах почвы, % углерода фракций к общему углероду

Горизонт и глубина, *см*	Битумы	Гуминовая кислота	Фульвокислоты			Нерастворимый остаток
			общее количество	осажденные $Al(OH)_3$	неосажденные	
A_0 0—4	6,60	25,60	24,02	12,65	11,42	43,71
A_1 4—7	5,31	27,03	39,89	18,37	21,52	27,78

процентного содержания по углероду и по весу объясняется очень высоким содержанием в этой фракции углерода, которое оказалось одинаковым в обоих препаратах, именно 77,6% в горизонте A_0 и 77,67% в горизонте A_1. Такой высокий процент углерода гораздо больше соответствует веществам из группы смоляных кислот (т. е. фракции битумов), чем гуминовой кислоте. Действительно, испытание в отдельной пробе показало легкую растворимость полученного осадка в смеси спирта с бензолом.

Таким образом, в полученных нами препаратах водорастворимых веществ гуминовая кислота отсутствовала, несмотря на довольно значительное ее содержание в валовом составе гумуса обоих горизонтов почвы (табл. 7). Из этого мы должны сделать вывод, что гуминовая кислота, видимо, не принимает непосредственного активного участия в миграции минеральных веществ при подзолообразовании. Такой же вывод можно сделать и в отношении найденной фракции битуминозных веществ, сходной с гуминовой кислотой в отношении нерастворимости в минеральных кислотах, так как содержание этой фракции очень сильно уменьшается до незначительных количеств при переходе из A_0 в A_1 (что может быть обязано более кислой реакции горизонта A_1).

Другое, несомненно, более важное значение в подзолообразовании мы должны приписать фракции, растворимой в минеральных кислотах и осаждаемой избытком гидроокиси алюминия при pH = 4,8—5,0. Эта фракция составляет половину всей суммы водорастворимых органических веществ в горизонте A_0 и обнаруживает наибольшую относительную устойчивость при переходе в горизонт A_1, где ее содержание возрастает до 70% от суммы водорастворимых веществ.

Последняя фракция водорастворимых веществ, не осаждаемых ни кислотой, ни алюминием, сохраняет приблизительно одинаковое относительное содержание в обоих горизонтах, которое значительно уступает содержанию предыдущей фракции. Фракции, растворимые в серной кислоте, в общем характеризуются более низким содержанием углерода по сравнению с данными для общей суммы водорастворимых органических веществ (см. табл 5). Особенно это понижение заметно для горизонта A_0, где содержание углерода в названных фракциях составляет 42,64%.

К характеристике фракций, растворимых в минеральных кислотах, можно отнести результаты определения редуцирующей способности их, каждой в отдельности, по отношению к фелинговой жидкости в условиях определения сахаров по методу Бертрана (табл. 8).

Таблица 8

Результаты определения сахаров (по Бертрану)

Фракция, растворимая в серной кислоте	Углерод сахаров, % к общему углероду каждой фракции			
	Горизонт A_0		Горизонт A_1	
	без гидролиза	после гидролиза	без гидролиза	после гидролиза
Осаждаемая алюминием	16,6	21,8	14,8	16,0
Не осаждаемая	12,0	37,6	16,1	48,0

Полученные результаты показывают, что преобладающая по количеству фракция, осаждаемая алюминием, содержит невысокий процент «редуцирующих сахаров» (иначе говоря, небольшое число альдегидных групп), который мало повышается под влиянием гидролиза. Фракция, не осаждаемая алюминием, при небольшом начальном содержании редуцирующих сахаров сильно отличается увеличением их содержания после гидролиза 1,0 н. серной кислотой. Иначе говоря, значительная часть этой фракции (до 40% в гор. A_0 и до 50% в A_1) ведет себя подобно полисахаридам.

Из этих данных можно, по-видимому, сделать вывод, что фракция, осаждаемая избытком гидроокиси алюминия, характеризуется более устойчивым, в биохимическом отношении, строением по сравнению с неосаждаемой фракцией, чем и может быть объяснено ее относительное увеличение в составе водорастворимых веществ горизонта A_1 по сравнению с горизонтом A_0.

Тем не менее состав этой фракции все же подвергается заметным изменениям при переходе из A_0 в A_1. Эти изменения заключаются в увеличении содержания углерода и уменьшении содержания азота. Об увеличении содержания углерода можно судить по данным табл. 6, где приведено содержание углерода для суммы обеих фракций, не осаждаемых серной кислотой; так как в сумме этих фракций первая, осаждаемая избытком алюминия, преобладает, то можно с большей долей вероятности отнести полученную разницу в содержании углерода, при переходе из A_0 в A_1, в значительной мере на долю именно этой фракции.

Об уменьшении содержания азота свидетельствует расширение отношения C : N, которое на основании произведенных определений оказалось равным 16 : 1 в горизонте A_0 и 44 : 1 в A_1. Это уменьшение соответствует отмеченному выше уменьшению содержания азота в общей сумме водорастворимых веществ при переходе из A_0 в A_1 (см. табл. 5) и заслуживает особого внимания, так как находится в обратном отношении к изменению содержания валового азота в гумусе названных горизонтов (см. табл. 1). Можно, по-видимому, предполагать, что образование водорастворимого гумуса в горизонте A_1, независимо от того, идет ли оно за счет водорастворимых органических веществ, поступающих из вышележащего горизонта A_0, или за счет валового гумуса и разлагающихся корней горизонта A_1, связано с биологическими процессами, сопровождающимися поглощением азота. Не исключена возможность, что это поглощение органического азота из водорастворимой части гумуса, так же как и отмеченное выше поглощение фосфорной кислоты и аммиака, обязано деятельности микроорганизмов ризосферы корневой системы сли. О поверхностном расположении корней последней в горизонте A_1 уже было упомянуто. При этом, как уже было показано выше, усиливается кислая реакция (понижение pH) и увеличивается общая кислотность водорастворимых органических веществ (по сравнению с горизонтом A_0), что сопровождается заметным переходом в раствор алюминия и железа (а также и кремнекислоты) из минеральной части горизонта A_1 (см. табл. 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что непосредственная роль в процессах оподзоливания горизонта A_1 принадлежит водорастворимым органическим кислотам (фульвокислотам), образующимся в этом же горизонте, а не растворам, поступающим сюда из горизонта подстилки A_0, так как последние подвергаются здесь глубоким изменениям под влиянием биологических факторов.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты исследования позволяют наметить ряд положений, имеющих значение для уяснения процессов подзолообразования, а именно:

1. Отсутствие или во всяком случае очень незначительное содержание в водорастворимом гумусе гуминовой кислоты заставляет полагать, что она, по-видимому, не принимает активного участия в подзолообразовании или точнее — в миграции полуторных окислов.

2. Точно так же следует отрицательно отнестись к предположению Бланка об активной роли в «гуминовокислом выветривании» серной кислоты, так как последняя нейтрализуется сильными основаниями и аммиаком. Образование ее в заметных количествах в горизонте A_1 может иметь

только косвенное значение, так как благодаря связыванию сильных оснований серная кислота освобождает и делает более активными растворимые гумусовые кислоты.

3. Главная активная роль в оподзоливании, очевидно, принадлежит органическим веществам, обладающим свойствами так называемых фульвокислот и в особенности их более устойчивой фракции, осаждаемой избытком гидроокиси алюминия при слабокислой реакции. Эти вещества, обладающие (в целом) свойствами органических оксикарбоновых кислот, по-видимому, образуют в горизонтах A_1 и A_2 с алюминием и железом, при относительно небольшом содержании последних, растворимые соединения, которые и вымываются в нижележащие горизонты почвы.

4 Является ли для процесса оподзоливания необходимым участие аммиака, как это предполагает проф. Ремезов, пока не вполне ясно ввиду того, что фульвокислоты растворимы и без участия аммиака. Принимая во внимание это обстоятельство, можно даже поставить вопрос обратного порядка — не ослабляется ли активное воздействие фульвокислот на минеральную часть почвы вследствие частичной нейтрализации их аммиаком?

5. Существующее представление о том, что процесс оподзоливания минеральных горизонтов почвы (A_1 и A_2) происходит под непосредственным воздействием вымываемых из горизонта подстилки (A_0) растворов, находится в противоречии с характером изменения состава водорастворимых веществ при переходе из горизонта A_0 в горизонт A_1. Полученные нами данные позволяют высказать предположение, что характерные особенности состава водорастворимых органических веществ, с которыми непосредственно связаны явления оподзоливания горизонта A_1, возникают в этом же горизонте в результате биологических процессов, происходящих под влиянием (или при большом участии) корневой системы древесной растительности (в исследованном случае — ели) и связанной с ней микрофлоры ризосферы.

ЛИТЕРАТУРА

Абкин Г. Л. и Липатов С М Прибор для ультрафильтрации.— Коллоидный ж., 1936, т. II, вып. 1

Вильямс В. Р. Почвоведение. Сельхозгиз, 1936.

Голенкина К. И. Лизиметры акад. В. Р. Вильямса.— Почвоведение, 1940, № 4.

Зайцев Б. Д Растворимость в воде гумуса почв Охтенской лесной дачи.— Изв. Ленингр лесного ин-та, 1928, вып. 36.

Маттсон С. Почвенные коллоиды (составлена в извлечении Н. П. Ремезовым). М., Сельхозгиз 1934.

Наткина А. Исследование состава и свойств гуминовой кислоты из чернозема и подзолистой почвы.— Труды Почв. ин-та им В В Докучаева АН СССР, 1940, т. 23.

Ремезов Н П К теории подзолообразовательного процесса — Почвоведение, 1937, 8.

Роде А. А. Подзолообразовательный процесс Изд-во АН СССР, 1937.

Сибирцев Н. М. Почвоведение, в. II, М., 1900—1901.

Тюрин И. В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии М — Л., Сельхозгиз, 1937.

Тюрин И. В. К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1940а, т. 23.

Тюрин И В. Из результатов работ по изучению состава гумуса в почвах СССР.— Пробл. сов почвоведения, 1940б, сб. 11.

Blanck E Die biologische Verwitterung als Ausfluss der in Zersetzung begriffenen organischen Substanz — Handbuch der Bodenlehre, Bd. 2, 1931, S. 263—297.

Boratynski K., Mattson S. The electrochemistry of soil formation. III. The humate complex — Ann Agric Coll Sweden, v. 7, 1938, 63—119

Dianowa E., Woroshilowa A. Zbl. Bacteriol. Parasitenkunde und Infektionskrankh., 1934, Bd. 90, N 20/26, S. 398—411.

Puri A, Sarup A. Studies in soil humus. II. Potentiometric study of the formation of humic acid and humates — Soil Sci , 1938, 45, N 2, 165—174.

Sallans H., Snell I., MacKinney H., McKibbin R. Water substances in the raw humus of podzol soils.— Canad J. Res , 1937, Bd. 15, S 315—320.

Wolff E Aschen Analyse. I—II. 1871—1880

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ УЧАСТИИ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА В СОСТАВЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ПОЧВ[1]

Органическая часть почвы представлена различными формами органического вещества, частью живого — в виде корней растений, тел микроорганизмов и почвенных животных, а большей частью мертвого — в виде остатков перечисленных групп организмов и главным образом в виде специфических биокосных гумусовых веществ. Все эти формы генетически тесно связаны друг с другом. Корни растений, вместе с надземным опадом, являются главным, первичным источником органического вещества в почве, за счет которого, при его разложении, происходит синтез вторичных форм живого вещества микроорганизмов и почвенных животных, с одной стороны, и образование и накопление гумусовых веществ, с другой стороны.

В общей массе органического вещества в почвах главную, преобладающую по количеству часть составляют гумусовые вещества. Содержание их в верхнем слое (до 25 *см*) на 1 *га* колеблется в пределах от 40 *т* (сухого вещества) в самых бедных гумусом южных сероземах до 300 *т* в тучных черноземах. На втором месте стоит масса корней растений, которая составляет 3—4 *т* сухого вещества у однолетних культурных растений (злаков) до 10—15 *т* у многолетней естественной (целинной или залежной) и культурной травянистой растительности и до 20—30 *т* у лесной растительности. Отношение массы гумусовых веществ к массе корней может быть очень различным в зависимости от запасов гумуса в почве и от рода покрывающей ее растительности; в наиболее богатых гумусом тучных черноземах это отношение достигает 40—50, тогда как в бедных гумусом подзолистых почвах под лесами оно падает до 2.

На третьем месте по количественному содержанию в почвах стоит масса вторичных форм органического вещества, причем в этой массе преобладающая роль в большинстве случаев принадлежит бактериям, затем почвенным животным (беспозвоночным), далее простейшим грибам и актиномицетам. Общие размеры этой массы зависят от размеров массы ежегодного прихода в почву органического вещества со стороны растений в виде отмирающих корней, надземного опада, прижизненно отмирающих корневых волосков и покровных тканей корней и, наконец, корневых выделений.

В почвах, достаточно увлажняемых (подзолистых, черноземах, орошаемых сероземах), этот приход определяется, при самых благоприятных условиях роста, величиной в 6—8, максимум 10 *т* сухого вещества на 1 *га*. При разложении этой массы микроорганизмами (и почвенными животными) может образоваться (синтезироваться), принимая во внимание средний коэффициент использования энергии гетеротрофными организмами в 25%, не более 2,5 *т* сухого вещества живой массы микроорганизмов и животных. Если добавить к этому массу последующих генераций микроорганизмов, использующих для питания отмершую массу предшествующих генераций (с тем же средним коэффициентом использования энергии, рав-

[1] Докл. АН СССР, 1946, т. 51, № 4.

ным 25%), то общая сумма вещества всех вторичных форм, нарождающихся при разложении 10 *т* сухого вещества растений, составит максимум 3,33 *т/га*. При равномерном распределении этой массы между 10 генерациями микроорганизмов в течение вегетационного периода среднее содержание массы живых микроорганизмов (и почвенных животных) в любой момент исследования не должно превышать 0,333 *т* (т. е. 333 *кг*) на 1 *га*. Но так как размножение микроорганизмов происходит неравномерно и бывает наибольшим на протяжении смены меньшего числа генераций (примерно 4—5), то максимальное содержание микробной массы, вероятно, может достигать величин порядка 0,5—0,7 *т/га* и только в исключительных случаях 1 *т* сухого вещества на 1 *га*. В процентном выражении к массе гумуса эти величины могут составить около 1, максимум 2% в самых бедных гумусом почвах (например, сероземах), а в почвах с средним и высоким содержанием гумуса только десятые доли процента. Этот вывод вполне согласуется с представлениями о высокой активности живого вещества, которая исключает возможность накопления его в значительных массах при ограниченных источниках питания.

При таком незначительном количественном содержании микробной массы в почвенном гумусе ее присутствие не может оказывать заметного влияния на результаты исследований химической природы гумусовых веществ, за исключением разве только наиболее бедных гумусом сероземов, где это влияние может сказываться в отношении форм азотистых соединений.

По этой же причине роль живого вещества микроорганизмов и почвенных животных в отношении связывания воды и минеральных веществ, в особенности в катионном режиме, является совершенно незначительной и не может изменить наших представлений о факторах водного и катионного режимов в почве, основанных на изучении водных и сорбционных свойств гумусовых веществ и минеральных коллоидов. Более или менее заметную роль микробной массы в явлениях связывания доступных форм фосфора, калия и азота необходимо иметь в виду только в прикорневой зоне (ризосфере) почвенной массы, где масса микробов сильно сгущена и непосредственно конкурирует с корнями растений в усвоении этих элементов.

ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГУМУСООБРАЗОВАНИЯ [1]

Вопрос о географических закономерностях гумусообразования был выдвинут в числе прочих важнейших вопросов современного почвоведения Докучаевым в его классическом труде «Русский чернозем» (1883). Как известно, к этому труду была приложена карта черноземной области Европейской России с нанесением на ней изогумусовых полос. Распределение этих полос вскрывало характерную географическую закономерность изменения содержания гумуса в верхнем слое почв, а именно: нахождение изогумусовой полосы с максимальным содержанием гумуса от 13 до 16% в центральной и заволжской части черноземной области и постепенное убывание гумуса как к северу, так и к югу от этой полосы, т. е. по направлению к областям распространения северных «дерновых почв», с одной стороны, и «южных солончаковых» — с другой. Этим самым было положено начало установлению географических закономерностей в количественном содержании гумуса в почвах.

В последующий период своей деятельности В. В. Докучаев, а также и его ближайший сподвижник Н. М. Сибирцев с помощью своих молодых учеников положили начало изучению географических закономерностей в отношении качественного состояния и состава гумуса в почвах. Я имею в виду работы по изучению растворимости перегноя различных почв в воде, выполненные по инициативе В. В. Докучаева и Н. М. Сибирцева С. Козловским (1893), С. Лесневским (1898) и Щегловым, а также работу М. Налетова по изучению качественного состава гумуса (1900).

Насколько важное значение для почвенной географии придавал этим работам Докучаев, можно судить по следующему его отзыву в статье «К вопросу о переоценке земель Европейской и Азиатской России» (1898): «Мы в настоящее время, благодаря только что законченным работам наших молодых почвоведов-химиков Козловского, Лесневского и Щеглова, получаем еще один, чрезвычайно простой, легкий и наглядный способ судить о характере почвенных типов, распределять почвы по зонам, предсказывать их генезис и безошибочно судить о многих химических особенностях почв, имеющих непосредственное практическое значение». Далее он подробно цитирует цифровые данные и выводы из напечатанных работ Козловского и Лесневского и полностью излагает работу Щеглова по рукописи.

Таким образом, с именем Докучаева связано начало работ по выяснению и установлению географических закономерностей гумусообразования в почвах как с количественной, так и с качественной стороны.

Задачей настоящего сообщения является попытка освещения названных вопросов на основе материалов, которыми мы располагаем в настоящее время.

---

[1] Труды Юбил. сессии, посвящ. столетию со дня рождения В. В. Докучаева. Изд-во АН СССР, 1949.

1. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ (ЗАПАСЫ) ГУМУСА, ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И АЗОТА В ПОЧВАХ

Для характеристики количественной стороны гумусообразования, т. е. размеров накопления гумуса в почвах, необходимо определение запасов гумуса на единицу площади во всем почвенном профиле. Это может быть сделано (вычислительным путем) на основании данных определения процентного содержания гумуса и объемного веса по всем горизонтам почвенного профиля [1].

Первая попытка приблизительного вычисления запасов гумуса в почвах главных типов Союза ССР была сделана в моей книге (1937) на основании сравнительно небольшого числа материалов. К настоящему времени мы располагаем средними данными, вычисленными [2] Н. Болотиной (1947) на основании гораздо большего числа определений гумуса в различных почвах СССР (преимущественно Европейской части). По этим данным мной составлена табл. 1, в которой приведены запасы гумуса для слоя 0—100 *см*, а также для слоя 0—20 *см*, являющегося (или могущего быть) пахотным слоем [3]. Кроме того, в графе запасов гумуса для слоя 0—100 *см* приведены (в скобках) для сравнения величины, вычисленные мною в 1937 г. для слоя в 100—120 *см*.

Из данных табл. 1 можно сделать следующие выводы

1. В почвах элювиального ряда (иначе — зональных) накопление гумуса достигает максимальных размеров в мощных (тучных) черноземах. Запасы гумуса в них для слоя почвы от 0 до 100 *см* выражаются в среднем цифрой 709 *т/га*; если принять во внимание, что мощность гумусового горизонта у этих черноземов часто превышает 100 *см*, то общие запасы гумуса в них должны быть больше, приближаясь к вычисленной мною в 1937 г. величине 800 *т/га*.

2. В почвах, расположенных к северу и югу от подзоны мощных (тучных) черноземов, запасы гумуса постепенно уменьшаются, причем это уменьшение по направлению к югу идет быстрее, чем к северу. В связи с этим запасы гумуса в выщелоченных черноземах несколько выше, чем в обыкновенных, а в северных подзолистых почвах несколько выше, чем в сероземах,— почвах сухих субтропиков. Но при переходе от последних к почвам влажных субтропиков — краснозему западной Грузии — запасы гумуса значительно возрастают.

3. Различия в запасах гумуса в слое 0—100 *см*, т. е. приблизительно во всем почвенном профиле, оказываются более значительными, чем в слое 0—20 *см*. Поэтому можно сказать, что установленная Докучаевым закономерность распределения изогумусовых полос по содержанию гумуса в верхнем слое получает еще более рельефное подтверждение на основании подсчетов общих запасов гумуса во всем профиле почв.

4. Сравнение запасов гумуса в слое 0—100 *см* дает более правильное представление о порядке изменения размеров накопления гумуса при переходе от одного типа почв к другому, чем сравнение по содержанию гумуса только в верхнем слое почв. Так, южные предкавказские черноземы

---

[1] К сожалению, при большом числе определений процентного содержания гумуса и нашей почвенной литературе содержится очень мало данных по определению объемного веса почв, особенно на всю глубину почвенного профиля. Поэтому для вычисления запасов гумуса приходится, как правило, пользоваться приблизительным способом, беря для объемного веса условные — средние или типичные величины, известные из некоторых специальных работ (Лебедев и Баукова, 1930). Обстоятельством, оправдывающим такой приблизительный способ, является небольшой размер колебаний объемного веса для одноименных горизонтов почв одного и того же типа.

[2] В связи с работой по учету запасов азота в почвах, выполнявшейся под руководством автора в Почвенном институте АН СССР.

[3] В этой таблице, а также и в последующих содержанию гумуса вычислено по углероду, согласно формуле: гумус = С × 1,72.

Таблица 1

Запасы гумуса в почвах СССР

Группа почв	Слой 0—100 *см*		Слой 0—20 *см*		
	т-га	относит. величина	*т-га*	относит. величина	% от слоя 0—100 *см*
Сильноподзолистые	101	—	63	—	—
Среднеподзолистые	94	—	50	—	—
Слабоподзолистые	104	—	54	—	—
Подзолистые, в среднем	99 (80—120)	14	53	24	54
Серые слабооподзоленные лесостепной зоны	175	—	—	—	—
То же, темно-серые	296	—	—	—	—
Лесостепные оподзоленные, в среднем	215 (150—300)	30	109	49	51
Черноземы					
деградированные	452	—	132	59	—
выщелоченные	549 (500—600)	—	192	86	—
деградированные и выщелоченные, в среднем	512	72	164	73	32
мощные	709 (800) *	100	224	100	32
обыкновенные	426 (400—500)	60	137	61	32
южные, западнопредкавказские	391	55	93	41	24
Темно-каштановые	229 (200—250)	32	99	44	43
Каштановые и светло-каштановые	156 (100 **)	22	—	—	—
Сероземы:					
темные	128	—	—	—	—
типичные	83	—	—	—	—
светлые	67 (50)	—	—	—	—
Сероземы, в среднем	83	12	37	17	45
Красноземы	282 (300—150***)	40	153	68	54

* Вычислено для слоя 120 *см*
** Вычислено для светло-каштановых и бурых почв полупустыни
*** Цифра в 150 *т* — для субтропических подзолов

по содержанию гумуса в верхнем слое беднее темно-каштановых почв; однако по общему запасу гумуса в слое 0—100 *см* (которым, кстати сказать, мощность гумусовых горизонтов у них не исчерпывается) эти черноземы значительно богаче темно-каштановых почв и занимают надлежащее место между обыкновенными черноземами и темно-каштановыми почвами.

5. Сопоставление запасов гумуса в слое 0—20 *см* с запасами в слое 0—100 *см* даст различные величины в зависимости от характера распределения гумуса по профилю различных почв, которое весьма неодинаково. В почвах лесных областей, характеризующихся быстрым убыванием гумуса с глубиной, на верхний слой 0—20 *см* приходится более 50% общего запаса гумуса в слое 0—100 *см*. В почвах степных областей — черноземах, с более значительной мощностью гумусового горизонта и постепенным убыванием гумуса с глубиной, на долю верхнего слоя 0—20 *см* приходится только от 24 до 32% от запаса гумуса в слое 0—100 *см*. Почвы более сухих областей — каштановые и сероземы, занимают промежуточное положение между указанными выше группами; количество гумуса в верхнем слое 0—20 *см* в этих почвах составляет 43—45% от общего запаса гумуса в метровом слое.

Данные, использованные при составлении табл. 1, в подавляющем большинстве случаев относятся к окультуренным почвам, находящимся в сельскохозяйственном пользовании. В целинных почвах запасы гумуса выше. Так, для подзолистых почв под лесами общие запасы гумуса в минеральных горизонтах (следовательно, исключая горизонт A_0) до глубины 1 *м*

определяются в 140—145 *т/га* вместо 99 *т/га* по табл. 1 (Тюрин и Пономарева, 1940).

Как уже было сказано, вычисление запасов гумуса проводилось нами в связи с учетом запасов азота в почвах. Собранные материалы дают возможность характеризовать процессы гумусообразования в почвах со стороны размеров накопления органического азота и, следовательно, подойти также к характеристике качественного состава гумуса по соотношению между органическим углеродом и азотом.

Данные, обработанные Н. И. Болотиной, по определению запасов органического углерода (С = гумус × 0,58) и азота в почвах СССР приводятся в табл. 2 *.

Таблица 2

Запасы органических С и N в главных группах почв СССР, *т/га*

Группа почв	В слое 0—100 *см*			В слое 0—20 *см*		
	C	N	C : N	C	N	C N
Сильноподзолистые	68	6,6	10,4	37	3,4	10,8
Среднеподзолистые	53	6,1	8,7	29	3,2	9,0
Слабоподзолистые	58	7,2	8,1	31	3,1	10,1
Подзолистые северной лесной зоны, в среднем	62	6,6	9,4	31	3,2	9,7
Серые слабоподзолистые лесостепной зоны	96	9,4	10,2	60	5,6	10,7
То же, темно-серые	168	14,0	12,0	68	6,6	10,3
Серые и темно-серые слабоподзоленные, в среднем	134	12,0	11,2	63	6,0	10,5
Черноземы:						
деградированные	274	25,2	10,9	77	7,0	11,0
выщелоченные	321	26,5	12,2	111	9,4	11,8
мощные (тучные)	437	35,8	12,2	130	11,3	11,5
обыкновенные	257	24,0	10,7	79	7,0	11,3
южные западно-предкавказские	141	17,0	8,3	54	6,3	8,6
Темно-каштановые	150	13,2 (для слоя 0—50 *см*)	11,4	57	5,6	11,2
Серозем:						
темные	74	11,8	6,2	31	3,8	8,2
типичные	43	7,5	5,7	21	2,5	8,4
светлые	35	6,4	5,4	18	2,3	7,8
Красноземы	172	10,5	16,4	89	4,7	18,9
Целинные почвы под лесами:						
дерново-подзолистые (муллевые)	85	9,7	8,7	45	4,4	10,4
собственно подзолистые (грубогумусные)	83	5,7	14,6	43	2,8	15,4

Эти данные, представленные для наглядности на рис. 1, позволяют сделать такие выводы:

1. По запасам органического азота главные группы (или типы и подтипы) почв располагаются почти в таком же порядке, как и по общим запасам гумуса (а следовательно, и углерода).

* Необходимо с сожалением отметить, что материалов по определению азота в почвах СССР очень немного — гораздо меньше, чем по определению гумуса, и в особенности мало для полных профилей почв. Этот недостаток присущ большинству работ наших почвоведов, не исключая и крупных работ монографического характера, отличающихся во всех прочих отношениях очень большой обстоятельностью. Кроме того, во многих случаях данные по определению азота вызывают сомнения в их достоверности. В силу указанных обстоятельств данные, приводимые в табл. 2, не вполне сравнимы с данными табл. 1, так как они вычислены на основании значительно меньшего числа использованных первичных материалов.

2. Уменьшение запасов азота к северу и к югу от подзоны мощных черноземов происходит, в отличие от уменьшения гумуса и углерода, примерно с одинаковой быстротой вследствие относительного обогащения азотом гумуса почв южных сухих зон, особенно сероземов.

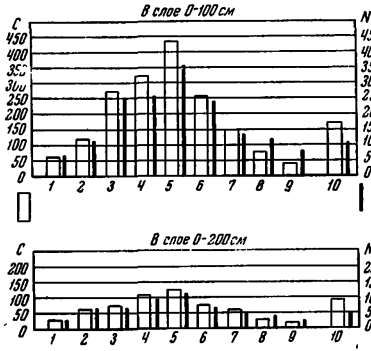


Рис 1. Запасы органических C и N в почвах, *т/га*

1 — подзолистые северной зоны, *2* — серые лесные лесостепной зоны; *3* — черноземы деградированные; *4* — черноземы выщелоченные; *5* — черноземы мощные (тучные); *6* — черноземы обыкновенные; *7* — темно-каштановые; *8* — сероземы темные; *9* — сероземы типичные, *10* — красноземы

3. В ряду почв от северных подзолистых через черноземы к сероземам наиболее широкое отношение C : N — более 10 (около 12), наблюдается у черноземов. У серых оподзоленных почв лесостепи и у подзолистых почв северной лесной зоны (за исключением целинных грубогумусных), а также у каштановых почв отношение C : N уменьшается. В сероземах оно становится равным 6—5,5 (для слоя 0—100 *см*). Вследствие этого в типичных сероземах запасы азота, несмотря на меньшее содержание гумуса, одинаковы или даже немного выше, чем в подзолистых почвах.

4. Наиболее широкое отношение C : N, следовательно, наименьшее относительное содержание азота в гумусе, наблюдается в субтропических красноземах, а также в целинных подзолистых почвах грубогумусного профиля [1].

5. Отношение C : N в верхнем слое от 0 до 20 *см*, как правило, несколько шире, чем во всем профиле почвы до глубины 100 *см*.

Для сравнения приводится содержание гумуса и азота в почвах США (табл. 3).

Как следует из данных этой таблицы, по сравнению с почвами СССР одноименные или сходные почвы Северной Америки отличаются меньши-

Таблица 3

Запасы гумуса в главных группах почв США, *т/га*

Группа почв	Гумус	C	N	C : N
Подзолистые	109	64	5,6	11,3
Буроземы лесные	221	128	10,5	12,2
Почвы прерий	265 (220—300)	141	14,1	10,0
Черноземы северной группы	437 (400—500)	254	21,2	12,0
Черноземы южной группы	221	128	13,6	9,4
Каштановые	172	100	11,2	9,0
Сероземы темные (?)	125	72,5	9,3	7,8
Латериты (красноземы) США	68	40	3,8	10,4
Латериты (Гавайские острова, Мексика)	247	144	10,1	14,3

[1] Еще более широкое отношение C : N (до 25) наблюдается в целинных почвах лесотундры

ми запасами гумуса и азота. Такая разница в запасах, несомненно, связана в первую очередь с прогрессирующим обеднением почв США из-за хищнических условий их эксплуатации. При этом наибольшая разница получается в тех почвах, которые наиболее интенсивно используются в американском земледелии и подвергаются наибольшей эрозии.

Приведенные нами данные по почвам США основаны на сводке материалов различных авторов [1], собранных с различными целями. Нет никакого сомнения, что специальный сравнительный анализ данных по почвам СССР и США дал бы возможность показать еще более резкие различия. Только наиболее богатые гумусом черноземы северной группы (Канады и Северной Дакоты) по запасам гумуса и азота близки к нашим обыкновенным и деградированным черноземам и значительно беднее мощных и выщелоченных черноземов Европейской части СССР. Черноземы южной группы по запасам гумуса беднее наших южных черноземов и одинаковы с нашими темно-каштановыми почвами, т. е. почвами, вообще более бедными гумусом, чем черноземы.

Оригинальная группа почв прерий по запасам гумуса и азота близко подходит к нашим темно-серым почвам лесостепи, отличаясь, однако, меньшим содержанием гумуса в верхнем слое и более постепенным убыванием гумуса с глубиной. Довольно близко к ним стоит группа бурых (и серо-бурых) лесных почв. Подзолистые почвы США по запасам гумуса и азота почти не отличаются от подзолистых почв СССР [2]. То же самое можно сказать о группе почв, которые, по-видимому, аналогичны темным сероземам [3]. Почвы, называемые американскими авторами латеритами, обнаружили неодинаковые запасы гумуса и азота в разных районах.

Настоящие латеритные почвы Гавайских островов, сравнительно недавно вошедшие в культуру, характеризуются довольно значительными запасами гумуса и азота, очень близкими к таковым в наших красноземах западной Грузии. Латериты же (точнее — красноземы) Соединенных Штатов (юго-восточные и южные штаты) характеризуются очень низкими запасами гумуса и азота, раза в четыре меньшими по сравнению с красноземами западной Грузии, хотя по климатическим условиям районы их распространения очень сходны с районом нахождения наших красноземов. Причиной этого отличия, вероятно, является сильное разрушение почв районов распространения красноземов в США, вследствие чего пахотные почвы в большинстве случаев сильно смыты, «обезглавлены» (Тюрин, 1928). С этим, вероятно, связано и значительно более узкое отношение C : N в них не только по сравнению с красноземами западной Грузии, но и с латеритами Гавайских островов. Можно отметить, что во всех остальных группах почв США отношение C : N или одинаково с соответственными группами почв СССР (например, в черноземах) или даже шире (в подзолистых).

2. КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ГУМУСА В ПОЧВАХ

Различные размеры накопления гумуса в почвах связаны с неодинаковым качественным составом и состоянием гумуса в почвах различных типов. Работами учеников Докучаева и Сибирцева: Козловского (1893),

---

[1] Необходимо отметить, что в почвенной литературе США очень мало определений органического углерода, а следовательно, и гумуса. Вместо последнего в подавляющем большинстве работ мы находим только определения потери от прокаливания. Определения объемного веса также весьма редки. Все это очень затрудняет учет запасов углерода и гумуса, для которого могут быть использованы сравнительно немногочисленные материалы.

[2] Здесь различия так резко не сказываются, потому что в подзолистых почвах и сероземах гумуса вообще мало.

[3] У американских авторов они отнесены к группе «черноземов и близких к ним луговых почв» и описаны для штата Колорадо.

Лесневского (1898) и Щеглова было установлено, что растворимость перегноя или гумуса в воде находится в обратном соотношении с валовым содержанием гумуса в почвах: чем меньше в почве гумуса, тем больше его растворимость (в процентах к валовому гумусу) и обратно. В сопоставлении с закономерностью количественного содержания гумуса в почвах, установленной Докучаевым на примере изогумусовых полос, это была первая географическая закономерность в отношении качественного состояния гумуса в почвах. В дальнейшем она была подтверждена рядом работ других авторов (Тумин, 1916; Захаров, 1906; Глинка, 1931). Однако последующие попытки вскрыть более глубоко различия качественного состава гумуса в почвах главных типов, предпринимавшиеся при жизни Докучаева Налетовым (1900), а позднее сотрудником Глинки Хаинским (1916), не привели к определенным заключениям, хотя некоторые частные выводы работ названных авторов сохраняют свое значение и в настоящее время.

За последние годы, в связи с повышением интереса к изучению качественного состава гумуса, предпринимались попытки подойти к вскрытию географических закономерностей гумусообразования в почвах со стороны качественного состава гумуса на основе применения, с одной стороны, методики Ваксмана, с другой — методики, предложенной мною. Методика Ваксмана была применена для сравнительной характеристики гумуса различных почв СССР проф. Н. П. Ремезовым (1933). В измененном виде и с некоторыми дополнительными определениями эта методика была использована также в моих работах по этому вопросу, опубликованных в 1935 и 1937 гг. Несколько позже (1940б) я имел случай высказать суждение о том, что методика Ваксмана не соответствует природе почвенного гумуса, вследствие чего она не в состоянии вскрыть существенные и характерные различия качественного состава гумуса в почвах разных типов. Поэтому в настоящем сообщении я ограничусь изложением результатов, полученных при помощи метода изучения группового состава гумуса, применяемого мной и моими сотрудниками.

Первые результаты этого изучения были опубликованы мной в 1940 г. В настоящее время они дополнены материалами по другим почвенным

Таблица 4

Состав гумуса (средние данные) в главных группах почв СССР, в слое 0—20 *см*

Группа почв	Воскосмолы		Гуминовые кислоты		Фульвокислоты		Нерастворимый остаток		Отношение гуминовых кислот к фульвокислотам	Отношение гуминовых кислот к нерастворимому остатку
	% к гумусу	т/га	% к гумусу	т/га	% к гумусу	т/га	% к гумусу	т/га		
Подзолистые северной лесной зоны	5	2,6	20 (15—25)	10,6	45	24,0	30	16,0	0,4	0,7
Серые слабооподзоленные лесостепной зоны	3	3,3	25—30	27,2	45	50,0	25	27,0	0,5	1,0
Черноземы:										
выщелоченные	3	4,9	35	57,4	42	68,7	20	32,8	0,8	1,7
мощные	2	4,5	40	89,6	39	87,4	19	42,6	1,0	2,0
обыкновенные	3	4,1	35	48,0	37	53,4	25	34,2	1,0	1,4
Темно-каштановые	5	4,9	34	33,7	35	34,6	26	25,7	1,0	1,3
Солонцы каштановой зоны	4	3,0	23	17,0	45	33,3	28	20,7	0,5	0,8
Сероземы	6	2,2	21	7,8	41	15,2	32	11,8	0,5	0,7
Красноземы	2	3,1	15	22,9	50	76,5	33	50,5	0,3	0,5
Подзолы субтропиков	3	3,2	20	21,4	42	49,9	35	37,4	0,5	0,6

типам и для целей настоящего сообщения представлены в табл. 4 *. В рамках этого сообщения я ограничусь характеристикой качественного состава гумуса только верхнего слоя почв, до глубины 20 *см*, причем использую для этой цели относительное (в процентах к гумусу) и абсолютное (в *т/га*) содержание в гумусе четырех наиболее резко отличающихся друг от друга групп гумусовых веществ: воско-смол (или битумов), гуминовых кислот, фульвокислот и нерастворимых веществ (гуминов) **.

Данные, приводимые в табл. 4 и на рис. 2, позволяют сделать следующие выводы:

1. Наиболее характерной по закономерному изменению относительного содержания в гумусе и абсолютного количества в почве является группа гуминовых кислот. В ряду от подзолистых почв северной лесной зоны через черноземы до сероземов пустынь относительное и абсолютное содержание группы гуминовых кислот изменяется в общем параллельно (соответственно) запасам гумуса в почвах, а именно: оно достигает наибольшей величины в мощных черноземах, от которых уменьшается как к северу, так и к югу, т. е. как к подзолистым почвам, так и к сероземам. Группа красноземов влажных субтропиков отклоняется от этого правила, так как при накоплении довольно значительных запасов гумуса (превышающих запасы в серых оподзоленных почвах лесостепи) красноземы отличаются наиболее низким относительным содержанием группы гуминовых кислот (15% от гумуса).

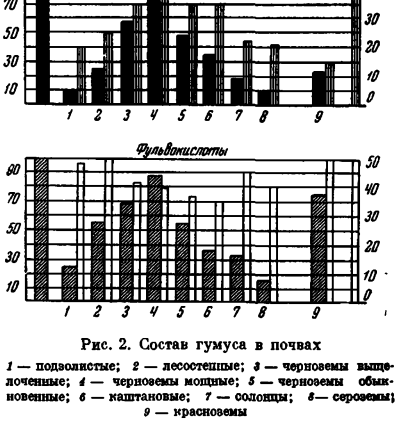


Рис. 2. Состав гумуса в почвах

1 — подзолистые; *2* — лесостепные; *3* — черноземы выщелоченные; *4* — черноземы мощные; *5* — черноземы обыкновенные; *6* — каштановые; *7* — солонцы; *8* — сероземы; *9* — красноземы

2. Вторая важная составная часть почвенного гумуса — группа так называемых (по Одену) фульвокислот (или креновая и апокреновая по Берцелиусу), количественное содержание которых большей частью превышает содержание гуминовых кислот, обнаруживает несколько менее рельефное изменение относительного содержания по типам почв, чем гуминовые кислоты. В общем, однако, относительное содержание фульвокислот в гумусе различных почв тем больше, чем меньше содержание гуминовых кислот.

3. Очень характерно отношение между содержанием гуминовых кислот, с одной стороны, и фульвокислот — с другой. В черноземах (всех) и тем-

---

* При составлении табл. 4 использованы анализы (большей частью неопубликованные), выполненные В. В. Пономаревой, А. М. Мясниковой, а также М. М. Кононовой и Н. П. Бельчиковой.

** Характеристику группы битумов см. в моей книге «Органическое вещество почв» (1937); характеристику гуминовых кислот, фульвокислот и гуминов — в Трудах Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1940, т. 23 (Материалы по изучению органического вещества почв).

но-каштановых почвах содержание гуминовых кислот и фульвокислот почти одинаково и указанное отношение близко к единице, тогда как в остальных почвах, особенно в красноземах и подзолистых, содержание фульвокислот в 2—3 раза и более превышает содержание гуминовых кислот.

4. Довольно характерно и отношение содержания гуминовых кислот к содержанию нерастворимого остатка (гуминов и лигногуминов). В черноземах, темно-каштановых и лесостепных почвах это отношение выше 1 (до 2 в мощных черноземах), в остальных почвах оно меньше 1.

5. Содержание фракции гумуса, растворимой в органических растворителях (воско-смол, или битумов) в зональных (незаболоченных) почвах, будучи очень незначительным, не обнаруживает характерных изменений географического порядка [1].

Имеющиеся к настоящему времени материалы исследований позволяют считать, что различия в составе гумуса почв разных типов не ограничиваются различным относительным содержанием главных групп гумусовых веществ — они наблюдаются также и в отношении их состава и свойств (Тищенко и Рыдалевская, 1936; Наткина, 1940; Springer, 1938).

Так, можно считать установленным, что гуминовые кислоты черноземов (особенно обыкновенных) отличаются более высоким процентным содержанием углерода и меньшим содержанием элементов воды по сравнению с гуминовыми кислотами подзолистых почв. Эти различия элементарного состава гуминовых кислот сопровождаются различиями и в некоторых свойствах — окраски (черной у гуминовых кислот черноземов и бурой — у подзолистых почв), степени внутренней окисленности (больше у черноземов), емкости обменной сорбции оснований (больше у гуминовых кислот из черноземов) и т. д.

Едва ли можно сомневаться, что такого же рода закономерные различия должны быть и в группе фульвокислот, которая, как можно полагать, менее однородна по своему составу и свойствам, чем группа гуминовых кислот. Однако недостаток материалов по сравнительному изучению фульвокислот из почв разных типов лишает меня возможности останавливаться на этом вопросе

Если принять во внимание, что группа фульвокислот отличается от гуминовых кислот значительно более низким содержанием углерода и более высоким — элементов воды, то отмеченное выше различие между гуминовыми кислотами черноземов и подзолистых почв находится в соответствии с общим характером различий состава гумуса черноземов и подзолистых почв в целом. Гумус подзолистых почв, а также субтропических красноземов беднее углеродом и богаче элементами воды, чем гумус черноземов.

В табл. 4 приведены также величины абсолютных количеств главных групп гумусовых веществ в тоннах на гектар. Эти величины дают реальное представление о запасах гумусовых веществ в почвах разных типов.

3. ФОРМЫ СВЯЗИ (ИЛИ СОСТОЯНИЯ) ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВАХ

Почвы различных типов отличаются друг от друга не только по относительному (и абсолютному) содержанию главных групп гумусовых веществ, но и по формам их состояния или по формам их связи с минеральной частью почв и друг с другом. Наибольший интерес в этом отношении представляют формы состояния наиболее важных и активных (в химиче-

[1] Известное увеличение этой группы веществ в торфяно-болотных почвах, очевидно, связано не с географическим положением, а с влиянием местных условий увлажнения и состава растительных остатков.

ском смысле) групп гумусовых веществ, именно: гуминовых кислот и фульвокислот.

Внимание большинства авторов, касавшихся этого очень мало изученного вопроса, было обращено на установление возможных форм связи гумуса с минеральной частью почвы (Springer, 1936; Тюлин, 1938). Однако удовлетворительной методики для разделения гумусовых веществ по этому признаку до сих пор не было предложено. Вопрос о возможных формах связи гумусовых кислот друг с другом был выдвинут мною при исследовании химической природы фульвокислот (Тюрин, 1940а). Основываясь на свойствах выделенных из почвенного гумуса фульвокислот и на поведении их в естественном состоянии в почвах, я высказал предположение, что фульвокислоты могут находиться в форме полимерных комплексов с гуминовыми кислотами, образуемых в значительной части по способу сложных эфиров (за счет карбоксильных и гидроксильных групп). Такие комплексы (которые, надо полагать, могут быть как смешанными, так и однокислотными), будучи сравнительно устойчивыми к действию разведенных минеральных кислот на холоду, легко гидролизуются (омыляются) при действии слабых растворов щелочей, если эти комплексы не защищены кальцием в обменной форме (т. е. если кислотные группы не насыщены кальцием, а являются свободными или, как в солонцах, связанными с натрием).

Эти полимерные комплексы, надо полагать, могут различаться как по составу, т. е. по относительному содержанию гуминовых кислот и фульвокислот, так и по степени полимеризации, которая, возможно, сопровождается дальнейшим уплотнением и повышением устойчивости к гидролизу щелочами.

Разнообразие возможных форм состояния (или связи) гумусовых кислот, понятно, весьма затрудняет установление этих форм и количественное их определение. Последнее может быть пока сделано лишь приблизительным образом. Тем не менее и это приблизительное определение имеет большой интерес.

В настоящее время я намечаю условно три формы связи для гуминовых кислот и четыре формы для фульвокислот.

Гуминовые кислоты [1] могут быть разделены следующим образом:

а) растворимые непосредственно в разведенных щелочах (без предварительного удаления обменного кальция); эта фракция представлена большей частью бурыми гуминовыми, т. е. ульминовыми кислотами (их полимерными комплексами с фульвокислотами), находящимися как в свободном состоянии, так и в виде гуматов Al, Fe, Ca и Mg, растворимых в 0,1 н. NaOH;

б) растворимые в разведенных щелочах только после удаления из почвы обменного кальция; сюда относятся собственно гуминовые кислоты (их полимерные комплексы, обычно с незначительным участием фульвокислот), связанные с кальцием, т. е. гуматы кальция;

в) растворимые в разведенных щелочах при попеременной обработке почвы кислотой (1,0 н. H_2SO_4) и щелочью (вплоть до нагревания с первой); сюда могут относиться гуминовые кислоты полимерных комплексов (с фульвокислотами), которые связаны с относительно устойчивыми гидратами полуторакисей [2].

Фульвокислоты по формам связи могут быть подразделены на следующие фракции:

а) растворимые при непосредственной обработке разведенными минеральными кислотами (0,1—0,5 н.); сюда относятся частью свободные фуль-

[1] Я имею в виду гуминовые кислоты, выделяемые щелочами после декальцирования, не считая гуминовых кислот, входящих в состав так называемых гуминов.

[2] Или же являются более устойчивыми к гидролизу одними щелочами вследствие уплотнения.

вокислоты (обычно в незначительном количестве), а главным образом их соединения (комплексы или соли) с подвижными гидратами полуторaокисей, преимущественно алюминия;

б) растворимые при непосредственной обработке разведенными щелочами (за вычетом предыдущей фракции); это фульвокислоты, входящие в состав полимерных комплексов фульвокислот с первой фракцией бурых гуминовых кислот,— комплексов, образованных по типу сложных эфиров и легко гидролизуемых щелочами;

в) растворимые в разведенных щелочах вместе с гуминовыми кислотами второй (отчасти), а главным образом — третьей фракции, т. е. фульвокислоты полимерных комплексов, связанных по преимуществу с относительно устойчивыми гидратами полуторaокисей и отчасти с кальцием;

г) гидролизуемые при кипячении с 5% H_2SO_4; эта фракция, часто относимая к гемицеллюлезам почвенного гумуса, вероятно, входит как составная часть в сложные комплексы, образуемые фульвокислотами предыдущей фракции и гуминовыми кислотами третьей фракции.

Таблица 5

Приблизительное распределение гумусовых кислот по формам связи (состояния), % к общему содержанию гумуса (в слое 0—20 *см*)

Группа почв	Гуминовые кислоты			Фульвокислоты			
	растворимые непосредственно в $NaOH$	растворимые в $NaOH$ после удаления Ca	связанные с устойчивыми R_2O_3	растворимые непосредственно в кислотах	растворимые непосредственно в $NaOH$	растворимые с гуминовыми кислотами 2-й и 3-й (главным образом 3-й)	гидролизуемые 1,0 н H_2SO_4 при нагревании
	1	2	3				
Подзолистые и дерново-подзолистые северной лесной зоны	20—10	0—6	4—10	6—4	20—10	14—23	7—10
Серые слабоподзоленные лесостепной зоны	15—5	8—15	7	3	19	18	10
Мощный чернозем	0—5	23	13	2	14	17	8
Обыкновенный чернозем	0—2	22	10	3	9	16	10
Солонец (каштановой зоны)	8	10	5	6	16	16	7
Сероземы	0	9	12	8	(5)	19	9
Краснозем	12	1	2	14	24	4	8

В табл. 5 приведены данные, характеризующие распределение гуминовых кислот и фульвокислот по намеченным формам связи[1]. Эти данные позволяют сделать такие выводы:

1. В распределении гуминовых кислот по формам связи наблюдается отчетливо выраженная зависимость от относительного содержания их в почвенном гумусе. В почвах с наименьшим относительным содержанием гуминовых кислот — красноземах и типичных подзолистых почвах — преобладающей формой гуминовых кислот являются полимерные комплексы бурых гуминовых кислот, легко растворимые в щелочах при непосредственной обработке слабыми растворами последних (0,1—0,02 н.); содержание гуминовых кислот, связанных с кальцием и с устойчивыми полуторaокисями, незначительно или почти отсутствуют. Наоборот, в почвах с высоким относительным (и большей части абсолютным) содержанием гуминовых кислот в гумусе, т. е. в черноземах и каштановых, преобладают

[1] Я не могу сейчас останавливаться на подробном описании методики анализа для определения перечисленных фракций; надеюсь, что это будет предметом особого сообщения.

гуминовые кислоты, связанные с кальцием, при полном или почти полном отсутствии «свободных» гуминовых кислот. В общем соотношение между «свободными» или бурыми гуминовыми кислотами и связанными с кальцием находится в некотором соответствии со степенью насыщенности почв кальцием: чем она выше, тем больше содержание гуминовых кислот, связанных с кальцием, и, наоборот, меньше содержание «свободных» гуминовых кислот [1]. Содержание третьей фракции гуминовых кислот, связанных с относительно устойчивыми гидратами полуторакисей, для большинства почв меньше, чем фракции, связанной с кальцием (исключая серозёмы и часть подзолистых почв), а изменение относительного содержания той и другой фракции происходит более или менее параллельно.

2. Распределение фульвокислот по формам их состояния (или связи) обнаруживает несколько менее отчетливую связь с типами почв, чем распределение гуминовых кислот. Эта связь достаточно ясно выражена только для первых двух форм. Относительное содержание первой фракции фульвокислот, растворимых в разведенных минеральных кислотах, меньше всего в черноземах и больше всего в красноземах; довольно характерно также заметное содержание этой фракции фульвокислот в подзолистых почвах, особенно в гумусо-иллювиальных горизонтах (Тюрин, 1940а, б). Следовательно, в общем эта фракция относительно больше в почвах кислых, не насыщенных кальцием, и меньше в почвах насыщенных. В солонцах повышенное содержание данной фракции, вероятно, обязано неустойчивости комплексов, связанных с натрием.

Изменение относительного содержания второй фракции фульвокислот, растворимых при непосредственной обработке почвы растворами щелочей, обнаруживает в общем параллелизм с изменением содержания «свободных» гуминовых кислот и фульвокислот первой фракции; следовательно, это изменение также находится в обратном соотношении со степенью насыщенности почв кальцием. Поэтому в наибольшем количестве эта фракция содержится в красноземах, затем в подзолистых почвах, а в наименьшем — в черноземах и особенно в серозёмах.

4. О ПРИЧИНАХ ЗАКОНОМЕРНОГО ИЗМЕНЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ И КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГУМУСА В ПОЧВАХ

Из предыдущего изложения можно видеть, что различные почвенные типы и подтипы, распределение которых подчиняется известным законам почвенной географии, весьма закономерно различаются по запасам гумуса, по его качественному составу и, наконец, по формам состояния главных групп гумусовых веществ. Иначе говоря, процессы гумусообразования изменяются как с количественной, так и с качественной стороны географически закономерно, в соответствии с общим ходом почвообразования, и, следовательно, обусловливаются одними и теми же общими причинами.

Для уяснения этих причин существенное значение имеют следующие общие положения о характере накопления гумуса, которые вытекают из изложенных выше выводов о закономерностях изменения количественного содержания, качественного состава и состояния гумуса в почвах элювиального ряда.

1. Размеры накопления гумуса (в почвах элювиального ряда), как правило, находятся в тесном соответствии с относительным и абсолютным

[1] В солонцах вместо «свободных» гуминовых кислот находятся их полимерные комплексы, связанные с натрием; эти комплексы растворяются при непосредственной обработке щелочами подобно бурым гуминовым кислотам подзолистых почв и красноземов.

содержанием гуминовых кислот; иначе говоря, условия, необходимые для образования и накопления гуминовых кислот, благоприятны и для накопления общего гумуса, как это можно видеть на примере черноземов.

2. При незначительном содержании гуминовых кислот и относительном преобладании фульвокислот накопление гумуса в целом, как правило, резко сокращается, примером чего являются подзолистые почвы; накопление более или менее заметных количеств гумуса при таком составе его может происходить только при особых условиях, а именно при возможности закрепления фульвокислот в форме соединений с подвижными гидроокисями алюминия (и отчасти железа), например в субтропических красноземах или в гумусо-иллювиальных горизонтах некоторых подзолистых почв.

Эти положения позволяют поставить процессы гумусообразования в тесную зависимость от гидротермических условий, определяемых различиями климата и характера растительности.

Указанная зависимость будет понятной, если принять во внимание особенности состава упомянутых главных групп гумусовых веществ, т. е. гуминовых кислот и фульвокислот, по сравнению с составом исходных гумусообразователей — растительных остатков. От среднего состава последних группа гуминовых кислот отличается значительно более высоким процентным содержанием углерода (и азота) и меньшим содержанием элементов воды при несколько более высокой степени окисленности. Следовательно, с химической стороны образование гуминовых кислот (при превращении растительных остатков в почве) характеризуется процессами дегидратации (обуглероживания) и частичным окислением (при одновременном обогащении азотом). Таким образом, по сравнению с господствующими при разложении растительных остатков в почве процессами ферментативного гидролиза образование гуминовых кислот требует особых условий, при которых деятельность гидролизующих ферментов могла бы принять обратное, синтезирующее направление. Такие условия скорее всего могут осуществляться при отсутствии или затруднении сквозного промачивания, в частности обусловленного недостатком влаги. Однако в последнем случае, особенно в сочетании с высокой температурой, возрастает интенсивность аэробных процессов окислительного распада, в результате которых гуминовые кислоты могут подвергаться и значительному разложению.

Группа фульвокислот по содержанию углерода и элементов воды очень близка к среднему составу растительных остатков и отличается от последних главным образом более высокой степенью окисленности. Поэтому их образование может быть результатом господствующих при разложении органических остатков биохимических реакций гидролиза и окисления, которым особенно благоприятствуют сквозное промывание и поверхностное (надземное) поступление растительных остатков (например, в подзолистых почвах под лесами). Но под влиянием этих же реакций они, очевидно, могут и разлагаться, не накапливаясь в значительных количествах. Накопление их в почвах может быть обязано или связыванию их с гидратами полуторaокисей, главным образом алюминия, или же с образующимися гуминовыми кислотами в форме сложных полимерных комплексов (связанных большей частью с кальцием).

Таким образом, накопление гуминовых кислот является условием, благоприятствующим закреплению и, следовательно, накоплению и фульвокислот. Поэтому в тучных (мощных) черноземах при наиболее высоком относительном и абсолютном содержании гуминовых кислот мы наблюдаем наибольшее абсолютное (но не относительное) накопление и фульвокислот (в форме полимерных комплексов с гуминовыми кислотами, связанных с кальцием).

Обыкновенно принимается, что условиями гумусообразования в черноземах являются: а) поступление большого количества органических остатков в виде отмирающих в конце лета корневых масс травяпистой расти-

тельности и б) разложение этих остатков при резко выраженной сухости почвы[1].

Однако такие условия более характерны для подзоны обыкновенных (и южных) черноземов, в которых наблюдается уже уменьшение запасов гумуса по сравнению с мощными (тучными) и даже выщелоченными черноземами лесостепи, сформировавшимися под покровом лугово-степной растительности, отмирающей в значительной части не летом, а глубокой осенью (Вильямс, 1936). Таким образом, максимальное накопление гумуса в мощных (тучных) черноземах связано с разложением большого количества корневых остатков в условиях весеннего максимума влаги при ограничении сквозном промачивании гумусового горизонта. Наступающий в течение лета период относительной сухости, вероятно, играет роль в последующих явлениях перехода образующейся ульминовой кислоты в гуминовую и закреплении последней в форме гуматов кальция.

По направлению от черноземов к северу — к оподзоленным почвам лесостепи и особенно к подзолистым почвам северной лесной зоны, периоды иссушения почвы сокращаются и исчезают, а в условиях достаточно устойчивого сквозного промачивания и преобладающего поверхностного поступления растительных остатков господствуют процессы гидролитического распада. При этом условия для образования гуминовых кислот ухудшаются, накопление их сильно сокращается, и преобладающей группой гумусовых веществ являются фульвокислоты. Последние, однако, не могут, за некоторыми исключениями, накапливаться в значительных массах, поэтому содержание гумуса в подзолистых почвах резко сокращается. Вместе с этим изменяются и формы состояния гумусовых кислот, которые в значительной своей части представлены бурыми, т. е. ульминовыми кислотами, не вполне насыщенными кальцием или частью связанными с подвижными полуторaокисями.

К югу и юго-востоку от черноземной зоны в связи с уменьшением влажности климата можно бы было ожидать ослабления реакций гидролиза и, как следствие этого, увеличения относительного содержания гуминовых кислот. Однако этому препятствует значительное усиление энергии реакций гидролитического и окислительного распада органических веществ, связанное с повышением температуры. При одновременном резком сокращении количества поступающих растительных остатков это приводит к быстрому распаду последних даже в короткие периоды достаточного увлажнения. Образующиеся при этом в небольших количествах гуминовые кислоты подвергаются окислительному распаду в последующие продолжительные периоды сухости почвы. Вследствие этого в типичных сероземах мы имеем наиболее низкие запасы гумуса при относительно небольшом содержании гуминовых кислот и высоком проценте азота. Последнее обязано тому, что непосредственным материалом для образования гумуса здесь в более значительной мере, чем в других почвах, являются автолизирующиеся тела микроорганизмов.

Резкое увеличение влажности климата (по сравнению с сероземами) в условиях влажных субтропиков сопровождается не менее резким увеличением поступления органического вещества в почвы (красноземы).

Это обстоятельство, несмотря на интенсивность процессов гидролитического и окислительного распада, приводит к довольно значительному накоплению гумуса в красноземах. В составе последнего преобладают фульвокислоты, связанные с подвижными формами полуторaокисей.

---

[1] Этот недостаток влаги в черноземах в конце лета отметил в своем содержательном докладе и Е. Н. Мишустин, показавший также, что в такие сухие периоды сопровождающиеся затуханием деятельности микроорганизмов, вызывающих обычные реакции распада органических веществ, продолжают интенсивно работать ферменты.

В настоящем сообщении я не имею возможности останавливаться на вопросе о значении для процессов гумусообразования более частных (местных) условий и культурных воздействий. Этот вопрос заслуживает особого сообщения ввиду своей важности с практической точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

Болотина Н. Запасы гумуса и азота в основных типах почв СССР.— Почвоведение, 1947, № 5.

Вильямс В. Р. Почвоведение. М., Сельхозгиз, 1936.

Глинка К. Д. Почвоведение. М., 1931.

Докучаев В. В. Русский чернозем. СПб., 1883.

Докучаев В. В. К вопросу о переоценке земель Европейской и Азиатской России, с классификацией почв. Отд. отт. из с.-х. журнала Моск. об-ва сельского хоз-ва, 1898.

Захаров С. А. Почвенные растворы. роль их в почвообразовании, приемы их исследования и значение их для характеристики почвенных типов — Ж. оп. агрономия, 1906.

Козловский С. О растворимости перегноя.— Материалы по изуч. русских почв, 1893, вып. VIII.

Лебедев А. Ф. и Баукова Е. Е. Физическая характеристика почвенного профиля.— Труды Ин-та агропочвоведения ВАСХНИЛ. М., 1930.

Лесневский С. Сравнительные определения растворимости перегноя различных почв в воде. Из лаборатории проф. Н. М. Сибирцева (Ново-Александрия).— Зап. Ново-Александр. ин-та сельского хоз-ва и лесоводства, 1898, т. X, вып. 2.

Налетов М Гуминовые вещества различных почв.— Материалы по изуч. русских почв, 1900, вып. XIII.

Наткина А. И. Исследование состава и свойств гуминовых кислот из черноземов и подзолистой почвы.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1940, т. 23.

Ремезов Н. П. О качественном составе органического вещества в почвах СССР.— Почвоведение, 1933, № 5.

Тищенко В. В. и Рыдалевская М. Д. Опыт химического исследования гуминовых кислот различных почвенных типов.— Докл. АН СССР, 1936, т. IV, № 3.

Тумин Г. М. Почвы Тамбовской губернии. Тамбов, 1916.

Тюлин А. Ф. О формах связи гуминовых веществ с минеральной частью почвенных коллоидов.— Почвоведение, 1938, № 7—8.

Тюрин И. В. О почвах Северной Америки.— Ученые зап. Каз. гос. ун-та, 1928, т 88, кн. 1.

Тюрин И. В. Органическое вещество почвы и его роль в почвообразовании и плодородии.— В сб. «Почвоведение и агрохимия». Изд-во АН СССР, 1936.

Тюрин И. В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Сельхозгиз, 1937.

Тюрин И. В. Материалы по изучению состава гумуса в почвах СССР.— Пробл. сов. почвоведения, 1940а, сб. 11.

Тюрин И. В. К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1940б, т. 23.

Тюрин И. В. и Пономарева В. В. Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах.— Пробл. сов. почвоведения, 1937, сб. 4.

Тюрин И. В. и Пономарева В. В. Материалы по изучению гумуса лесных почв.— Труды Лесотехн. академии им. С. М. Кирова, 1940, вып. 56.

Хаинский А. И. Органические вещества почвенного гумуса.— Почвоведение, 1916, № 3—4.

Springer U. Zur Kenntnis der Bindungsformen der Humusstoffe, besonders in Waldböden.— Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1936, B. 45, H. 5—6.

Springer U. Der heutige Stand der Humusuntersuchungsmethoden u. s. w — Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1938, B. 6 (51), H. 5—6.

К МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА ДЛЯ СРАВНИТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ПОЧВЕННОГО ПЕРЕГНОЯ, ИЛИ ГУМУСА[1]

В одной из предыдущих работ (Тюрин, 1940б) мы попытались дать характеристику состава гумуса нескольких типичных почв Союза ССР на основании данных, полученных при применении разработанной нами в то время методики анализа. Эта методика предназначалась для определения следующих групп гумусовых веществ[2]: 1) почвенных «битумов», или воско-смол, извлекаемых органическими растворителями (смесью спирта с бензолом); 2) гуминовых (и ульминовых) кислот, извлекаемых слабым раствором щелочи (0,1 н. NaOH) и осаждаемых минеральными кислотами; 3) фульвокислот (т. е. группу креновой и апокреновой кислот), извлекаемых частью при декальцировании почвы разведенными минеральными кислотами, а большей частью — растворами щелочей вместе с гуминовыми кислотами, но в отличие от них не осаждаемых минеральными кислотами[3]; 4) почвенных «гуминов», т. е. веществ, не растворимых в слабых растворах щелочей (при условиях принятой схемы анализа).

Применение указанной методики к изучению состава гумуса в почвах подзолистого и черноземного типов показало весьма характерные и отчетливые различия группового состава гумуса в почвах названных типов, причем эти различия оказались вполне закономерными с почвенно-генетической точки зрения. Это убеждало в принципиальной правильности разработанной методики и перспективности ее применения для целей характеристики качественного состава перегноя, или гумуса, в различных почвах. Действительно, более широкие, по охвату различных почвенных типов, материалы, полученные при применении этой методики автором и сотрудниками к концу 1946 г., дали возможность сделать ряд выводов о географических закономерностях гумусообразования в почвах со стороны качественного состава гумуса и наметить определенную сопряженность этого состава с размерами накопления гумуса в различных почвах (Тюрин, 1949). Тогда же мы поставили себе задачу дополнить разработанную методику определениями, которые давали бы возможность разделить главные группы гумусовых веществ, т. е. гуминовых кислот и фульвокислот, на фракции по характеру их связи друг с другом и с минеральной частью почв.

Вопрос о формах связи гумуса (в целом) с минеральной частью почв затрагивался в ряде работ, причем были высказаны более или менее вероятные предположения, основанные частью на изучении свойств отдель-

[1] Труды Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1951, т. XXXVIII

[2] Гумусовыми, или перегнойными, веществами мы называем все специфические вещества, входящие в состав почвенного гумуса. Преобладающую и наиболее важную часть их составляют гумусовые, или перегнойные, кислоты, к которым относятся группа гуминовых (и ульминовых) кислот, с одной стороны, и группа креновой и апокреновой кислот, или (что то же самое) группа фульвокислот,— с другой стороны. Под термином «гуминовые вещества» мы понимаем группу гуминовых (и ульминовых) кислот, как извлекаемых разведенными щелочами, так и не растворимых в них, т. е. входящих в состав группы почвенных «гуминов».

[3] Эта группа, кроме того, подразделялась на подгруппы: α, осаждаемую гидроокисью Al при слабокислой реакции (апокреновая кислота?), и β, не осаждаемую (креновая кислота?).

ных групп гумусовых веществ, частью на учете поведения их в почвах различных типов при некоторых химических воздействиях (Springer, 1936; Тюрин, 1937; Тюлин, 1938; Лейн, 1940). Предполагаются, по крайней мере, четыре формы состояния гумусовых веществ по характеру их связи с минеральной частью почв: 1) гумусовые вещества в свободном состоянии, не связанные с минеральными веществами почвы[1]; 2) гумусовые вещества (гуминовые кислоты) в форме солей с сильными основаниями (преимущественно гуматы кальция); 3) гумусовые вещества в форме солей или комплексных соединений и комплексных гелей с полутораоксидами (Al и Fe); 4) гумусовые вещества, связанные с глинистой фракцией почвы. Однако вполне удовлетворительной методики для разделения названных форм до сих пор не было предложено.

Вопрос о возможных формах связи гумусовых кислот друг с другом был выдвинут нами в работе о химической природе фульвокислот (Тюрин, 1940а). Основываясь на свойствах выделенных из почвенного гумуса фульвокислот и на поведении их в естественном состоянии в почвах, мы высказали предположение, что фульвокислоты могут (большей частью) находиться в форме полимерных комплексов с гуминовыми кислотами, образуемых по способу сложных эфиров за счет взаимодействия карбоксильных групп одних молекул с гидроксильными группами других. Такие комплексы, будучи сравнительно устойчивыми к действию разведенных минеральных кислот на холоду, легко гидролизуются (омыляются) при действии слабых растворов щелочей (если они не связаны с кальцием или с устойчивыми формами гидроокисей алюминия и железа, а являются свободными или связанными с натрием). Можно полагать, что эти полимерные комплексы в почвах могут различаться по относительному участию в их составе гуминовых кислот и фульвокислот, а также по степени полимеризации, причем последняя, возможно, сопровождается дальнейшим уплотнением и повышением устойчивости к гидролизу щелочами (переход в группу «гуминов»).

Разнообразие возможных форм состояния гумусовых кислот по характеру их связи с минеральными веществами почвы и друг с другом, постепенность перехода одних форм в другие и недостаточная их изученность весьма затрудняют количественное разделение гумусовых кислот на фракции по этому признаку (т. е. по их состоянию или, иначе, по формам связи). Это разделение может быть сделано пока только приблизительно. Тем не менее и такое приблизительное разделение имеет большой интерес, так как позволяет вскрывать характерные различия между почвами разных типов и различного культурного состояния.

В настоящее время мы придерживаемся следующего разделения перегнойных кислот на фракции. Группа гуминовых кислот может быть разделена на три фракции (не считая гуминовых кислот, входящих в состав группы почвенных гуминов):

фракция 1 — гуминовые кислоты, растворимые непосредственно в разведенных щелочах, т. е. без предварительного удаления обменного кальция; эта фракция представлена большей частью бурыми гуминовыми, т. е. ульминовыми, кислотами (точнее — их полимерными комплексами с фульвокислотами), находящимися как в свободном состоянии, так и в виде гуматов Al, Fe, Ca и Mg, растворимых в 0,1 н. NaOH;

фракция 2 — гуминовые кислоты, растворимые в разведенных щелочах только после удаления из почвы обменного кальция; эта фракция представлена черными гуминовыми кислотами, или собственно гуминовыми кислотами (их полимерными комплексами с участием фульвокислот), находящимися в форме гуматов Ca, не растворимых в 0,1 н. NaOH;

[1] Или в «рыхлосвязанном» состоянии, при котором они ведут себя как свободные кислоты.

фракция 3 — гуминовые кислоты, растворимые в разведенных щелочах при попеременной обработке почвы кислотой (0,5—1,0 н. H_2SO_4 на холоду и при нагревании) и щелочью; сюда относятся гуминовые и ульминовые кислоты полимерных комплексов с фульвокислотами, связанные с относительно устойчивыми гидратами полуторaокисей.

Группа фульвокислот может быть подразделена на четыре фракции:

фракция 1а — фульвокислоты, растворимые при непосредственной обработке почвы разведенными минеральными кислотами (0,1—0,5 н.) на холоду; сюда относятся частью свободные фульвокислоты (обычно в незначительном количестве), а главным образом — фульвокислоты, находящиеся в соединениях (комплексах или солях) с подвижными гидратами полуторaокисей, преимущественно алюминия;

фракция 1 — фульвокислоты, растворимые при непосредственной обработке разведенными щелочами (за вычетом предыдущей фракции); это — фульвокислоты, входящие в состав полимерных комплексов с первой фракцией бурых гуминовых кислот, комплексов, легко гидролизуемых щелочами при непосредственной обработке;

фракция 2 — фульвокислоты, извлекаемые разведенными щелочами вместе с гуминовыми кислотами фракции 2; следовательно, это фульвокислоты, входящие в состав полимерных комплексов с черными гуминовыми кислотами, находящимися в форме гуматов кальция, не разлагаемых разведенными щелочами;

фракция 3 — фульвокислоты полимерных комплексов с гуминовыми и ульминовыми кислотами, связанных с относительно устойчивыми гидратами полуторaокисей; извлекаются щелочами вместе с фракцией 3 гуминовых кислот.

Особую фракцию, близкую к фульвокислотам, составляют вещества, растворимые в 1,0 н. H_2SO_4 при нагревании; эта фракция, часто относимая к гемицеллюлозам почвенного гумуса, входит как составная часть в сложные комплексы, образуемые гуминовыми кислотами и фульвокислотами группы 3.

После продолжительного испытания ряда вариантов мы остановились на методике анализа, которая наряду с определением группового состава гумуса дает возможность подразделить гуминовые кислоты и фульвокислоты на перечисленные выше фракции, отличающиеся по своему состоянию в почве.

Основную часть новой методики составляет последовательный ход анализа, который очень сходен с прежней методикой; главное отличие заключается в том, что операция декальцирования, производившаяся 0,1 н. серной кислотой, заменена обработкой 1,0 н. Na_2SO_4 (т. е. нейтральной солью Na); кроме того, сильно сокращена длительность всех последовательных обработок путем применения центрифугирования. Этот последовательный ход анализа состоит из следующих операций:

1. Экстрагирование навески почвы смесью этилового спирта с бензолом (1 : 1) для извлечения группы воско-смол.

2. Декальцирование почвы путем обработки 1,0 н. Na_2SO_4 до удаления обменного кальция (для перевода гуматов кальция и магния в гуматы натрия).

3. Выделение гумусовых кислот, находившихся как в свободном состоянии, так и в виде гуматов Ca и Mg, путем повторной многократной обработки декальцированной почвы 0,1 н. и 0,02 н. NaOH.

4. Попеременная обработка почвы 0,5—1,0 н. H_2SO_4 (на холоду и при нагревании) и 0,1—0,02 н. NaOH для извлечения гумусовых кислот, связанных с относительно устойчивыми полуторными окислами.

5. Определение нерастворимого остатка (группы почвенных «гуминов»).

В щелочных вытяжках, получаемых при операциях 3-й и 4-й, производится, путем подкисления серной кислотой, разделение гумусовых кислот на группу гуминовых кислот и группу фульвокислот. Содержание каждой группы при всех операциях определяется на основании содержания органического углерода и дополнительно — органического азота (по методам, предложенным И. В. Тюриным).

Кроме изложенного последовательного хода анализа, в отдельных навесках почвы, экстрагированной спиртобензолом, производятся дополнительные определения в целях фракционирования гуминовых кислот и фульвокислот. Эти определения заключаются в следующем:

6. Непосредственная обработка почвы 0,5 н. H_2SO_4 для извлечения и определения фракции фульвокислот, находящихся в соединении с подвижными формами гидратов окиси алюминия (и отчасти железа); эта фракция характерна для подзолистых почв и особенно — их иллювиальных горизонтов.

7. Непосредственная обработка почвы 0,1 н. NaOH для извлечения фракции гуминовых кислот и фульвокислот, не защищенных кальцием и устойчивыми формами гидроокисей алюминия и железа (она включает и фульвокислоты, извлекаемые 0,5 н. H_2SO_4).

ОПИСАНИЕ ХОДА АНАЛИЗА

Подготовка образцов к анализу. Подготовка образцов к анализу состоит, как это обычно принято, в просушивании до воздушно-сухого состояния, в отборе неразложившихся органических остатков и в отделении крупнозема просеиванием образца через сито с отверстиями в 1 *мм*.

ОСНОВНОЙ (ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ) ХОД АНАЛИЗА

1. Определение содержания воско-смол (почвенных «битумов»). Навеску воздушно-сухой почвы в 20—50 *г* помещают в бумажный патрон (или пакетик) из фильтровальной бумаги (предварительно экстрагированной смесью спирта с бензолом), который вставляют в аппарат Сокслета, после чего почва подвергается экстрагированию смесью спирта с бензолом (в отношении 1 : 1) около 40 час. По окончании экстрагирования из экстракта удаляют растворитель (отгонкой на водяной бане), а содержание извлеченных воско-смол определяют взвешиванием после высушивания до постоянного веса в термостате при 80°. Для последующих вычислений содержание углерода в этой фракции гумуса принимается равным 72%, а содержание азота равным нулю [1].

Экстрагированную почву вынимают из патрона, помещают тонким слоем в широкую фарфоровую чашку и оставляют под тягой при комнатной температуре на несколько дней (при периодическом перемешивании) до полного удаления растворителя. После этого ее дополнительно растирают в ступке и пропускают через сито с отверстиями в 0,25 *мм*. Из подготовленного таким путем образца берут три навески, от 5 до 10, иногда до 20 *г*, каждая (размер навески зависит от содержания гумуса) для последующих определений. С одной из взятых навесок продолжают основной (последовательный) ход анализа, две другие служат для дополнительных определений, описанных ниже.

2. Декальцирование раствором 1,0 н. Na_2SO_4. Навеску почвы (5 или 10, иногда 20 *г*) помещают равными порциями по 2,55 *г* в толстостенные центрифужные стаканы (пробирки), в каждый стакан приливают

[1] При более точных работах содержание углерода и азота в воско-смолах может быть определено непосредственно.

30—35 *мл* 1,0 н. раствора Na_2SO_4. Стаканы закрывают хорошо пригнанными каучуковыми пробками и содержимое их несколько раз хорошо перемешивают (взбалтыванием от руки), после чего стаканы оставляют в покое на ночь (на особом штативе-подставке). На другой день производится центрифугирование в течение 5 мин., после чего прозрачный раствор сливают в чистый сосуд, а в стаканы с почвой приливают свежий раствор 1,0 н Na_2SO_4, содержимое стаканов хорошо взбалтывают и после настаивания в течение 1 часа снова производят центрифугирование и сливание прозрачного раствора. Такая повторная обработка раствором 1,0 н. Na_2SO_4 с настаиванием и центрифугированием производится до полного вытеснения обменного кальция. Для этого требуется, в зависимости от содержания обменного кальция, от трех до пяти, редко более, обработок.

Слитый в один сосуд раствор Na_2SO_4, полученный при декальцировании всей навески анализируемой почвы, пропускают через плотный фильтр и доводят до определенного объема (250 или 500 *мл*), из которого берут порции для определения углерода и азота.

Определение производится по объемному (титрометрическому) методу И. В. Тюрина в сухом остатке от выпаривания взятой порции раствора; общий азот определяется таким же образом по хромовому микрометоду И. В. Тюрина. При необходимости точного определения органического азота необходимо внести поправку на содержание аммиачного азота, который определяется в отдельной порции раствора путем отгонки с магнезиальным молоком (по методу Мансуряна).

В случае заметной буроватой окраски раствора производится в отдельной его порции осаждение гуминовой кислоты путем подкисления серной кислотой до концентрации 0,05 н. и последующее определение в осадке гуминовой кислоты углерода и азота (см. об этом в описании анализа щелочной вытяжки).

Примечание. При фильтровании раствора 1,0 н Na_2SO_4 на фильтре остаются в небольшом количестве мелкие корешки и неполно гумифицированные органические остатки с небольшим количеством минеральных частиц. Корешки и органические остатки могут быть легко смыты с фильтра и присоединены к почве, а для уменьшения ошибки от потери приставших к фильтру мелких органических частиц фильтр промывают раза два подогретым раствором 0,1 н NaOH и фильтрат присоединяют к последующей щелочной вытяжке.

3. **Выделение гумусовых кислот из декальцированной почвы.** Почва после декальцирования настаивается в течение ночи с раствором 0,1 н. NaOH, для чего в центрифужные стаканы с декальцированной почвой наливают до 30 *мл* 0,1 н. NaOH, стаканы закрывают пробкой и содержимое хорошо взбалтывают. На другой день в стаканы добавляют 7—8 *мл* насыщенного (на холоду) раствора Na_2SO_4 (для коагуляции глинистых частиц), после чего стаканы закрывают, взбалтывают и после отстаивания в течение 10—15 мин. производят центрифугирование (5—10 мин.) Отцентрифугированный темный раствор сливают в чистую склянку (или колбу), а оставшуюся почву обрабатывают повторно 0,02 н NaOH до получения почти бесцветного раствора. Обработка каждый раз заключается в настаивании (после взбалтывания) со свежей порцией (25—30 *мл*) раствора 0,02 н. NaOH в течение 1—2 час., после чего добавляют 7—8 *мл* насыщенного раствора Na_2SO_4, смесь взбалтывают, отстаивают в течение 10—15 мин. и центрифугируют, затем прозрачный раствор сливают в один и тот же сосуд.

Собранный вместе щелочной раствор доводят до определенного объема, после чего оставляют на сутки (в закрытом сосуде) для дополнительного отстаивания, затем декантируют и фильтруют через плотный фильтр. Осевший на дне осадок почвы на фильтр не переносят и после декантирования раствора присоединяют смыванием к почве, находящейся в центрифужных стаканах.

Из отфильтрованного раствора берут порции известного объема для определения общего углерода и азота; кроме того, в отдельной большой порции (обычно половина всего раствора) осаждают гуминовую кислоту 1,0 н. раствором H_2SO_4, взятом в количестве, примерно вдвое превышающем содержание в растворе NaOH (т. е. до концентрации около 0,05 н.), при нагревании до 60—70°. Осадок гуминовой кислоты после охлаждения и оседания (лучше в течение ночи) отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 0,02 н. H_2SO_4 и снова растворяют горячей 0,02 н. щелочью. Раствор гумата натрия доводят до определенного объема (100 *мл*) и из него берут отдельные порции для определения углерода и азота.

Для определения углерода в щелочных растворах последние помещают в колбочки емкостью 100 *мл*, нейтрализуют серной кислотой (1,0—0,1 н.) до появления осадка гуминовой кислоты, после чего избыток кислоты нейтрализуют несколькими каплями 1,0 н. раствора соды до растворения осадка; в колбочки прибавляют около 0,1 *г* прокаленного порошка пемзы и растворы упаривают до небольшого объема на эгернитовой плитке (осторожно), а потом на водяной бане досуха. Затем определяют углерод по объемному (титрометрическому) методу И. В. Тюрина (как определение гумуса в почвах).

При определении азота выпаривание раствора производится с небольшим избытком кислоты.

По разности между общим содержанием углерода и азота в щелочной вытяжке и содержанием их в гуминовой кислоте вычисляется содержание углерода и азота в фульвокислотах.

4. Попеременная обработка почвы кислотой и щелочью. К почве в центрифужных стаканчиках после окончания предыдущей операции приливают 30 *мл* 0,5 н. H_2SO_4; смесь взбалтывают и оставляют на ночь, после чего центрифугируют и сливают прозрачный раствор. Для удаления из почвы избытка кислоты почву 2 раза промывают дистиллированной водой, приливаемой каждый раз в количестве 30 *мл* со взбалтыванием и центрифугированием. Промывные воды присоединяют к основному кислому фильтрату (об анализе его см. ниже).

Затем к почве в центрифужных стаканчиках приливают 25—30 *мл* 0,1 н. NaOH; смесь взбалтывают и настаивают в течение ночи На другой день прибавляют 7—8 *мл* насыщенного раствора NaOH, взбалтывают, дают отстояться 10—15 *мин* и центрифугируют Прозрачный раствор сливают, и операция повторяется с 0,02 н. NaOH, как указано в п. 3, до получения почти бесцветного раствора, для чего обычно требуется не более двух обработок. Сливаемые растворы соединяют вместе (об анализе их см. ниже).

По окончании обработки щелочью почву в центрифужных стаканчиках заливают 30 *мл* 1,0 н. H_2SO_4, после чего стаканчики ставят в кипятильник Коха (или в водяную баню) и нагревают в течение 1 часа (при периодическом перемешивании стеклянной палочкой). После охлаждения центрифугируют, сливают раствор и 2 раза промывают водой, как и при обработке 0,5 н. H_2SO_4 (см. выше).

После этого почву в центрифужных стаканчиках снова заливают 25—30 *мл* 0,1 н. NaOH, смесь взбалтывают и оставляют на ночь; на другой день прибавляют 7—8 *мл* насыщенного Na_2SO_3, центрифугируют и сливают раствор, а затем производят повторную обработку 0,02 н. NaOH, как описано в п. 3.

Оба кислых раствора, полученных при обработке 0,5 н. и 1,0 н. H_2SO_4, обычно соединяют вместе [1], упаривают (после неполной нейтрализации) на водяной бане до объема 200—250 *мл* и затем определяют в отдельных порциях углерод и азот. При этом для определения углерода необходимо перед

[1] Так как содержание углерода и азота в растворе от обработки 0,5 н H_2SO_4 на холоду обычно очень незначительно

выпариванием досуха взятой порции раствора полностью нейтрализовать его (едким натром или содой).

Щелочные растворы после обработки 0,5 н. и 1,0 н. H_2SO_4 анализируют или в отдельности (в случае значительного различия в содержании гуминовой кислоты по окраске), или же соединяют вместе и анализируют на содержание углерода и азота, а также гуминовой кислоты (по углероду и азоту) таким же образом, как щелочной раствор после декальцирования (см. п. 3).

Примечание. Полученные щелочные растворы отстаивают и фильтруют, как и щелочной раствор после декальцирования, а осадок присоединяют к остатку почвы в центрифужных стаканчиках.

Остаток почвы. Остаток почвы в центрифужных стаканчиках отмывают от солей 3 раза водой, причем в первый раз вода подкисляется несколькими миллилитрами 1,0 н. H_2SO_4; при каждом промывании применяется взбалтывание, затем непродолжительное отстаивание и центрифугирование. По окончании промывания почву переносят во взвешенную фарфоровую чашку; после отстаивания избыток воды сливают, затем выпаривают досуха на водяной бане, доводят до воздушно-сухого состояния и взвешивают. Сухой остаток растирают агатовым пестиком и из него берут навески для определения углерода и азота. Содержание последних пересчитывается в процентах к исходной навеске почвы.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Непосредственная обработка почвы 0,5 н. H_2SO_4. Цель обработки — определение фульвокислот, находящихся в форме соединений с подвижными (легко растворимыми в кислотах и щелочах) полуторными окислами, а частью и в свободном состоянии.

Навеску почвы в 5—10 *г* помещают в колбу и к ней приливают 250 *мл* 0,5 н. H_2SO_4. Колбу закрывают пробкой, содержимое взбалтывают несколько раз и оставляют на ночь в покое. На другой день содержимое колбы снова взбалтывают и затем фильтруют через сухой складчатый плотный фильтр с перенесением на последний почвы. Фильтрация обычно идет достаточно быстро, и раствор получается прозрачный. Из него берут пробы для определения углерода и азота (как описано выше в п. 4). Для вычисления содержания углерода и азота фульвокислот этой фракции из полученных результатов определений углерода и азота вычитают содержание их в солевой вытяжке (1,0 н. Na_2SO_4) основного хода анализа.

2. Непосредственная обработка почвы 0,1 н. NaOH. Цель этой обработки — определение гумусовых кислот, не защищенных кальцием или образующих с последним соли, растворимые в растворах щелочей; при этой обработке растворяются и фульвокислоты, растворимые в 0,5 н. H_2SO_4.

Навеска почвы от 5 до 10 *г* может быть обработана одним из двух возможных способов. При первом способе обработка ведется в центрифужных стаканчиках совершенно таким же образом, как описано выше для операции выделения гумусовых кислот после декальцирования (п. 3). Недостатком этого способа для многих почв (особенно не насыщенных основаниями) является трудность получения прозрачных растворов, так как прибавление коагулятора в виде насыщенного раствора Na_2SO_4 и центрифугирование не дают хороших результатов. Поэтому удобнее пользоваться вторым способом, который состоит в следующем. Навеску почвы целиком помещают в цилиндр или колбу, куда приливают 200 *мл* 0,1 н. NaOH, закрывают пробкой, несколько раз взбалтывают и оставляют в покое на ночь. На другой день прибавляют 50 *мл* насыщенного раствора Na_2SO_4, взбалтывают и затем через 15—30 мин. фильтруют через складчатый плотный

фильтр, перенося на последний сразу по возможности всю почву (как это делается при приготовлении водных вытяжек). При этом первые мутные порции фильтрата выливают обратно на фильтр, а собирают только прозрачный раствор, из которого берут определенные порции для анализов (определение углерода и азота, осаждение гуминовой кислоты с последующим определением в ней углерода и азота, как описано выше в п. 3).

Примечания 1 Доведение фильтрации до конца во втором случае необязательно: промывание раствором 0,02 н NaOH исключается При вычислении (по разности) углерода и азота фульвокислот нужно вычесть содержание их и в солевой вытяжке (1,0 н Na_2SO_4) основного хода анализа.

2 Испытание различных вариантов описанной методики в процессе ее разработки показало, что для надежности и сравнимости результатов необходимо, во-первых, пользоваться по возможности свежими образцами, собранными в текущем или предыдущем году; во-вторых, обязательно применять операцию экстрагирования спирто-бензолом для удаления воско-смол При исключении этой операции для почв, содержащих около 5% и выше воско-смол, получаются неправильные результаты определения гуминовых кислот, фульвокислот и нерастворимого остатка· данные для гуминовых кислот и нерастворимого остатка получаются преувеличенными, а для фульвокислот — сильно преуменьшенными

ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ

Результаты анализов, т. е определений углерода и азота во всех фракциях, вычисляются в процентах к почве и, кроме того, в процентах к общему углероду (для определений углерода) и к общему азоту (для определений азота). Примером выражения результатов описанных выше анализов служит табл. 1. Она позволяет составить представление о групповом составе гумуса данной почвы и о фракционном составе главных групп гумусовых веществ, т. е. гуминовых кислот и фульвокислот.

Групповой состав гумуса вычисляется на основании результатов последовательного хода анализа. Согласно данным табл. 1, этот состав

Результаты анализа

Почва — выщелоченный чернозем,

(материалы

Фракции гумуса по ходу анализа		Общее содержание			
		C		N	
		% к почве	% к общему C	% к почве	% к общему N
Последовательный ход анализа	Исходная почва	3,91	100	0,28	100
	Растворимые:				
	1) в спирто-бензоле . .	0,12	3,0	—	—
	2) в 1,0 н. Na_2SO_4 . . .	0,14	3,6	0,011	3,9
	3) в 0,1 н. NaOH	2,18	55,7	0,134	47,9
	4а) в 0,5 н (на холоду) и 1,0 н (при нагревании) H_2SO_4	0,206	5,3	0,039	13,9
	4б) в 0,1 н NaOH	0,509	13,0	0,036	12,9
	5) остаток	0,80	20,4	0,06	21,4
	Сумма	3,95	101,0	0,28	100,0
Дополнительные определения	Растворимые непосредственно.				
	6) в 0,5 н. H_2SO_4	0,10	2,6	0,012	4,3
	7) в 0,1 н NaOH	0,91	23,3	0,076	27,1

выразится следующими цифрами (в % к общему углероду по данным определения углерода фракций):

	По данным анализа	В перечислении на сумму в 100%
Воско-смолы	3,0	3,0
Гуминовые кислоты	46,5	46,0
Фульвокислоты	22,2	22,0
Нерастворимый остаток	20,4	20,2
Вещества, растворимые в 1,0 н Na_2SO_4	3,6	3,6
Вещества, растворимые в 0,5 н и 1,0 н H_2SO_4	5,3	5,2
Сумма	101,0	100,0

Примечание. Ввиду того, что в результате неизбежных погрешностей при анализе итоговая сумма составляет не 100 %, а несколько меньше или больше (в данном случае 101%), следует полученные цифры перечислить, приведя их к сумме в 100%.

Фракционный состав. Как уже было сказано выше, группа гуминовых кислот может быть разделена на три фракции:

1 — растворимую непосредственно в 0,1 н. NaOH,

2 — растворимую в 0,1 н. NaOH только после декальцирования 1,0 н. Na_2SO_4,

3 — растворимую в 0,1 н. NaOH только при полеременной обработке 0,5—1,0 н. H_2SO_4 и 0,1 н. NaOH.

Содержание фракции 1 берется из результатов анализа щелочной вытяжки, получаемой при непосредственной обработке отдельной навески почвы раствором 0,1 н. NaOH, т. е. из 7-й горизонтальной графы табл. 1; для данной почвы оно равно 14% (по углероду) от общего гумуса. Содержание фракции 2 (связанной с кальцием) вычисляется по разности между количеством гуминовых кислот, извлекаемых 0,1—0,2 н. NaOH после

Таблица 1

состава гумуса

Татарская АССР, горизонт 1—10 см

А М Мясниковой)

С : N	Гуминовые кислоты				С : N	Фульвокислоты				С : N
	С		N			С		N		
	% к почве	% к общему С	% к почве	% к общему N		% к почве	% к общему С	% к почве	% к общему N	
13,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16,3	1,55	39,7	0,094	33,5	16,5	0,63	16,0	0,040	14,3	15,7
5,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14,1	0,27	6,8	0,02	7,1	13,3	0,24	6,2	0,016	5,7	15,2
13,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14,3	1,82	46,5	0,114	40,6	16,0	0,87	22,2	0,056	20,0	15,6
						За вычетом С и N, растворимых в 1,0 н Na_2SO_4				
8,3	—	—	—	—	—	0,0	0,0	0,0	0,0	—
12,0	0,55	14,0	0,043	15,3	12,9	0,22	5,7	0,022	7,9	10,0

декальцирования 1,0 н. Na_2SO_4 (3-я горизонтальная графа табл. 1) и величиной предыдущей фракции: оно равно (по углероду): 39,7—14,0 = = 25,7%. Содержание фракции 3 находим непосредственно в горизонтальной графе 4б той же таблицы; это содержание равно 6,8% (опять по углероду). Таким образом, фракционный состав гуминовых кислот выразится следующими величинами (в % углерода фракций к общему углероду почвы):

	По данным анализа	В перечислении на приведенную сумму в 46,0%
Фракция 1	14,0	13,9
» 2	25,7	25,4
» 3	6,8	6,7
	46,5	46,0

Группа фульвокислот может быть подразделена на четыре фракции, из которых три фракции (1, 2 и 3) извлекаются одновременно с соответствующими фракциями гуминовых кислот, а фракция четвертая, которая обозначается как 1а, растворима при непосредственной обработке почвы 0,5 н. H_2SO_4 (на холоду).

Содержание фракции 1а берется из 6-й горизонтальной графы табл. 1; в данной почве эта фракция отсутствует. Для определения содержания фракции 1 (связанной с фракцией 1 гуминовых кислот) необходимо из данных содержания фульвокислот, извлекаемых непосредственно щелочью (7-я горизонтальная графа табл. 1), вычесть величину фракции 1а, в данном случае отсутствующей; следовательно, оно равно (по углероду) 5,7%.

Содержание фракции 2 определяется по разности между количествами фульвокислот в 3-й и 7-й графах табл. 1; для данной почвы оно равно 16,0 — 5,7 = 10,3%. Величина фракции 3 берется непосредственно из данных горизонтальной графы 4б; она равна 6,2%. Следовательно, фракционный состав группы фульвокислот может быть представлен следующими данными:

	По данным анализа	В перечислении на приведенную сумму в 22%
Фракция 1а	0,0	0,0
» 1 . .	5,7	5,7
» 2	10,3	10,2
» 3	6,2	6,1
	22,2	22,0

В общем виде групповой и фракционный состав гумуса взятой для примера почвы — выщелоченного чернозема — представлен в табл. 2.

Таблица 2

Групповой и фракционный состав гумуса

Почва — выщелоченный чернозем, Татарская АССР; горизонт 1—10 см

Показатели	Воско-смолы	Растворимая в 1,0 н. Na_2SO_4	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты					Гидролизуемая 1,0 н. H_2SO_4	Нерастворимый остаток
			фракции				фракции						
			1	2	3	сумма	1а	1	2	3	сумма		
Содержание в % к общему гумусу по С	3,0	3,6	13,9	25,4	6,7	46,0	0	5,7	10,2	6,1	22,0	5,2	20,2
С : N в группах и фракциях	—	12,7	12,9	19,5	13,3	15,8	—	10,0	22,8	15,2	15,6	5,3	13,3

Данные этой таблицы показывают, что для состава гумуса выщелоченного чернозема характерно: высокое содержание группы гуминовых кислот (46%), в составе которых преобладает фракция 2 (т. е. черных гуминовых

кислот в виде гумата кальция) при умеренном содержании фракции 1 и небольшом содержании фракции 3; значительно меньшее содержание фульвокислот (22%), в составе которых также преобладает фракция 2 и отсутствует фракция 1а; почти в равном количестве с фульвокислотами присутствует группа нерастворимого остатка («гуминов»). Содержание воско-смол и других групп незначительно.

Перечисленные фракции обнаруживают неодинаковое содержание азота, о чем можно судить по отношению C : N. Обращает на себя внимание, что наиболее значительные фракции гуминовых кислот и фульвокислот (2 и 3) отличаются пониженным содержанием азота.

Приведем еще несколько примеров для почв различных типов.

1. Серая лесная почва Бобровского района Воронежской области, горизонт 0—10 см. Результаты анализа состава гумуса приведены в табл. 3. По этим данным групповой состав может быть выражен следующими цифрами:

	% углерода фракций от общего углерода почвы	В перечислении на сумму в 100%
Воско-смолы	1,6	1,6
Гуминовые кислоты	33,3	32,8
Фульвокислоты	28,5	28,1
Нерастворимый остаток	21,6	21,3
Вещества, растворимые в 1,0 н Na_2SO_4	2,6	2,6
Вещества, растворимые в 0,5 н и 1,0 н H_2SO_4	15,8	15,6

Фракционный состав гуминовых кислот и фульвокислот на основании данных анализа представлен в табл. 4. Из этой таблицы видно, что в составе гуминовых кислот наиболее значительной является фракция 1 — бурых гуминовых кислот (т. е. ульминовых кислот), извлекаемых при непосредственной обработке щелочью; фракция 2 — черных гуминовых кислот значительно меньше. В составе фульвокислот появляется в небольшом количестве фракция 1а, характерная для дерново-подзолистых почв; значительно увеличенной по сравнению с предыдущей почвой — черноземом, оказывается фракция, гидролизуемая 0,5—1,0 н. H_2SO_4.

2. Бурая лесная почва, горизонт 0,5—8 *см*. Результаты анализа состава гумуса приведены в табл. 5, а вычисленный на основании их групповой и фракционный состав — в табл. 6.

Особенностью состава гумуса этой почвы (повторяющейся и в следующем горизонте 13—19 *см*) является весьма высокое содержание группы «почвенных гуминов», т. е. нерастворимого остатка — 43,3%. В связи с этим содержание гуминовых кислот и фульвокислот значительно меньше, чем в предыдущих почвах. Обращает на себя внимание, что значительная часть гуминовых кислот — 19,1% из общего количества в 26,1% — представлена фракцией 1, растворимой непосредственно в щелочи, т. е. бурыми (ульминовыми) кислотами; фракция 2, собственно гуминовых (черных) кислот, связанных с кальцием, практически отсутствует, так же как и фракция 2 фульвокислот.

3. В заключение в табл. 7 приведем данные группового и фракционного состава гумуса двух черноземов из Велико-Анадольской опытной станции: одного со степной поляны, другого — из-под леса, разведенного здесь на таком же черноземе более 80 лет назад (образцы собраны Б. В. Надеждиным).

Эти данные представляют большой интерес в том отношении, что они указывают на заметное изменение группового и фракционного состава гумуса типичного степного чернозема под влиянием облесения. Это измене-

Результаты анализа

Почва — серая лесная, Бобровский район Воронежской области.

Фракции гумуса по ходу анализа		Общее содержание			
		C		N	
		% к почве	% к общему C	% к почве	% к общему N
Последовательный ход анализа	Исходная почва	3,42	100	0,370	100
	Растворимые:				
	1) в спирто-бензоле	0,04	1,6	—	—
	2) в 1,0 н Na_2SO_4	0,09	2,6	0,025	6,2
	3) в 0,1—0,02 н NaOH	1,38	40,5	0,125	33,8
	4а) в 0,5 н (на холоду) и 1,0 н (при нагревании) H_2SO_4	0,54	15,8	0,089	24,0
	4б) в 0,1—0,02 н NaOH	0,66	19,3	0,050	13,5
	5) остаток	0,74	21,6	0,072	19,4
	Сумма	3,45	101,2	0,361	95,2
Дополнительные определения	Растворимые непосредственно				
	6) в 0,5 н H_2SO_4 (на холоду)	0,14	4,1	0,032	8,7
	7) в 0,1 н NaOH	0,92	26,8	0,106	28,8

ние заключается в основном в перераспределении двух групп гумусовых веществ — гуминовых кислот и нерастворимого остатка (т. е. почвенных гуминов).

В облесенном черноземе значительно увеличивается содержание гуминовых кислот (извлекаемых щелочами) при одновременном значительном уменьшении нерастворимого остатка, т. е. гуминов; при этом общая сумма относительного содержания двух названных групп остается приблизительно одной и той же (около 60%) во всех горизонтах как в степном, так и в облесенном черноземе.

Из прочих групп небольшое изменение наблюдается только для фульвокислот, содержание которых в нижних горизонтах облесенного чернозема увеличивается по сравнению с соответственными горизонтами степного чернозема.

Увеличение общего содержания гуминовых кислот, извлекаемых разведенными щелочами, в облесенном черноземе в условиях Велико-Анадоля происходит главным образом благодаря увеличению фракции 2, т. е. гуматов кальция; менее значительное увеличение наблюдается для фракций 3 и 1.

Несомненно, что отмеченные изменения обусловлены не только изменением состава прежнего гумуса степного чернозема, но и характером новообразовавшихся гумусовых веществ под покровом лесной растительности. Об этом, между прочим, говорит заметное увеличение содержания общего гумуса в верхнем слое облесенного чернозема. В общем итоге перечисленные изменения могут быть охарактеризованы как заметный сдвиг от наиболее устойчивых форм гумусовых веществ к более подвижным. Это указывает на существенные изменения условий гумусообразования в сторону известного приближения к условиям, характерным для черноземов лесостепной зоны (т. е. выщелоченным). Такой характер изменений в со-

состава гумуса
горизонт 0—10 *см* (материалы Б. В. Надеждина)

C : N	Гуминовые кислоты				C · N	Фульвокислоты				C : N
	C		N			C		N		
	% к почве	% к общему C	% к почве	% к общему N		% к почве	% к общему C	% к почве	% к общему N	
9,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(3,6) 11,2	0,77	22,5	0,064	17,3	12,0	0,61	20,0	0,061	16,5	10,0
6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13,2	0,37	10,8	0,013	6,2	16,1	0,29	8,5	0,027	7,3	10,7
10,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9,6	1,14	33,3	0,087	23,5	13,2	0,90	28,5	0,088	25,8	10,4
						За вычетом C и N, растворимых в 1,0 н. Na_2SO_4				
(4,4)	—	—	—	—	—	0,05	1,5	0,007	2,0	7,1
8,6	0,48	14,0	0,032	8,7	15,0	0,35	10,2	0,049	13,9	6,8

ставе гумуса типичного степного чернозема Велико-Анадоля под влиянием облесения находится в соответствии с наблюдаемыми изменениями в структуре, которая под лесными посадками делается особенно хорошо выраженной; причиной этого, надо полагать, является новообразование гуматов кальция.

Приведенные примеры показывают, что разработанная нами методика изучения группового и фракционного состава гумуса позволяет вскрывать различия в составе гумуса не только почв различных типов, но и различного культурного состояния в пределах одного типа.

В целях выявления более тонких различий, особенно у почв, близких по своим генетическим признакам, описанная методика анализа может

Таблица 4

Групповой и фракционный состав гумуса

Почва — серая лесная, Бобровский район Воронежской области; горизонт 0—10 *см* (материалы Б. В Надеждина)

Показатели	Воско-смолы	Растворимая в 1,0 н Na_2SO_4	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты					Гидролизуемая 0,5—1,0 н H_2SO_4	Нерастворимый остаток
			фракции				фракции						
			1	2	3	сумма	1а	1	2	3	сумма		
Содержание в % к общему гумусу по C	1,6	2,6	14,0	8,2	10,6	32,8	1,5	8,5	9,7	8,4	28,1	15,6	21,3
C : N в группах и фракциях . .	—	(3,6)	15,0	9,0	16,1	13,2	7,1	7,1	21,7	10,7	10,4	6,0	10,3

Результаты анализа
Почва — бурая лесная, Северный
(материалы

Фракции гумуса по ходу анализа		Общее содержание			
		C		N	
		% к почве	% к общему C	% к почве	% к общему N
Последовательный ход анализа	Исходная почва	5,70	100	0,320	100
	Растворимые:				
	1) в спирто-бензоле	0,18	3,2	—	—
	2) в 1,0 н. Na_2SO_4	0,10	1,8	0,010	3,0
	3) в 0,1—0,02 н NaOH	1,90	33,1	0,146	44,1
	4а) в 0,5 н (на холоду) и 1,0 н (при нагревании) H_2SO_4 . . .	0,50	8,7	0,025	7,5
	4б) в 0,1—0,02 н. NaOH	0,58	10,1	0,050	15,0
	5) остаток	2,47	43,6	0,100	30,4
	Сумма	5,73	100,5	0,331	103,4
Дополнительные определения	Растворимые непосредственно:				
	6) в 0,5 н H_2SO_4	0,35	6,1	0,027	8,2
	7) в 0,1 н NaOH	2,00	34,9	0,156	47,1

быть дополнена другими определениями для более детальной характеристики состава гумуса и его состояния Такими определениями, например, могут быть: 1) определение водорастворимого гумуса в исходной почве; 2) определение водорастворимого гумуса (и гуминовых кислот) после декальцирования и насыщения натрием (из 1,0 н. раствора Na_2SO_4); 3) дополнительное разделение группы фульвокислот (по фракциям) на осаждаемые и неосаждаемые гидроокисью Al при слабокислой реакции (pH 4,8) или гидроокисью кальция при щелочной реакции. Осаждаемые при указанных условиях фульвокислоты отличаются темно-желтой окраской и, повидимому, соответствуют апокреновой кислоте, тогда как неосаждаемые

Таблица 6

Групповой и фракционный состав гумуса
Почва — бурая лесная, Северный Кавказ, горизонт 0,5—8 *см*
(материалы К) А Ливеровского)

Показатели	Воско-смолы	Растворимая в 1,0 н Na_2SO_4	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты					Гидролизуемый 0,5—1,0 н H_2SO_4	Нерастворимый остаток
			Фракции			сумма	Фракции				сумма		
			1	2	3		1а	1	2	3			
Содержание в % к общему гумусу по $C_{орг}$	3,2	1,8	19,1	0,7	6,3	26,1	4,3	8,8	0,0	3,8	16,9	8,7	43,3
C · N в группах и фракциях . . .	—	10,2	14,5	—	12,4	14,3	15,3	11,3	—	11,3	11,3	20,7	24,7

Таблица 5

состава гумуса
Кавказ; горизонт А 0,5 — 8 *см*
Ю. А. Ливеровского)

C · N	Гуминовые кислоты				C N	Фульвокислоты				C · N
	C		N			C		N		
	% к почве	% к общему C	% к почве	% к общему N		% к почве	% к общему C	% к почве	% к общему N	
17,8										
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13,0	1,14	19,9	0,078	23,6	14,6	0,76	13,2	0,068	20,6	11,2
20,0	0,36	6,3	0,030	9,1	12,0	0,22	3,8	0,020	6,0	11,0
11,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17,3	1,50	26,2	0,108	32,7	13,9	0,98	17,0	0,088	26,6	11,1
						За вычетом C и N, растворимых в 1,0 н. Na_2SO_4				
13,0	—	—	—	—	—	0,25	4,3	0,017	5,1	14,7
12,8	1,10	19,2	0,078	23,6	14,1	0,80	13,9	0,088	20,6	11,8

имеют бледно-желтую окраску или бесцветны и, следовательно, соответствуют креновой кислоте.

С другой стороны, эта методика в ряде случаев может быть упрощена, прежде всего путем исключения определений азота, что значительно сократит затрату времени на выполнение анализов. В некоторых случаях возможно исключить операцию попеременной обработки кислотой и ще-

Таблица 7

Групповой и фракционный состав гумуса в степном и облесенном черноземах Велико-Анадоля, % углерода фракций к общему углероду почвы

Почва	Горизонт, *см*	Общий C, % к почве	Воско-смолы	Растворимая в 1,0 н. Na_2SO_4	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты					1 промывочная в 1,0 н H_2SO_4	Нерастворимый остаток
					фракции			сумма	фракции				сумма		
					1	2	3		1а	1	2	3			
Степной чернозем, типичный, среднемощный	0—10	5,64	1,7	3,2	1,2	19,9	10,5	31,6	0,0	0,0	17,9	6,9	24,8	9,0	29,7
	20—30	3,54	1,3	1,4	1,4	21,2	8,5	31,1	0,0	0,0	20,2	5,8	26,0	8,8	28,4
	40—50	2,39	2,1	5,1	0,0	14,9	11,4	26,3	0,0	0,0	11,1	8,6	19,7	8,9	37,9
	70—80	1,42	1,7	5,3	0,0	9,0	7,8	16,6	0,0	0,0	12,2	9,0	21,2	12,7	42,5
Облесенный чернозем	0—10	6,48	1,9	2,3	3,8	21,0	15,3	40,3	0,0	3,4	13,6	11,0	28,0	8,1	19,4
	20—30	3,43	1,4	2,3	1,7	33,1	8,4	43,2	0,0	0,0	20,9	5,1	26,0	8,2	18,9
	40—50	2,43	1,4	3,1	1,9	23,5	12,1	37,5	0,0	0,0	18,8	7,2	26,0	9,7	21,1
	60—70	1,66	1,1	3,8	0,0	21,4	16,4	37,8	0,0	2,5	12,2	12,0	26,9	8,7	21,7

лочью, ограничив задачу анализа определением содержания фракций 1 и 2 гуминовых кислот и фракций 1а, 1 и 2 фульвокислот[1]. Понятно, что такого рода сокращения схемы анализа можно рекомендовать для повторных образцов при наличии полных анализов для основных.

При разработке описанной в настоящей статье методики анализа существенную помощь мне оказали сотрудники кафедры почвоведения Ленинградского ордена Ленина государственного университета им. А. А. Жданова кандидаты наук А. М. Мясникова и В. В Пономарева. Считаю своим приятным долгом выразить им за это глубокую признательность.

Дополнение. Описанная методика разработана для почв, не содержащих карбонатов. Для карбонатных почв (карбонатных горизонтов) эта методика требует некоторых видоизменений. В случае карбонатных почв в основном ходе анализа не применимо декальцирование 1,0 н. Na_2SO_4; для этой цели здесь необходимо применять обработку соляной кислотой. При этом в случае почв с небольшим содержанием карбонатов и диффузным распределением их в массе почвы можно пользоваться слабыми растворами соляной кислоты: сначала 0,2—0,1 н., затем — 0,02 н. Для почв со значительным содержанием карбонатов, особенно в виде кусочков известняка, конкреций и т. д., целесообразно начинать с обработки более концентрированным раствором соляной кислоты — 1,0—0,5 н., для скорейшего разложения углекислого кальция, после чего перейти к отмыванию кальция 0,02 н. кислотой.

Обработанная соляной кислотой навеска почвы отмывается от кислоты водой до удаления Cl-иона, после чего высушивается, взвешивается и в ней производится определение C и N, на основании чего вычисляется количество органических веществ, перешедших в раствор при обработке кислотой.

Дальнейший ход последовательного анализа будет тот же, что и для бескарбонатных почв. Из дополнительных определений сохраняется непосредственная обработка 0,1 н. NaOH; другая обработка — 0,5 н. H_2SO_4— исключается, так как ее в известной мере заменяет операция декальцирования соляной кислотой с вычислением перешедших при этом в раствор органических веществ.

При сопоставлении результатов анализа карбонатных почв с результатами анализов бескарбонатных почв (по основной методике) следует иметь в виду, что в случае карбонатных почв может наблюдаться некоторое увеличение фракции 2 гуминовых кислот (и той же фракции фульвокислот) за счет фракции 3, ввиду частичного растворения соляной кислотой устойчивых форм гидратов окиси Al и Fe, с которыми связана фракция 3 гуминовых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

Лейн З. Я К вопросу о формах связи гумуса с минеральной частью почвы — Почвоведение, 1940. № 10.

Тюлин А Ф. О формах связи гуминовых веществ с минеральной частью почвенных коллоидов.— Почвоведение, 1938, № 7—8.

Тюрин И В Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии М., Сельхозгиз, 1937

Тюрин И В. К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса.— Труды Почв. ин-та им. В В. Докучаева АН СССР, 1940а, т. 23.

Тюрин И В Из результатов работ по изучению состава гумуса в почвах СССР.— Просп сов почвоведения, 1940б, сб. 11

Тюрин И В Географические закономерности гумусообразования.— Труды Юбил. сессии, посв. 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева М, Изд-во АН СССР. 1949.

Springer U. Zur Kenntnis der Bindungsformen der Humusstoffe, besonders in Wald böden — Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkunde, 1936, Bd. 45, H. 5—6.

[1] Примерно такой объем имеет методика Я. В. Пейве, опубликованная в статье «Схема анализа перегнойных кислот почв для производственных целей» — Изв. АН Латв. ССР, 1950, № 7 (36).

ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ И ПРОБЛЕМА АЗОТА В ПОЧВОВЕДЕНИИ И ЗЕМЛЕДЕЛИИ[1]

Классическими работами выдающихся агрохимиков и физиологов растений, начиная с Буссенго (Boussingault) во Франции и кончая Д. Н. Прянишниковым в СССР, блестяще выяснена исключительная роль азота в жизни растений и установлено первостепенное значение азотного баланса в земледелии. «Без азота невозможно образование белковых веществ, не может быть протоплазмы, а следовательно, и жизни» (Прянишников, 1940). Поэтому всю эволюцию живи на земле, с которой неразрывно связано и развитие почвенного покрова, нельзя мыслить, не учитывая процессов ассимиляции и диссимиляции, выноса и накопления азота в связанной форме в растениях и почвах.

Нельзя не отметить, однако, парадоксального факта, что несмотря на пристальное внимание к проблеме азота со стороны агрохимиков, физиологов растений и микробиологов, эта проблема не была предметом специального изучения со стороны почвоведов и азот не получил полного признания как важнейший и наиболее характерный элемент почвенных образований.

В своем сообщении я хочу обратить внимание на некоторые стороны роли азота в почвообразовательном процессе и в развитии плодородия как целинных, так и пахотных почв и на этой основе дать оценку существующим приемам регулирования азотного баланса в почвах СССР.

1. В. В. Докучаев (1950) указал на биологическую концентрацию азота и некоторых других элементов при образовании почв, хотя и не подчеркнул его особо важной роли. Вслед за В. В. Докучаевым В. Р. Вильямс (1947) считал биологическую концентрацию в почвах элементов зольной и азотной пищи растений за существенный и общий признак всех почвенных образований. Но при этом он полагал, что в наиболее яркой и общевыраженной форме это присуще фосфору, а не азоту, почему концентрацию фосфора следует считать за наиболее твердый и устойчивый признак, отличающий почвы от материнских горных пород. С этим, однако, нельзя согласиться.

Внимательный просмотр аналитических данных убеждает в том, что концентрация фосфора в почвах выражена в менее яркой форме, чем концентрация гумуса и азота, а в некоторых случаях, вследствие первоначальной неоднородности материнской породы, она совсем не проявляется, что можно видеть из данных табл. 1.

Причины менее ярко выраженной аккумуляции в почвах фосфора по сравнению с углеродом и азотом достаточно очевидны: фосфор содержится в заметных количествах во всех горных породах, а углерод и азот в материнских горных породах практически не содержатся и своим происхождением в почвах обязаны только процессам биологической фиксации. При этом аккумуляция углерода и азота происходит гораздо интенсивнее, чем аккумуляция фосфора, так как содержание последнего в гумусе (около 1%) гораздо меньше, чем азота (5%), а тем более углерода (55%).

[1] Докл на VI Межд конгрессе почвоведов 4-я комиссия. Изд-во АН СССР, 1956.

Учитывая значение азота для плодородия, аккумуляцию его в почвах надо признать более важной, чем накопление органического углерода, ввиду того, что углеродное питание растений происходит в основном за счет углекислоты воздуха [1], тогда как азотное питание растений идет в основном за счет минерализации органического азота самой почвы. Кроме того, аккумуляция углерода в форме гумусовых веществ находится в прямой зависимости от наличия органического азота, участвующего в образовании гумуса, следовательно, размеры аккумуляции азота определяют и накопление гумуса, если иметь в виду его относительно устойчивые формы с содержанием азота в 5—6% (или C : N = 10—12).

Таблица 1

Сравнительное накопление в почвах гумуса, азота и P_2O_5

Почва	Глубина, см	Гумус	N	P_2O_5
		%		
Мощный (тучный) чернозем . .	1—5	9,82	0,45	0,21
(Почвы СССР, 1939)	120—125	1,72	0,09	0,12
Темно-каштановая почва	0—15	4,18	(0,21)	0,06
(Почвы СССР, 1939)	130—150	0,34	(0,02)	0,09
Серозем (Розанов, 1951)	0—10	2,33	(0,13)	0,22
	100—110	0,22	(0,013)	0,16
Серозем (Розанов, 1951)	0—7	1,61	(0,10)	0,23
	137—145	0,21	(0,013)	0,26

С образованием и накоплением гумуса в свою очередь причинно связаны развитие структуры, изменение водных и физических свойств почв, поглотительной способности, аккумуляция в органической форме фосфора и других элементов, вовлекаемых в биологический круговорот, в том числе и микроэлементов, важных для жизни растений и животных, иначе говоря — все свойства, которые отличают почву от материнской горной породы и которыми обусловливается ее плодородие.

Таким образом, рассматривая почвообразовательный процесс как в основном биологический процесс развития природного плодородия почвы, мы должны сделать вывод, что существенной чертой этого процесса являются процессы ассимиляции и круговорота азота, а характерным признаком почвенных образований следует считать аккумуляцию азота, главным образом в органической форме гумусовых веществ и отчасти растительных и животных остатков и микроорганизмов.

Исходя из только что сказанного, запасы общего азота в почвах можно считать за условный количественный показатель потенциального плодородия почв. А количества азота, ежегодно используемого растительностью из этих запасов, могут служить такой же условной мерой действительного или, как принято говорить, эффективного плодородия почв [2].

2. Постепенное накопление азота под естественной растительностью в целинных почвах происходит потому, что азот, усваиваемый из почвы растениями, не отчуждается в виде урожая человеком, а возвращается почти целиком обратно в почву. Благодаря этому создается положительный азотный баланс, так как некоторая доля связанного азота, поступающего в

[1] Источником которой является не только CO_2, выделяющаяся из данной почвы, но и CO_2, приносимая воздушными течениями с далеких пространств суши и океана.

[2] При отсутствии внесения азотных удобрений. При внесении удобрений эффективное плодородие определяется не только азотом почвы, но и азотом удобрений.

почву с дождями в виде окислов и аммиака, а также фиксируемого микроорганизмами (за вычетом потерь вследствие вымывания и денитрификации), постепенно прибавляется к запасам азота почвы в форме органических остатков и новообразующихся гумусовых веществ. В зависимости от различий природных условий почвообразования (температуры, влажности, материнских пород, растительности, рельефа и т. п.) размеры накопления связанного азота в почвах варьируют в очень широких пределах, что видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Запасы органического азота и отношение C : N в почвах СССР*

Группа почв	В слое 0—20 см		В слое 0—100 см	
	ц/га	C N	*ц/га*	C · N
Подзолистые северной черноземной полосы				
целинные собственно подзолистые хвойных лесов . . .	28	15,4	57	14,6
целинные дерново-подзолистые лиственных лесов	44	10,4	97	8,7
Пахотные преимущественно дерново-подзолистые, в среднем	32	9,7	66	9,4
Серые и темно-серые лесостепной полосы (пахотные и целинные), в среднем	60	10,5	120	11,2
Черноземы (б ч пахотные):				
выщелоченные	94	11,8	265	12,2
мощные (тучные)	113	11,5	358	12,2
обыкновенные	70	11,3	240	10,7
Темно-каштановые	56	11,2	132	11,4
Сероземы типичные и светлые, в среднем	24	8,1	70	5,6
Красноземы западной Грузии (недавно освоенные)	47	18,9	105	16,4
Торфяно-болотные низинного типа, в среднем	118	17	590	17
То же переходного типа, в среднем	75	18	377	18
То же верхового типа, в среднем	18	35	90	35

* По данным, приведенным в работах И В Тюрина (1949) и И С Лупиновича (1954)

Эти запасы, будучи весьма значительными в сравнении с количествами азота, которые усваиваются растениями или вносятся с удобрениями, все же значительно меньше, чем можно бы ожидать, учитывая возраст почв и возможные источники поступления связанного азота из атмосферы. В самом деле, даже накопление 36 *т* азота на 1 *га* мощных черноземов при наличии только одного источника — соединений азота, поступающих с дождями в количестве не менее 4 *кг* N на 1 *га* в год, потребовало бы срока максимум в 9 тыс. лет, а для накопления 6 *т* азота в подзолистых почвах — только 1500 лет. Между тем возраст подзолистых почв даже в районах последнего оледенения на северо-западе СССР определяется в 10—12 тыс. лет, а возраст черноземов много больше. Следовательно, при образовании целинных почв наряду с поступлением связанного азота имеют место значительные потери азота вследствие вымывания и денитрификации, причем первая причина очевидна для почв влажных областей, а вторая — для почв засушливых и сухих областей, где отсутствует сквозное промывание почв. Следует отметить, что азот, вымываемый из минеральных почв, частично аккумулируется в торфяно-болотных почвах низинного типа, чем и можно объяснить огромные запасы азота в этих образованиях.

Количественно неодинаковые запасы азота в разных почвах различаются также по их способности к усвоению растительностью, т. е. к переходу в минеральные формы, обеспечивающие действительное (или эффективное) плодородие почв.

Приблизительное представление о количествах азота, ежегодно усваиваемого естественной растительностью на различных почвах, в сопоставлении с запасами азота в них, можно составить по данным, приводимым в табл. 3 [1].

Таблица 3

Количество азота, ежегодно усваиваемого естественной растительностью, и его относительная величина от общих запасов азота в почвах *

Почвы	Растительность	Содержание в растениях, кг/га	Отношение к запасам N почвы	
			в слое 0—20 см	в слое 0—100 см
Подзолистые	Хвойные леса, в среднем	25	1/110	1/230
	Хвойные леса, максимально	50	1/55	1/115
Дерново-подзолистые	Хвойно-лиственные леса, в среднем	50	1/90	1/190
	Лиственные леса . .	90	1/50	1/110
Серые и темно-серые лесные	Суходольные луга . .	30—40	1/110—1/150	1/240—1/320
	Дубовые леса	70	1/80—1/100	1/140—1/240
	Суходольные луга (залежи)	30—40	1/150—1/200	1/320—1/560
Черноземы выщелоченные (луговые черноземы)	Луговая разнотравная степь (во влажный год)	120	1/80	1/220
	Суходольные луга (залежи)	30—40	1/240—1/320	1/660—1/880
Темно-каштановые	Типчаковая степь . . .	30—40		
Сероземы	Эфемерно-полынные . .	20—30	1/140—1/190	1/330—1/440
		90 (во влажный год)	1/80—1/120	1/230—1/350
			1/25	1/75

* Табл. 3 составлена на основании данных, приведенных в статье Н. И. Базилевич (1955), а также материалов И. В. Ларина (рукопись).

В качестве общей закономерности можно признать, что чем больше запасы общего азота в почвах, тем меньше относительная величина азота, ежегодно усваиваемого растительностью.

Указанная закономерность находится в соответствии с условиями аккумуляции азота в почве, так как накопление больших запасов органического азота в почвах возможно только при заторможенности процессов минерализации азотсодержащих органических веществ почвы, отсутствии вымывания и при повышенной устойчивости образующихся гумусовых веществ к разложению их микроорганизмами.

3. После распашки целинных почв, в условиях полевой культуры баланс связанного азота в почвах существенно изменяется и вместо накопления азота в большинстве случаев (при недостатке навоза и отсутствии культуры многолетних бобовых) происходит постепенная убыль азота при одновременном уменьшении содержания углерода (следовательно, всего гумуса).

Уменьшение углерода и азота в пахотных почвах до сих пор было принято объяснять влиянием механической обработки, усиливающей интенсивность разложения гумуса вследствие повышения аэрации. По нашему

[1] Мы должны подчеркнуть *приблизительное* значение приводимых в табл. 3 данных ввиду невозможности точного определения ежегодного прироста массы корней многолетней растительности (травянистой и древесной), а также значительных колебаний прироста надземной массы растительности в зависимости от условий погоды (влажные и сухие годы).

мнению, другой существенной причиной следует считать вынос азота из почвы с урожаями всех культурных растений, за исключением бобовых. Этот вынос, если он не компенсируется поступлением азота при культуре бобовых или внесении удобрений, должен неизбежно приводить к уменьшению связанного азота, а следовательно, и гумуса почвы. Размеры этих потерь при различной величине урожая зерновых хлебов можно представить по данным табл. 4.

Таблица 4

Приблизительный ежегодный баланс азота при культуре зерновых хлебов, *кг/га*

Статьи баланса азота	При урожаях зерна, *ц/га*		
	10	20	30
Отчуждается с урожаями (зерно и солома)	30	60	90
Поступает в почву из воздуха с дождями (4 *кг*), с семенами (3 *кг*) и связывается азотобактером (5, 10, 15 *кг*) *	(4+3+5) = 12	(4+3+10) = 17	(4+3+15) = 22
Потеря азота из почвы	18	43	68
Соответствующая убыль гумуса (N×20) в *ц/га*, округленно . . .	4	9	14

* Размеры прихода азота за счет деятельности азотобактера приняты равными 1/100 от половинного содержания углеводов (по сахаридов) в корнях и пожнивных остатках хлебов; количество корней и пожнивных остатков равно примерно полуторной величине от урожая зерна, а содержание в них углеводов около 70%, т. е. равно приблизительно урожаю зерна; следовательно, при урожае зерна в 10 *ц* количество связанного азота будет около 5 *кг*, а при 20 *ц* — около 10 *кг*.

Примечание. При составлении табл. 4 не приняты во внимание возможные потери азота путем вымывания и денитрификации; в связи с этим для связанного азота, поступающего с дождями, принята цифра в 4 *кг*, установленная для ряда мест в СССР, Англии, США (Коссович, 1916, Lyon a Bizzel, 1934), а не более высокие величины (15—16 *кг*), полученные для некоторых пунктов в Германии и Франции; следовательно, фактическая величина потерь азота из почвы может быть больше.

В среднем можно считать, что при культуре обычных зерновых хлебов ежегодные потери гумуса равны примерно 0,5—1 *т/га*, что составляет от запасов гумуса в верхнем слое (0—20 *см*) подзолистых почв около $^1/_{120}$—$^1/_{60}$ и черноземов около $^1/_{400}$—$^1/_{200}$. При культуре более высокоурожайных растений (свекловица, кукуруза) эти потери могут быть более значительными.

Принимая во внимание, что одновременно с выносом азота урожаями идет вынос фосфора, калия и других биологически важных элементов, мы должны сделать вывод, что убыль азота из почвы может служить объективным показателем уменьшения потенциального плодородия или, точнее, потенциальных запасов питательных веществ почвы. Это уменьшение тем более значительно, чем выше урожаи, получаемые без внесения удобрений, т. е. когда увеличение урожаев достигается только путем усовершенствования системы обработки почвы.

Понятно, что чем выше в почве запасы гумуса и азота, а также других элементов питания растений, тем более длительным может быть срок, в течение которого можно, улучшая обработку, поддерживать на достаточно высоком уровне эффективное плодородие почв (и даже его увеличивать), не применяя удобрений и не используя культуру бобовых. Широко известным примером такого случая является опыт применения системы обработки почвы по Мальцеву на зауральских черноземах. Однако в этом случае высокое эффективное плодородие будет поддерживаться за счет неизбежного уменьшения потенциального плодородия. Если такая система

целесообразна и допустима на черноземах, то она неприемлема на почвах с низким содержанием азота и гумуса, где для восстановления запасов гумуса как источника азота и других элементов питания растений и как фактора структурообразования недостаточно одного изменения способа обработки, как это предлагает Т. С. Мальцев. Для этого необходимо одновременно обеспечить поступление в почву азота в виде удобрений или путем культуры бобовых, чтобы компенсировать потери азота из почвы вследствие его отчуждения с урожаями [1].

4. В распоряжении агрономической науки и практики имеется, как известно, несколько способов, с помощью которых, при их рациональном сочетании, возможно удовлетворительно решить проблему азотного баланса. К числу их относятся: внесение в почву навоза и других органических удобрений, культура бобовых, применение минеральных азотных удобрений, а также некоторые косвенные приемы (например, известкование, применение бактериальных удобрений, внесение молибденовых микроудобрений и др.).

Внесение навоза. При обычно принятых в практике дозах навоза в 30 и 40 *т/га* в почву вносится 150 и 200 *кг/га* азота. Из этого количества, с учетом последействия в течение двух-трех лет, растениями используется около половины, т. е. соответственно 75 и 100 *кг/га* азота, что может покрыть значительную часть потерь азота почвы при урожаях зерна от 10 до 20 *ц/га* и тем самым снизить потери почвенного гумуса. Другая половина азота навоза частью теряется вследствие улетучивания аммиака, денитрификации и вымывания (при обилии осадков), частью же закрепляется в почве в форме новообразующихся (из навоза) гумусовых веществ, что может способствовать восстановлению запасов гумуса в почве, а при систематическом внесении высоких доз навоза даже ведет к постепенному их увеличению. То и другое подтверждается многолетними данными ряда опытных учреждений как у нас, так и за границей.

Таким образом, регулярное внесение (1 раз в 3—4 года) обычно принятых, т. е. достаточно высоких доз навоза может существенно улучшить баланс азота при культуре зерновых хлебов. Понятно, что накопление в необходимых для этого размерах навоза в колхозах и совхозах возможно только при достаточной обеспеченности скота кормами и притом со значительным содержанием азота. Поэтому важное значение для увеличения навоза и обогащения его азотом имеет культура многолетних бобовых. В табл. 5 приведены данные о размерах фиксации азота бобовыми.

По расчетам Д. Н. Прянишникова (1945) при достаточно высоких урожаях (около 50—60 *ц/га* сена) клевер фиксирует за год около 150—160 *кг/га* азота, а люцерна при урожаях около 100 *ц/га* сена — до 300 *кг/га* азота. При более высоких урожаях эти величины соответственно возрастают и могут доходить для клевера (и донника) до 250—300 *кг/га*, а для люцерны до 500—600 *кг/га* ежегодно. Из указанных количеств фиксируемого азота непосредственно поступает в почву, в виде отмирающих корней и послеукосных остатков, при культуре клевера около половины, т. е. 75—80 *кг* (и до 125—150 *кг*), а при культуре люцерны около $^1/_3$, т. е. 100 *кг* (и до 150—200 *кг*). Эти количества могут обеспечить новообразование гумуса в 20-кратном количестве, т. е. от 1,5 до 2 (и до 3—4) *т/га* ежегодно. Остальная часть азота снимается в виде урожая сена (или зеленого корма) и может вернуться в почву в виде навоза.

Значительно меньше размеры фиксации азота у однолетних зерновых бобовых растений (до 100 *кг*). При этом важно отметить, что все зерновые бобовые культуры не увеличивают, а даже немного уменьшают запа-

[1] Понятно, что забота об азоте не должна исключать заботы о внесении других удобрений, в первую очередь фосфорных, а в ряде случаев и калийных.

Таблица 5

Приблизительные размеры фиксации азота и накопления его в почве при культуре бобовых (за 1 год) *

Растения	Всего фиксируется, *кг/га*	Накопление в почве, *кг/га*
Клевер	150—160 (до 250—300)	75—100 (до 125—150)
Люцерна	300 (до 500—600)	100 (до 150—200)
Зерновые бобовые	50—100	—(5—15)
Люпин	До 150	До 150

* По данным, приведенным в книге Д. Н Прянишникова (1945) на основании ряда работ, в том числе Лайона и Бицдел (Lyon, Bizzel, 1934)

сы азота в почве (Lyon a. Bizzel, 1934). Таким образом, пополнение запасов азота в почве при культуре зерновых бобовых (вероятно, и вики) возможно только через навоз.

Следовательно, для того чтобы полнее использовать биологический азот, фиксируемый бобовыми, для улучшения азотного баланса в нашем земледелии, необходимо, как это особенно подчеркивал Д. Н. Прянишников, обеспечить правильное использование урожая бобовых для увеличения навоза. Исключение составляет только люпин и некоторые другие бобовые, которые запахиваются целиком на зеленое удобрение. В этом случае бобовые не дополняют навоз, а его заменяют.

Применение минеральных азотных удобрений (вместе с фосфором и калием) позволяет в необходимых количествах и в должные сроки удовлетворить потребности растений и тем самым значительно повысить уровень урожаев. Как показывают данные многолетних опытов в условиях влажного климата Западной Европы, применение минеральных азотных удобрений следует считать преимущественно средством повышения эффективного плодородия (т. с. урожаев) и в значительно меньшей степени прямым способом повышения запасов гумуса и азота в почвах (т. е. потенциального плодородия).

Однако повышение урожаев увеличивает возможности накопления навоза, внесение которого будет повышать не только эффективное, но и потенциальное плодородие. Следовательно, и в случае применение минеральных удобрений повышение потенциального плодородия может идти в значительной мере через навоз.

Из косвенных мер улучшения азотного баланса в почвах следует прежде всего назвать известкование кислых почв, которое необходимо для успешной культуры многолетних бобовых трав (клевера и люцерны) и для развития азотобактера. Огромная положительная роль извести (кальция) в процессах накопления в почвах азота не подлежит сомнению. Она доказывается как экспериментальными данными, так и наблюдениями над природными почвами.

Поэтому известкование кислых подзолистых и дерново-подзолистых почв следует рассматривать как важный прием для повышения размеров фиксации атмосферного азота в обширной нечерноземной полосе Советского Союза.

Таким же косвенным приемом, в некоторых случаях необходимым для повышения азотфиксирующей деятельности бобовых растений, является внесение в качестве микроудобрений соединений молибдена. В связи с этим необходима экспериментальная работа по определению содержания молибдена в наших почвах и установлению отзывчивости бобовых на молибденовые микроудобрения.

Особое положение занимают приемы влагонакопления, включая искусственное орошение, которые могли бы обеспечить успешное возделывание многолетних бобовых растений в засушливых степных районах, где без дополнительного увлажнения многолетние травы не удаются и, кроме того, сильно иссушая почву, являются плохими предшественниками зерновых.

О ПРИНЦИПАХ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ПРИМЕНЕНИЯ В СССР ПРИЕМОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ АЗОТНОГО БАЛАНСА

Д. Н. Прянишникову принадлежит заслуга постановки и разработки вопроса о коренном улучшении азотного баланса в земледелии СССР. В свое время Прянишников, исходя из необходимости в перспективе доведения валовой продукции зерна в СССР до 184 млн. *т* (т. е. почти точно до размеров, указанных в директивах XX съезда КПСС) и определяя общие размеры выноса азота в 8,2 млн. *т*, считал, что главным путем удовлетворительного решения проблемы азотного баланса нашего земледелия должен быть путь всемерного увеличения прихода в почву азота биологического за счет культуры клевера и люцерны, в связи с чем громадное значение должно получить правильное накопление и применение навоза.

В ближайшем будущем, в связи с намеченным значительным ростом производства минеральных азотных удобрений, возможно существенно увеличить статью прихода за счет минерального азота и добиться удовлетворительного азотного баланса, несмотря на возможное уменьшение по сравнению с предположениями Д. Н. Прянишникова статьи прихода биологического азота клевера и люцерны (ввиду сокращения площадей трав в черноземной полосе).

Здесь, как и в ряде других случаев, необходим дифференцированный подход к решению проблемы азотного баланса, применительно к разнообразным почвенно-климатическим зонам и областям СССР.

Я считаю, что для такого дифференцированного решения задачи регулирования азотного баланса необходимо принимать во внимание существенные различия как в запасах азота в почвах СССР, так и в климатических условиях, допускающих или исключающих возделывание многолетних бобовых трав.

В нечерноземной полосе с преобладанием почв подзолистого типа, отличающихся низкими запасами азота, при благоприятных для культуры клевера климатических условиях, должна проводиться установка на создание бездефицитного или даже положительного азотного баланса. Для этого необходимо рационально сочетать все возможные приемы его улучшения, т. е. культуру многолетних бобовых трав, обеспечивая высокие урожаи их соответствующей агротехникой и известкованием, внесение полных доз навоза, применение минеральных азотных удобрений и широкое использование культуры люпина на зеленое удобрение.

Такая же установка на создание бездефицитного или положительного азотного баланса должна проводиться в условиях орошаемого хозяйства в наших южных сухих областях, с использованием культуры люцерны и внесения достаточно высоких доз минеральных удобрений (NPK).

В черноземной полосе вполне возможно и допустимо добиваться значительного повышения средних урожаев зерновых культур в основном за счет запасов азота почвы, допуская, таким образом, дефицитный баланс азота. Успешный опыт применения системы обработки почвы по Мальцеву на зауральских черноземах показывает возможность получения урожаев пшеницы в среднем около 20 *ц/га* без применения удобрений. Понятно, что при этом неизбежна постепенная убыль азота и гумуса из почвы в количестве около 50 *кг* азота и, следовательно, около 1 *т* гумуса

на 1 *га* в год. Можно, однако, полагать, что такая медленная убыль не скажется заметно отрицательным образом на урожаях в течение довольно продолжительного периода использования, особенно если будет практиковаться внесение фосфорных удобрений [1].

Культура многолетних бобовых (клевера и люцерны) в черноземной полосе возможна без особых дополнительных мероприятий в относительно более влажных районах лесостепи. Поэтому в качестве кормовых культур в остальных (более сухих) районах главную роль должна играть кукуруза, которая явится и основным источником азота в навозе. Поэтому особенно важно внесение под нее азотных и других удобрений для повышения урожаев и для увеличения общего содержания азота в навозе.

Следовательно, в достаточно увлажненных черноземных районах лесостепной зоны возможно создание малодефицитного азотного баланса за счет культуры клевера и люцерны, внесения навоза и азотных минеральных удобрений (в виде подкормки зерновых и в повышенных дозах, с P и K, для технических культур и кукурузы). В более засушливых районах юга, юго-востока и востока с преимущественным возделыванием зерновых хлебов, где условия неблагоприятны для культуры многолетних трав, допустим более дефицитный баланс азота, с применением навоза и минеральных удобрений (NPK) главным образом для кукурузы и технических культур.

Понятно, что в недалеком будущем можно рассчитывать при помощи специальных мероприятий по дополнительному влагонакоплению (в виде полезащитных лесных полос и других приемов снегозадержания, а в ряде случаев — путем орошения) создать и в степных районах условия для успешной культуры многолетних бобовых трав. Это позволит и для названных районов добиться бездефицитного азотного баланса и таким образом стабилизировать содержание азота и гумуса в почвах на устойчивом уровне. Это имеет актуальное значение для степных районов юго-востока Европейской части СССР, Казахстана и Западной Сибири с южными черноземами и каштановыми почвами, в которых содержание азота и гумуса невелико и где нежелательно допускать заметного его снижения.

ЛИТЕРАТУРА

Базилевич Н. И. Особенности круговорота зольных элементов и азота в некоторых почвенно растительных зонах СССР — Почвоведение, 1955, № 4.

Вильямс В. Р. Избранные сочинения. Т. 1. М., Сельхозгиз, 1947

Докучаев В. В. Сочинения, т. IV. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950

Коссович П. С. Курс общего почвоведения. Изд. 2-е. СПб., 1916.

Лупинович И. С. Регулирование водного режима болотных и заболоченных почв, как необходимое условие повышения их плодородия.— Почвоведение, 1954, № 7.

Почвы СССР. Под ред. акад. Л. И. Прасолова, т. 1. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1939.

Прянишников Д. Н. Агрохимия. М., Сельхозгиз, 1940.

Прянишников Д. Н. Азот в жизни растений и в земледелии СССР. М., Изд-во АН СССР, 1945

Розанов А. Н. Сероземы Средней Азии. М., Изд-во АН СССР, 1951

Тюрин И. В. Географические закономерности гумусообразования — Труды юбил. сессии АН СССР, посв. 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева. М., Изд-во АН СССР, 1949.

Hopkins D. P. Chemicals, Humus and the Soil. London, Faber and Faber, 1946.

Lyon T. L., Bizzel J. A. A Comparison of several legums with respect to hydrogen accretion — Amer. Soc. Agron., 1934, v. 26

[1] Имея в виду, что недостаток фосфора может на черноземах сказаться на урожаях скорее, чем недостаток азота.

РОЛЬ ПОЧВОВЕДЕНИЯ В РАЗВИТИИ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА СССР[1]

Развитие почвоведения в России с самого начала его возникновения было связано с участием почвоведов в разрешении крупных народнохозяйственных задач. Важнейшими из них были, во-первых, сравнительная оценка качества земель для различных целей, в том числе для освоения новых земель под земледелие, и, во-вторых, повышение производительности почв. Примерами могут служить классические работы В. В. Докучаева (с сотрудниками) по изучению русского чернозема и почв Нижегородской и Полтавской губерний в 80—90-х годах XIX столетия. Эти работы, предпринятые с целью поднятия сельского хозяйства черноземной полосы и сравнительной оценки земель, дали возможность заложить научные основы современного почвоведения и разработать комплексный естественно-исторический метод изучения почв, общепринятый в настоящее время.

В последокучаевский период, в начале XX столетия, под руководством проф. Глинки были выполнены обширные почвенно-географические исследования на Дальнем Востоке, в Сибири и Средней Азии с практическими целями сельскохозяйственного освоения земель в новых малонаселенных районах страны. В то же время в Европейской России развернулись исследования почв во многих губерниях с целью правильной организации сети сельскохозяйственных опытных станций. В результате названных работ были накоплены обширные материалы, анализ и обобщение которых привели к важным научным выводам в области генезиса, классификации и географии почв, получившим международную известность. Число примеров взаимной связи теории и практики в почвенных исследованиях, проводившихся в России в конце XIX и начале XX столетий, можно было бы значительно увеличить.

После Великой Октябрьской социалистической революции потребность в использовании достижений почвоведения для нужд народного хозяйства страны значительно возросла, в связи с чем почвоведение в СССР получило гораздо более широкие возможности для развития исследовательских работ по всем своим основным разделам. Это в свою очередь позволило значительно расширить масштабы работ по участию почвоведов в решении задач, поставленных перед сельским хозяйством страны в связи с переходом последнего на социалистический путь развития.

РАЗВИТИЕ ПОЧВЕННО-КАРТОГРАФИЧЕСКИХ РАБОТ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ПЕРСПЕКТИВНОМ ПЛАНИРОВАНИИ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА СТРАНЫ

Работам по изучению и картированию почв уделялось большое внимание на протяжении всей истории почвоведения в России и СССР. Особенно большое развитие эти работы получили после 1917 г., что хорошо видно из данных таблицы.

[1] Доклад на VII Межд. конгрессе почвоведов в США, 1960.

Развитие почвенно-картографических работ в России и СССР с 1877 по 1957 г.

Масштабы исследований	С 1887 по 1917 г	С 1918 по 1957 г.
Детальные почвенные съемки 1 : 50 000	Единичные хозяйства	Около 250 млн. *га*
Среднемасштабные съемки 1 : 50 000—1 : 200 000	Около 150 млн. *га*	» 500 » »
Мелкомасштабные съемки 1 : 300 000—1 : 1 000 000	» 450 » »	» 1200 » »
Обзорные почвенные карты 1 : 2,5 млн.—1 : 4 млн	Европейская часть России (без Кавказа)	Вся территория СССР

К настоящему времени более чем для половины всей территории Советского Союза и в том числе для всех земледельческих районов страны имеются почвенные карты мелкого и среднего масштаба.

Одновременно со значительным увеличением объема почвенно-картографических работ за последние сорок лет совершенствовались методы полевых и лабораторных исследований почв, улучшалось содержание и оформление карт, разрабатывались и уточнялись классификация и систематика почв, а следовательно, и легенды почвенных карт.

Наиболее значительная работа в этом направлении была проведена за последние 15 лет при составлении Общей государственной почвенной карты СССР, на которой все местные подразделения почв, применявшиеся раньше, были приведены к единой системе и номенклатуре почв для всего Советского Союза. Принципы этой системы, разработанной Почвенным институтом им. В. В. Докучаева АН СССР, состоят в следующем.

Основной таксономической единицей признается почвенный тип в смысле, близко соответствующем понятию тип почвы европейских почвоведов, и в несколько более узком смысле — понятию «great soil group» американских авторов. Каждый почвенный тип объединяет группу почв, развивающихся в однотипных биоклиматических и гидрологических условиях и характеризующихся однотипным строением почвенного профиля. Число основных почвенных типов, установленных В. В. Докучаевым и Н. М. Сибирцевым к началу XX столетия, не превышало 12. К настоящему времени, в результате установления новых и частичного разделения старых (т. е. давно известных) почвенных типов, число их значительно увеличилось и для территории СССР достигает 60.

Почвенные типы в свою очередь подразделяются на генетические подтипы, среди которых обычно различают нормальные (т. е. наиболее характерные для данного типа) и переходные, отличающиеся наличием некоторых признаков, свойственных другим, соседним почвенным типам. Например:

подзолистый тип — подтипы, подзолистых поверхностно-глееподзолистых, болотно-подзолистых почв;
черноземный тип — подтипы мощных и обыкновенных черноземов, выщелоченных черноземов, карбонатных черноземов, солонцеватых черноземов и т. д.

В последнее время наметилось выделение провинциальных подтипов (или групп подтипов) по особенностям гидротермического режима, что имеет существенное производственное значение.

В пределах каждого подтипа на картах крупного масштаба выделяются генетические виды (варианты) и разновидности по сте-

пени развития признаков, характерных для данного типа почв, например по степени подзолистости — для подзолистого типа почв, по гумусности — для черноземов и т. д.

Наряду с подразделением, основанным на признаках, развитие которых обязано биоклиматическим, гидрологическим и гидрогеологическим условиям почвообразования, проводится также подразделение на роды по механическому составу и литологическим особенностям материнских пород, например роды глинистых и тяжелосуглинистых, суглинистых (средне- и легко-), супесчаных, песчаных, каменистых и т. д. почв.

Таким образом, классификация и систематика почв в СССР основана на последовательном применении генетического принципа для выделения всех таксономических единиц — от почвенного типа до почвенного вида или разновидности. При этом в конкретных определениях видов и разновидностей почв сохраняется название генетического типа и подтипа, что облегчает понимание почвенных карт широким кругам практических работников сельского (и лесного) хозяйства, а специалистам-почвоведам дает возможность для широких сопоставлений и обобщений.

Отметим также, что последовательное применение генетического принципа облегчает возможность дальнейшего усовершенствования систематики почв на основе более полного учета всех свойств почв и условий их развития. Систематическая работа в этом направлении проводится в настоящее время.

Применение единой системы классификации и систематики почв в почвенно-картографических работах облегчает использование почвенных карт (мелкого и среднего масштабов) при решении задач планирования крупных мероприятий по подъему сельского хозяйства в соответствии с почвенными и климатическими условиями различных частей страны. В частности, почвенные карты служат основой для генеральной схемы почвенно-агрономического районирования СССР, на основе которой решаются вопросы специализации сельского хозяйства и дифференцированного применения различных систем земледелия.

Важное значение для задач планирования дальнейшего развития сельского хозяйства СССР имеют работы по качественному учету (инвентаризации) земельных фондов, т. е. по определению площадей, занимаемых различными почвами, для всей страны и по отдельным административным и экономическим районам. Эти работы, начатые около 30 лет назад академиком Л. И. Прасоловым, проводятся в настоящее время в Почвенном институте им. В. В. Докучаева (под руководством Н. Н. Розова) на основании использования новейших почвенно-картографических материалов. В результате их определены площади почв различных типов и подтипов и выяснено в основных чертах состояние их хозяйственного использования. Данные такого учета нужны для определения возможных размеров земельных фондов, пригодных для освоения под земледелие, последовательности работ по освоению новых земель в различных зонах и районах и необходимый для этого объем мероприятий и капиталовложений.

Выдающимся примером использования почвенно-картографических материалов для решения задач подобного рода было предварительное определение фондов целинных и залежных земель, пригодных для немедленного освоения (без применения мелиораций) под посевы зерновых культур в восточных районах страны. Эта предварительная работа, проведенная в Почвенном институте им. В. В. Докучаева, послужила основой для известного правительственного постановления 1954 г. об освоении целинных и залежных земель в Сибири, Казахстане и Заволжье. Вслед за этим значительное число почвоведов провели работу на местах по отбору и выделению пахотнопригодных земель в натуре для организации

новых совхозов. Общая площадь освоенных таким образом земель за 5 лет достигла 36 млн. *га*.

В ближайшие годы почвоведам СССР предстоит выполнить большой объем исследований по изучению, сравнительной оценке и отбору новых земель, пригодных для освоения на обширной территории подтаежной (нечерноземной) полосы в Европейской части СССР, Сибири и на Дальнем Востоке.

РАБОТЫ ПО ДЕТАЛЬНОМУ (КРУПНОМАСШТАБНОМУ) КАРТИРОВАНИЮ ПОЧВ КОЛХОЗОВ И СОВХОЗОВ

Другим важным разделом почвенных исследований, непосредственно связанных с задачами повышения производительности почв, находящихся в сельскохозяйственном пользовании, являются работы по детальному или крупномасштабному изучению и картированию почв колхозов и совхозов.

До Великой Октябрьской социалистической революции такие работы не получили развития ввиду экстенсивного характера земледелия в стране. Они ограничились в то время лишь составлением крупномасштабных почвенных карт единичных передовых имений, некоторых опытных станций и опытных лесничеств.

Начало массовых работ по крупномасштабному картированию почв относится к концу двадцатых годов текущего столетия. Новые задачи в области сельского хозяйства, стоявшие в то время перед советским государством, а именно — организация крупных зерновых совхозов и создание колхозов, начало широкого применения известкования и минеральных удобрений, развитие работ по ирригационному строительству и т. п., потребовали составления крупномасштабных почвенных карт в масштабах 1 : 10 000 — 1 : 50 000 на площади многих десятков миллионов гектаров. Эти работы широко развернулись в тридцатых годах, но затем вынужденно прекратились в период Великой Отечественной войны. За годы войны значительная часть почвенных карт колхозов и совхозов, расположенных в районах оккупации, погибла.

Возобновление работ по составлению крупномасштабных почвенных карт в послевоенное время началось в конце сороковых годов и получило интенсивное развитие за последнее десятилетие (1950—1960 гг.). К настоящему времени крупномасштабными съемками покрыта территория с общей площадью около 250 млн. *га*.

Следует, однако, сказать, что качество проведенных в разное время работ было неоднородным и не во всех случаях удовлетворительным, а использование составленных карт в колхозах и совхозах по разным причинам оказалось недостаточно эффективным. Особенно это относится к картам, составленным в довоенный период и отчасти в первые послевоенные годы, ввиду слабой разработанности методики исследований и не всегда удовлетворительной организации работ.

Такое положение побудило Почвенный институт им. В. В. Докучаева АН СССР и журнал «Почвоведение» выступить в 1953 г. с предложениями о решительном улучшении организации и методики проведения работ по детальному картированию почв колхозов и совхозов с целью обеспечить более эффективное использование их результатов для повышения производительности земледелия. В настоящее время в союзных республиках созданы соответствующие организации, которые проводят работу по значительно улучшенным программам. Эти программы предусматривают следующие звенья работ: 1) составление почвенных карт, 2) агропроизводственную и мелиоративную характеристику почв, 3) разработку рекомендаций по организации территории хозяйства и проведению агротехнических и мелиоративных мероприятий для увеличения продуктивности

хозяйства. Наиболее интенсивно работы такого рода развернулись за последние годы на территории Украинской ССР, где поставлена задача провести сплошные крупномасштабные почвенные исследования (в масштабе 1 : 10 000—1 : 25 000) всех сельскохозяйственных земельных угодий на площади около 47 млн. *га*. Эти работы проводятся по единой методике, разработанной научно-исследовательскими учреждениями Украинской академии сельскохозяйственных наук.

Элементарной (т. е. наиболее мелкой) таксономической единицей при этих работах принят **почвенный вид**, под которым понимается единица почвенного покрова, однородная по генетическим признакам строения почвенного профиля (т. е. отвечающая понятию почвенный вид общей системы классификации почв СССР) и по относительно устойчивым признакам хозяйственного использования. Иначе говоря, почвенный вид в украинских работах понимается как однородная производственно-генетическая единица.

Почвенные виды группируются (объединяются) в более крупные агропроизводственные группы, характеризующиеся приблизительно одинаковыми основными агропроизводственными показателями, к числу которых относятся: механический состав почв и род материнской породы, условия залегания (по рельефу и увлажнению), характер и степень окультуренности почв.

В результате проводимых исследований для каждого колхоза и совхоза составляются: почвенный план (в масштабе 1 : 10 000 или 1 : 25 000) и картограммы, характеризующие отдельные агропроизводственные свойства почв или рекомендации для проведения тех или иных мероприятий по улучшению использования почв. Кроме того, для каждого хозяйства составляется монография, содержащая описание выделенных на почвенной карте контуров почв, характеристику почвенных видов и агропроизводственных групп почв, климатических, топографических и других природных условий, а также рекомендации по обработке, удобрениям, мелиорациям, борьбе с эрозией и т. д. Для составления практических рекомендаций в составе исследовательских групп работают соответствующие специалисты-агрономы.

Опыт работ в Украинской ССР используется сейчас при разработке программ и проведении аналогичных исследований в других республиках. Следует отметить, что при составлении детальных почвенных карт в настоящее время все шире используются аэрофотоснимки, дающие возможность значительно уточнить границы почвенных контуров и дешифровать последние на основе докучаевского принципа о связи генезиса почв с факторами (и условиями) почвообразования.

ПОЧВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Для оценки вклада почвоведения в развитие сельского хозяйства особого упоминания заслуживают специальные почвенно-мелиоративные исследования.

Они имеют важное значение в районах искусственного орошения (ирригации), которое в СССР применяется главным образом в наиболее сухих и жарких районах Средней Азии и Закавказья. Орошение здесь, по опыту прежних лет, часто сопровождалось явлениями вторичного засоления почв. Предвидеть, предотвратить или ликвидировать такое засоление невозможно без специального тщательного изучения орошаемых почв и их водно-солевого режима. Это обстоятельство явилось побудительной причиной развития в СССР мелиоративных почвенных исследований (почвенно-картографических и стационарных).

Интенсивное развитие получили почвенные исследования мелиоративного направления после 1921 г. в связи с большими мелиоративно-строительными работами по реконструкции старых и строительству новых ирригационных систем с целью подъема и расширения хлопководства. За истекшие сорок лет были детально исследованы и закартированы все территории действующего в настоящее время орошения, а также изучены территории возможного нового орошения. Общая задача этих исследований, кроме пространственного изучения и детального картирования почв, заключалась также в выяснении закономерностей передвижения (миграции) и аккумуляции солей в почвах в условиях орошаемого земледелия и в прогнозе (на этой основе) явлений вторичного засоления, а также в изыскании рациональных способов его предупреждения и борьбы с ним.

Для успешного решения этих задач была разработана специальная методика, предусматривающая сопряженное изучение почв, грунтов и грунтовых вод в отношении содержания и состава солей на всю глубину водовмещающей почвенно-грунтовой толщи, а также изучение физических констант и функциональных водно-физических свойств почв и грунтов, от которых зависит водно-солевой режим почв и всей орошаемой территории в целом. Применение этой методики требует сочетания почвенно-картографических работ с наблюдениями на временных ключевых участках и на постоянно действующих опытно-мелиоративных станциях, осуществляемое в ряде районов орошения.

О вкладе почвоведения в развитие орошаемого земледелия в СССР можно судить по следующим показателям. Площадь используемых для земледелия орошаемых земель в СССР после 1917—1921 гг. возросла более чем в два раза и сейчас превышает 10 млн. *га*. При этом все проекты орошения были осуществлены с использованием результатов предварительных детальных почвенно-мелиоративных исследований. Это обеспечило, как правило, успешность действия созданных ирригационных систем и эффективность систем мелиоративной агротехники, в результате чего значительная часть ранее заброшенных (по причине вторичного засоления) земель была мелиорирована и возвращена в культуру, а еще более значительные площади пустынных целинных земель были превращены в высокоплодородные земли, гарантированные от вторичного засоления. В связи с такими результатами площадь посевов хлопчатника в СССР за последние 30 лет увеличилась в 2,5 раза, а средняя урожайность поднялась более чем до 20 *ц* хлопка-сырца с 1 *га*.

Конечно, столь большие успехи в области орошаемого земледелия достигнуты в результате совокупного влияния благоприятных социально-экономических условий, высокого уровня механизации, агротехники и применения удобрений. Однако действие названных факторов могло эффективно проявиться только на основе правильного учета результатов обстоятельных почвенно-мелиоративных исследований.

Следует добавить, что в настоящее время в районах орошения началось проведение (большей частью повторное) сплошных детальных почвенных исследований земель колхозов и совхозов с целью контроля над мелиоративным состоянием почв и разработки более совершенной системы агротехнических и мелиоративных мероприятий, с учетом особенностей почв, для дальнейшего повышения урожайности всех возделываемых культур и в первую очередь хлопчатника.

Из других видов специальных почвенных исследований, оказавших существенную помощь в успешном осуществлении некоторых задач сельского хозяйства СССР, следует упомянуть о почвенных исследованиях в нечерноземной полосе для выявления земель, нуждающихся в известковании, об отборе и изучении почв в различных районах Кавказа для создания плантаций чайного куста и цитрусовых, а также в связи с проектами

создания полезащитных лесных полос в степных областях, об исследованиях почв в районах подтопления при строительстве крупных гидроэлектростанций и т. п. Во всех работах подобного рода применялась общая (единая) система классификации почв, которая дополнялась производственной группировкой выделяемых почвенных видов по показателям, имеющим значение для успешного осуществления намеченных мероприятий.

РОЛЬ ПОЧВОВЕДЕНИЯ В РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ ПРИЕМОВ ПОВЫШЕНИЯ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВ

Одним из характерных новых течений в почвоведении следует считать стремление почвоведов к разработке новых приемов повышения плодородия почв с использованием для этого химических, физических, мелиоративных и биологических способов, с учетом генетических особенностей различных почв. В качестве примера можно указать на некоторые работы, результаты которых имеют практическое значение и внедряются в производство.

Совместными исследованиями почвоведов и агрохимиков изучена эффективность применения органических и минеральных удобрений на главных типах почв. Установлено, что эффективность действия минеральных удобрений значительно выше на почвах более влажных северных областей, т. е. на подзолистых и серых лесных, деградированных и выщелоченных черноземах. На почвах более засушливых зон — обыкновенных и южных черноземах и темно-каштановых — эффективность удобрений сильно снижается, проявляясь главным образом в сравнительно влажные годы. Центральная подзона мощных черноземов занимает по эффективности удобрений промежуточное положение.

При высоких дозах удобрений (1,2 *ц/га*) на всех почвах наиболее сильное действие проявляет азот, затем фосфор и, наконец, калий. При средних дозах (0,45—0,60 *ц/га*) этот порядок изменяется на мощных и обыкновенных черноземах, где на первом месте оказывается фосфор, на втором азот, а калий занимает последнее место, за исключением мощных черноземов в старых районах возделывания сахарной свеклы, где он по эффективности сравнивается с азотом.

Изучение эффективности удобрений в условиях орошения выявило, что в районах относительно молодого земледелия (на южных и предкавказских черноземах и каштановых почвах Заволжья) орошение является более мощным фактором повышения урожаев, чем внесение удобрений, хотя эффективность последних достаточно высокая (особенно на посевах кукурузы и люцерны). Это показывает, что запасы мобилизуемых при орошении питательных веществ в почвах этих районов еще достаточно велики и при правильной агротехнике могут обеспечивать получение высоких урожаев. В старых земледельческих районах свеклосеяния запасы легко мобилизуемых при орошении питательных веществ сильно уменьшены, поэтому орошение дает меньший эффект (при культуре пшеницы), чем внесение удобрений. Наивысшая эффективность минеральных удобрений, в первую очередь азотных, в условиях орошения установлена при культуре хлопчатника на сероземах Средней Азии.

Таким образом, эффективность удобрений на разных типах почв различна и зависит от условий увлажнения и от величины запасов питательных веществ, способных к переходу в усвояемые формы. Эта величина определяется, с одной стороны, типом почв, с другой — различной степенью истощения почв в отношении тех или других элементов в результате длительного земледельческого использования (при недостаточном внесении удобрений).

Полученные выводы служат основанием для дифференцированного применения удобрений в различных почвенных зонах и хозяйственных районах страны и используются при разработке перспективных планов развития туковой промышленности и распределения удобрений по различным районам страны.

Другим примером успешного использования достижений почвоведения в земледелии может служить разработка эффективных приемов мелиорации и земледельческого освоения солонцов, широко распространенных в засушливой зоне каштановых почв, а также в зоне черноземов.

Основы учения о генезисе солонцов и принципы их химической мелиорации путем замещения обменного натрия на кальций были разработаны выдающимся советским ученым — академиком К. К Гедройцем. В дальнейшем эти основы и принципы развивались в работах многих авторов, которыми внесены новые предложения с целью упростить и сделать более доступными методы коренного улучшения солонцов К их числу относятся методы, в которых для замещения обменного натрия на кальций используются запасы гипса или углекислого кальция, содержащиеся в нижних горизонтах самих солонцов. Для этого проводят глубокую вспашку и обеспечивают дополнительное увлажнение либо путем снегозадержания, либо путем орошения. Для ускорения реакции замещения обменного натрия на кальций из его карбоната (при отсутствии гипса), в условиях искусственного орошения, важным дополнительным мероприятием является посев многолетних трав (люцерны), при развитии которых в почве повышается содержание CO_2 и увеличивается растворимость карбоната кальция. Эти методы испытаны и дали положительные результаты в опытных и производственных условиях. Они открывают перспективы широкого освоения значительных массивов целинных земель в сухих степях на юго-востоке и в восточных районах страны, где наличие значительного количества пятен солонцов исключало до сих пор возможность освоения этих земель

Мы не имеем возможности в коротком докладе сообщить о других примерах успешного участия почвоведов в поисках и разработке новых путей повышения плодородия почв в различных природных зонах страны. Упомянем лишь о таких приемах, как мелиоративная вспашка дерново-подзолистых почв (на глубину до 40 *см*), при применении которой на несколько лет улучшается водный режим и устойчиво повышается урожайность, особенно в засушливые годы, успешное применение магнезиальных удобрений на песчаных почвах и другие. Многие работы в этом направлении находятся в процессе развития и испытания и можно надеяться, что они дадут эффективные результаты.

ПРОБЛЕМА БОРЬБЫ С ЭРОЗИЕЙ ПОЧВ В СССР

В силу ряда причин процессы эрозии почв на территории СССР, за исключением некоторых горных районов и глубоко расчлененных повышенных плато, не имеют такого интенсивного развития, как в США (по Беннету). Вероятно, поэтому они только за последние два-три десятилетия стали предметом пристального внимания и изучения советских почвоведов, хотя на наличие и угрожающее значение эрозионных процессов в черноземной полосе указал еще Докучаев почти 70 лет тому назад. Работы последнего времени позволили выяснить площади распространения и интенсивность водной и ветровой эрозии, установить категории смытых почв и составить приблизительное представление о размерах ежегодных убытков, причиняемых эрозией, которые оказались весьма значительными. Вопросы борьбы с эрозионными явлениями и ликвидации их отрицательных последствий привлекали сейчас внимание многих почвоведов и других специалистов.

К настоящему времени при активном участии почвоведов-специалистов по изучению эрозии почв разработаны системы общих и зональных мероприятий по борьбе с ней. Эти мероприятия входят в число обязательных рекомендаций, которые даются колхозам и совхозам при проведении детальных почвенных исследований, и таким образом начинают повсеместно осуществляться на практике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашем докладе мы попытались дать общее представление о роли почвоведения в развитии культуры земледелия и в общем прогрессе сельского хозяйства в СССР. Мы, почвоведы, не склонны преувеличивать эту роль; наоборот, мы часто думаем и выражаем недовольство, что достижения почвоведения еще недостаточно и слишком медленно используются в практике земледелия. Но к этому есть важные причины, вызванные Великой Отечественной войной, продолжительные и опустошительные разрушения которой были настолько огромны, что потребовался длительный период времени для восстановления нормальных условий жизни и ведения сельского хозяйства. Естественно, что при этом не было материальных и организационных возможностей для использования всех достижений науки и в том числе достижений почвоведения для развития земледелия.

Сейчас этот трудный восстановительный период в основном закончился и социалистическое сельское хозяйство Советского Союза располагает возможностями, а руководители его исполнены решимости поднять культуру земледелия на основе всемерного использования достижений науки. И если оправдаются надежды всех народов на установление всеобщего и прочного мира, на устранение угрозы новой войны, можно быть уверенным в том, что дальнейший прогресс сельского хозяйства в СССР будет происходить с возрастающим успехом и что в этом успехе видная роль будет принадлежать использованию достижений почвоведения.

БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ АКАДЕМИКА ИВАНА ВЛАДИМИРОВИЧА ТЮРИНА*

1920

Синтез стереоизомерных 1-4-дибромгексаметиленов.— ЖРФХО, ч. хим., 1920, т. 51, с. 263—274. Библиогр. в подстр. примеч. (Совместно с А. Успенским).

1921

Заметка о солончаковых почвах Спасского кантона ТССР.— Казанский земледелец, 1921, № 5/8, стлб. 47—58.

О произведенных за последние годы и предполагаемых в 1922 году почвенных исследованиях в Казанском крае.— Бюлл. III Всерос. съезда почвоведов в Москве, 1921, № 1/2, с. 9—10.

1922

Песчаные почвы сосновых боров в окрестностях Казани.— Вестник Казан. обл. с.-х. оп. станции, 1922, № 1, с. 10—22, 1 л. илл.; № 2, с. 1—40, 1 л.илл. Библиогр. в подстр. примеч.

То же. Отд. отт. 54 с., 2 л. илл.

Песчаные почвы сосновых боров в окрестностях Казани. [Конспект доклада на III Всерос. съезде почвоведов].— Рус. почвовед, 1922, № 4/5, с. 15—18.

Почвоведение на Областном съезде по опытному сельскохозяйственному делу в Казани с 10 по 18 декабря 1921 года.— Рус. почвовед, 1922, № 1/3, с. 44.

Почвы Татреспублики.— В кн.: Географическое описание Татарской АССР. Ч. I. Казань, Гос. изд-во, 1921 [на обл. 1922], с. 111—126.

Программа и план работ Почвенного комитета в 1922 году.— Вестник Казан. обл. с.-х. оп. станции, 1922, № 1, с. 142—143.

1923

Почвенные исследования в Татарской Республике.— Труд и хозяйство, 1923, № 8, с. 43—53.

То же. Отд. отт.

1924

Исследовательское дело в Казани.— Почвоведение, 1924, № 1/2, с. 188—189. [Подпись: И. Т.].

1925

О почвах в районе среднего и верхнего течения р. Киндерки Арского кантона Татарской Республики.— Сборник научных статей Казан. ин-та

* Составители старшие библиографы Е. Г. Иванчихина и М. Д. Рудаков.
В список не вошли некоторые работы И. В. Тюрина, имеющие второстепенное значение.

сельского хоз-ва и лесоводства, 1925, вып. 1, с. 23—32, карты, схемы. Библиогр. в подстр. примеч.

То же. Отд. отт. 19 с., 2 л. карт и схем.

Почвенная карта района среднего и верхнего течения р. Киндерки Арского кантона ТССР.— Там же, с. 24.

Почва Казанской областной сельскохозяйственной опытной станции. Казань, 1925, 29 с., илл. Библиограф. в подстр. примеч. (Нар. ком. земледелия Тат. ССР. Каз. обл. с.-х. оп. станция. Бюлл. № 3).

1926

К вопросу об определении актуальной реакции почвы.— Почвоведение, 1926, № 2, с. 121—123.

К методике определения в почве поглощенных оснований.— Бюлл. почвоведа, 1926, № 2/4, с. 17—21.

1927

К вопросу о методике определения поглощенных кальция и магния в карбонатных почвах.— Почвоведение, 1927, № 1, с. 5—24. Резюме на англ. яз. Библиогр: 10 назв.

То же. Отд. отт.

Успехи русской науки в области химии почв.— В кн.: Успехи почвоведения. Доклады делегатов СССР на 1-м конгрессе Междунар. о-ва почвоведов в Вашингтоне. М., Изд. Бюро уполномоченных почвоведов СССР, 1927, с. 125—154. Библиогр.: 127 назв. То же.— Бюлл почвовода, 1927, № 5/8, с. 5—34.

Achievements of russian science in the province of chemistry of soils. L., Publishing Office of the Acad. of sciences, 1927. 42 с. (Acad Sci. Union of the Soviet Socialist Republics. Russian Pedological Investigations. IV). Библиогр. 135 назв.

1928

О почвах Северной Америки.— Ученые зап. Казан. гос. ун-та, 1928, т. 88, кн. 1, с. 27—48. Библиогр. в подстр. примеч.

То же. Отд. отт.

Первый Международный почвенный конгресс в Вашингтоне 13—22 июня 1927 г. Из работ 2-й комиссии (по химии почв).— Бюлл. почвоведа, 1928, № 3/7, с. 77—86. Библиогр. в подстр. примеч.

1929

Из результатов работ по изучению потребности почв Татреспублики в известковании — Труд и хозяйство, 1929, № 8/9, с. 46—53, 1 л. карт. То же. Отд. отт., 8 с.

Карта северной части Татарской республики с показанием районов, нуждающихся и не нуждающихся в известковании. По исследованиям 1929 г.— Там же.

Почвенные исследования в Чувашской республике. Отчет о работе 1-й почвенной партии Чувашской экспедиции Академии наук в 1927 г.— В кн.: Чувашская республика. Сб. I. Л., Изд-во АН СССР, 1929, с. 109—180. Библиогр. в подстр. примеч. (Акад. наук СССР. Материалы Комисс. экспед. исследований. Вып. 10. Серия чувашская). То же. Отд. отт.

1930

К вопросу о генезисе и классификации лесостепных и лесных почв — Ученые зап. Казан. ун-та, 1930, кн. 3/4, с. 429—462, 1 л. табл. Библиогр.: 75 назв.

То же. Отд. отт.

Genesis and classification of forest-steppe and forest soils. By prof. I. V. Tjurin.— Почвоведение, 1930, № 5, с. 104—141. Библиогр.: 74 назв.

То же. Отд. отт.

1931

Краткие указания к изучению почв в природе в связи с лесотипологическими исследованиями.— В кн.: Сукачев В. Руководство к исследованию типов лесов. 3-е доп. изд. М.— Л., 1931, с. 305—328. (Приложение).

Материалы к характеристике почв некоторых опытных полей северо-востока Европейской части Союза.— В. кн.: Почва и удобрение, № 3, М.— Л., Гос. научн-техн. изд-во, 1931, с. 5—60, илл., табл. Библиогр. в подстр. примеч. (ВСНХ. СССР. Труды науч.-исслед. ин-тов пром-сти № 435. Науч. ин-т по удобрениям. Вып. 80).

Новое видоизменение объемного метода определения гумуса с помощью хромовой кислоты.— Почвоведение, 1931, № 5/6, с. 36—47. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 7 назв.

1933

Задачи и методы почвенных исследований в лесном хозяйстве.— В кн.: Задачи и методы почвенных исследований. М.—Л., Сельхозгиз, 1933, с. 69—75. [Труды Сов. секции Междунар. ассоциации почвоведов. Т. 2. Комис. 5 (Генезис почв), № 1].

Программы анализов при почвенных исследованиях, выполняемых с производственными целями.— Там же, с. 64—65.

Курс почвоведения. Для лесных втузов. М.— Л., Сельхозгиз, 1933, 312 с., илл. Указатель лит-ры: с. 309—312.

Микрохромовый метод определения общего азота в почве.— Почвоведение, 1933, № 2, с. 123—130. Текст также на нем. яз. Библиогр.: 5 назв.

То же. Отд. отт.

Почвы северо-западной части Татреспублики. По исследованиям экспедиции 1929 г. в составе почвоведов Б. В. Горбунова, Г. М. Колоскова и Е. Е. Ясницкого под. руков. проф. И. В. Тюрина. Казань, 1933, 106 с., 5 л. илл., 1 л. карт. Библиогр. в подстр. примеч. (Всес. акад. с.-х. наук им. В. И. Ленина. Татарский науч.-исслед. ин-т соц. реконструкции сельского хоз-ва и Наркомзем ТР).

Почвенная карта северо-западной части Татарской республики. Сост. по исследованиям 1929 г. почвоведами Б. В. Горбуновым, Г. М. Колосковым и Е. Е. Ясницким под руков. проф. И. В. Тюрина.— Там же.

Kurze Anleitung zur Untersuchungen von Waldböden.— Von I. W. Tiürin.— Forstliche Wochenschrift «Silva», 1933, Jg. 21, N 48, s. 377—380; N 49, s. 385—389.

Uber eine neue Bestimmungsmethods des Stickstoffbedarfs in Böden Von I. W. Tiürin und M. M. Kononova.— В кн.: Bodenfruchtbarkeit und Anwendung der Dünger in der UdSSR. M., 1933, c. 67—74. (Abhandl. Sowjet-Sektion Internat. Bodenkundl. Ges. Bd. II. Kommission IV. Bodenfruchtbarkeit).

1934

К вопросу о методике изучения органического вещества почвы в биохимическом отношении.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1934, т. 10, № 4, с. 27—37. Резюме на англ. яз. Библиогр. в подстр. примеч.

То же. Отд. отт.

К методике изучения органического вещества почвы. (Доклад и заключит. слово).— Труды Урал. фил. Акад. наук СССР, 1934, вып. 2, с. 37—40, 48.

О новых химических методах определения потребности почв в удобрениях. (Доклад и заключит. слово).— Там же, с. 140—143, 155.

[О почвенных исследованиях для решения задач сельского хозяйства Урала. Выступление в прениях на Ученом совете Урал. фил. Акад. наук СССР].— Там же, с. 42.

Материалы по изучению органического вещества почвы. Сообщ. 1-е. Состав гидролизатов, получаемых при действии 1,0 нормальной и 80-процентной серной кислоты.— Химизация соц. земледелия, 1934, № 8, с. 3—9. Библиогр.: 7 назв. (Совместно с М. М. Кононовой и Л. В. Новосельской).

Материалы по изучению органического вещества почвы. Сообщ. 2-е. Природа гемицеллюлоз почвы.— Химизация соц. земледелия, 1934, № 11, с. 15—20. Библиогр.: 15 назв. (Совместно с М. М. Кононовой).

О новом методе определения потребности почв в азоте.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1934, т. 10, № 4, с. 49—56. Библиогр.: 4 назв. (Совместно с М. М. Кононовой).

Работы К. К. Гедройца в области химии почв.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1934, т. 9, с. 33—44.

Ред.: Буренков В. А., Кащеев А. Л. и Мальчевская Н. Н. Материалы по изучению процессов заболачивания сплошных лесосек в Лисинском леспромхозе.— Труды Лесотехн. акад., 1934, № 4 (42), с. 3—79, илл.

1935

К характеристике дернового процесса почвообразования.— В кн.: Академик Василий Робертович Вильямс. 50 лет научной, пед. и общ.-полит. деятельности. М. — Л., Сельхозгиз, 1935, с. 263—287, илл. Библиогр.: 22 назв.

О методах определения потребности почв в азоте.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1935, т. 12, с. 159—180. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 12 назв. (Совместно с М. М. Кононовой).

Почвы Чувашской республики. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1935, 329 с., 9 л. илл., 3 отд. л. карт. (Акад. наук СССР. Почв. ин-т им. В. В. Докучаева и Станция химизации НКЗ Чуваш. АССР). (Совместно с С. И. Андреевым, Л. Т. Земляницким и М. Г. Шендриковым).

Условия почвообразования и краткое описание почв Чувашской республики. Объяснительная записка к почвенной карте и карте материнских пород Чувашской республики. По материалам экспедиции 1927—1930 гг. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1935, 75 с., 3 отд. л. карт. (Акад наук СССР. Почв. ин-т им. В. В. Докучаева и Станция химизации НКЗ Чуваш. АССР).

Comparative study of the methods for the determination of organic carbon in soils and water extracts from soils.— В кн.: Материалы по генезису и географии почв. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1935, с. 139—158, илл. Перед загл.: I. V. Tiurin with collaboration of V. V. Ponomareva and L. V. Novosselova. Библиогр.: 15 назв.

Contribution to the study of the swamping process of forest podzosoils after cutting. I. V. Tiurin, V. A. Burenkov and A. S. Masslov.— В кн.: Trans. 3-d Internat. Congr. Soil Sci., v. I. London, 1935, p. 379—381.

A method for the simultaneous determination of organic carbon and the «oxidation value» of soil organic matter. By I. V. Tiurin. Ibid., p. 111—113.

On the influence of meadow vegetation on podzol soil. By prof. I. V. Tiurin.— В кн.: Classification, geography and cartography of soils in USSR.

М., 1935, р. 16—28. Библиогр.: 29 назв. (Trans. 5 Commission of the Internat. Soc. Soil Sci. Soviet Section, v. 1.)

Почвенная карта Чувашской республики. Сост. по исследованиям 1928—1929 гг. почвоведами С. И. Андреевым, Л. Т. Земляницким и М. Г. Шендриковым под руков. проф. И. В. Тюрина. На 2-х листах.— В кн.: Тюрин И. В. и др. Почвы Чувашской республики. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1935.

То же.— В кн.: Тюрин И. В. Условия почвообразования и краткое описание почв Чувашской республики. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1935.

Карта материнских почвообразующих пород Чувашской республики. Сост. на основании геол. съемки, произвед. проф. Н. А. Розановым, и работ почв. экспедиции 1928—1930 гг. почвоведами Л. Т. Земляницким, М. Г. Шендриковым и С. И. Андреевым под руков. проф. И. В. Тюрина.— В кн.: Тюрин И. В. и др. Почвы Чувашской республики. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1935.

То же.— В кн.: Тюрин И. В. Условия почвообразования и краткое описание почв Чувашской республики. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1935.

Ред.: Тюрин И. В., Андреев С. И., Земляницкий Л. Т. и Шендриков М. Г. Почвы Чувашской республики. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1935.

1936

Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. Методы определения общего органического углерода и углекислоты карбонатов.— Пробл. сов. почвоведения, 1936, сб. 2, с. 121—150. Библиогр.: 34 назв.

Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. Методы определения органического углерода в водных вытяжках из почв.— Пробл. сов. почвоведения, 1936, сб. 3, с. 151—161. Библиогр.: 5 назв. (Совместно с В. В. Пономаревой и Л. В. Новоселовой).

Органическое вещество почвы и его роль в почвообразовании и плодородии.— В кн.: Почвоведение и агрохимия. Труды Майской сессии 1935 г. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1936, с. 105—134.

1937

Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. 3. Методы определения углерода в отдельных фракциях органического вещества почв.— Пробл. сов. почвоведения, 1937, сб. 4, с. 129—177. Библиогр.: 16 назв. (Совместно с В. В. Пономаревой).

О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах.— Там же, с. 3—23,3 л. илл. Библиогр.: 28 назв.

Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии. Учение о почвенном гумусе. М.— Л., Сельхозгиз, 1937, 287 с., илл. Библиогр.: 776 назв.

Почвоведение в СССР за двадцать лет.— Природа, 1937, № 11, с. 16—23. Библиогр. в подстр. примеч.

1938

К методике определения гумуса по Кнопу. (По поводу постановления метод. комиссии Почв. ин-та им. Докучаева АН СССР). Пробл. сов. почвоведения, 1938, сб. 6, с. 66. Библиогр.: 6 назв.

Основные закономерности в распределении почв СССР.— В кн.: Растительность СССР. Т. 1. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1938, с. 107—132.

Программа курса «Почвоведение» для подготовки инженеров лесного хозяйства. Л., Науч.-метод. каб. ГУУЗа Наркомлеса СССР, 1938, 9 с. (Наркомлес СССР. Гл. упр. учебн. заведениями). Библиогр.: 9 назв.

Составитель: Растительность СССР. Т. I. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1938.

1939

Почвы лесостепи.— В кн.: Почвы СССР. Европейская часть СССР. Т. I. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1939, с. 187—223, илл. Библиогр.: 82 назв.

1940

Из результатов работ по изучению состава гумуса в почвах СССР.— Пробл. сов. почвоведения, 1940, сб. 11, с. 173—188. Библиогр.: 14 назв.

К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, 1940, т. 23, с. 23—40. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 29 назв.

Материалы по изучению природы «гуминов» чернозема.— Там же, с. 41—57. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 20 назв. (Совместно с Е. Л. Гуткиной).

Материалы по изучению гумуса лесных почв.— Труды Лесотехн. акад. им. С. М. Кирова, 1940, вып. 56, с. 3—49. Библиогр.: 34 назв. (Совместно с В. В. Пономаревой).

О составе гумуса в ископаемых почвах.— Почвоведение, 1940, № 2, с. 10—22. Резюме на нем. яз. Библиогр.: 12 назв. (Совместно с Е. И. Тюриной).

Ред.: Материалы по изучению органического вещества почв. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 23).

Предисловие.— Там же, с. 3—8. Текст на рус. и нем. яз.

1941

Опыты изучения водорастворимого гумуса подзолистой почвы.— В кн.: Рефераты работ учреждений Отд-ния биол. наук Акад. наук СССР за 1940 г. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1941, с. 303—304. (Совместно с А. И. Наткиной).

Химическая природа фульвокислот почвенного гумуса.— Там же, с. 304.

Программа курса «Почвоведение с основами геологии» для подготовки инженеров городского зеленого строительства. Л., Науч.-метод. каб. ГУУЗа НКЛеса СССР, 1941, 15 с., табл. Библиогр.: 15 назв. (Совместно с Б. Ф. Земляновым).

Программа курса «Почвоведение» для подготовки инженеров лесного хозяйства. Л., Науч.-метод каб. ГУУЗа НКЛеса СССР, 1941, 13 с. Библиогр.: 10 назв. (Наркомлес СССР. Гл. упр. учебн. заведениями).

1943

К характеристике типов гумуса лесных почв.— Почвоведение, 1943, № 1/2, с. 34—46, илл. Резюме на англ. яз.

1944

К изучению процесса подзолообразования. Опыт изучения водорастворимого гумуса подзолистой почвы.— Почвоведение, 1944, № 10, с 441—455. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 18 назв.

1946

Заслуги кафедры почвоведения Ленинградского государственного университета в развитии проблемы почвенного гумуса.— Труды Юбил. научной сессии (Ленингр. ун-т). Секция геол.-почв. наук. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1946, с. 163—172. Библиогр: 36 назв.

О количественном участии живого вещества в составе органической части почв.— Докл. АН СССР, 1946, т. 51, № 4, с. 307—308.

О количественном участии живого вещества в составе органической части почв.— Почвоведение, 1946, № 1, с. 11—30. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 27 назв.

1947

Жизнь и деятельность академика Б. Б. Полынова.— Почвоведение, 1947, № 9, с. 513—520.

1948

Арсений Арсениевич Ярилов. (1868—1948).— Почвоведение, 1948, № 5, с. 283—284, 1 л. портр. (Совместно с Л. И. Прасоловым, Б. Б. Полыновым, Д. Н. Прянишниковым и др.).

Корифей русской науки. Издание трудов П. А. Костычева. [Беседа].— Вечерний Ленинград, 8 декабря 1948 г.

Некоторые результаты работ по сравнительному изучению состава гумуса в почвах СССР. [Резюме доклада на сессии Отд-ния геол.-геогр. наук Акад. наук СССР. Март 1948 г.].— Вестник АН СССР, 1948, № 5, с. 95—96.

Программа по почвоведению с основами геологии. (Для лесхоз. фак. лесотехн. и лесхоз. высш. учебн. заведений). [Утв. 25.VIII 1947 г.]. Л., 1948, 15 с. [В конце текста авт.: чл.-корр. АН СССР проф. И. В. Тюрин]. Библиогр.: 12 назв. (М-во высш. образования СССР. Гл. упр. лесотехн. и лесхоз. вузов).

Программа по почвоведению с основами геологии. (Для фак. лесопаркового хозяйства лесотехн. и лесхоз. высш. учебн. заведений). [Утв. 25.VIII 1947 г.]. Л., 1948, 15 с. [В конце текста авт.: чл.-корр. АН СССР проф. И. В. Тюрин]. Библиогр.: 12 назв. (М-во высш. образования СССР. Гл. упр. лесотехн. и лесхоз. вузов).

Состав и свойства гумуса черноземов Стрелецкой степи.— Труды Центр. черноземного заповедника, 1948, вып. 2, с. 79—102. Библиогр.: 18 назв.

1949

Академик Василий Робертович Вильямс. [К 80-летию со дня рождения].— Лесное хозяйство, 1949, № 1, с. 81—84, портр.

Академик Василий Робертович Вильямс. [К 10-летию со дня кончины].— Почвоведение, 1949, № 11, с. 633—637.

Географические закономерности гумусообразования.— Труды Юбил. сессии, посвящ. столетию со дня рождения В. В. Докучаева. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949, с. 85—101. Библиогр.: 25 назв. (Акад. наук СССР. Почв. ин-т им. В. В. Докучаева).

Опыт классификации лесных площадей водоохранной зоны по их водоохранно-защитной роли.— В кн.: Исследования по лесному хозяйству. М.— Л., Гослесбумиздат, 1949, с. 5—56, илл. Библиогр.: 28 назв. (Всес. науч.-исслед. ин-т лесного хозяйства ВНИИЛХ. Вып. 26).

Учение В. Р. Вильямса о дерновом периоде почвообразования и его значение для почвоведения.— В кн.: Памяти академика В. Р. Вильямса.

[Сборник докладов сотрудников Почв. ин-та... на расширенном совещании Учен. совета, посвящ. 85-летию со дня рождения акад. В. Р. Вильямса]. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, с. 20—30. (Акад. наук СССР. Почв. ин-т им. В. В. Докучаева).

[Учение В. Р. Вильямса о дерновом процессе почвообразования. Резюме доклада на заседании Учен. совета Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, посвящ. 85-летию со дня рождения акад. В. Р. Вильямса].— Вестник АН СССР, 1949, № 4, с. 94.

1950

Почвенный институт Академии наук СССР им. В. В. Докучаева на путях перестройки своей работы. (Доклад на расширенном заседании Учен. совета Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР 16 сент. 1949 г.) — Почвоведение, 1950, № 1, с. 42—50.

Резолюция Всесоюзного совещания по картографии и номенклатуре почв.— Почвоведение, 1950, № 4, с. 244—245. (Совместно с О. А. Вадковской).

Резолюция Комиссии по вопросам крупномасштабного картирования.— Почвоведение, 1950, № 4, с. 247—248. (Совместно с А. А. Ерохиной).

Слово «засуха» будет забыто.— Труд, 31 декабря 1950 г. (Совместно с В. Фридландом).

Ред.: Выветривание и почвообразование. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 34). (Совместно с др.).

Ред.: Материалы по изучению водного режима почв. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 32). (Совместно с др.)

Ред.: Работы по агрохимии. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 33). (Совместно с др.)

Ред.: Соколов А. В. Агрохимия фосфора. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950.

1951

Задачи советского почвоведения.— Известия, 15 июня 1951 г.

Значение работ П. А. Костычева для почвоведения и земледелия.— В кн.: Костычев П. А. Избранные труды. [Л.], Изд-во АН СССР, 1951, с. 549—596, 1 л. портр. Библиогр. в подстр. примеч.

К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного перегноя или гумуса.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучева АН СССР, 1951, т. 38, с. 5—21. Библиогр.: 7 назв.

К характеристике состава и свойств гуминовых кислот, растворимых в разведенных щелочах непосредственно и после декальцирования.— Там же, с. 59—64. Библиогр.: 2 назв. (Совместно с О. А. Найденовой).

Некоторые результаты работ по сравнительному изучению состава гумуса в почвах СССР.— Там же, с. 22—32. Библиогр.: 16 назв.

Орошение земель Ростовской и Сталинградской областей.— Известия, 7 января 1951 г.

Памяти профессора Сергея Павловича Кравкова. (К 10-летию со дня смерти).— Ученые зап. (Ленингр. ун-т), 1951, № 140. Биол.-почв. факультет. Серия биол. наук, вып. 27, с. 3—4.

Успехи в области изучения органического вещества почв в СССР.— Там же, с. 5—17. Библиогр.: 47 назв.

Ред.: Докучаев В. В. Сочинения. Т. 6. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1951 (Совместно с др.)

От редакции.— Там же, с. 5—12.

Ред. Кононова М. М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М., Изд-во АН СССР, 1951.

Ред. Костычев П. А. Избранные труды. [Л.], Изд-во АН СССР, 1951.

Послесловие редактора.— Там же, с. 547—548.

Ред.: Работы по органическому веществу почвы. М., Изд-во АН СССР, 1951 (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 38) (Совместно с др.)

Ред.: Розанов А. Н. Сероземы Средней Азии. М., Изд-во АН СССР, 1951.

Ред.: Якубов Т. Ф. Опыт облесения и закрепления песков Северного Прикаспия. М., Изд-во АН СССР, 1951.

1952

Новые задачи советского почвоведения.— Наука и жизнь, 1952, № 12, с. 8—10, илл.

Творческое содружество. [Участие Почв. ин-та в практическом решении ряда народнохоз. проблем].— Природа, 1952, № 5, с. 73—75.

Ред.: Об улучшении сельскохозяйственного использования земель нечерноземной полосы Европейской части СССР. М., Изд-во АН СССР, 1952 (Совместно с др.).

Ред.: Роде А. А. Почвенная влага. М., Изд-во АН СССР, 1952.

Ред.: Террасовые почвы Среднего Заволжья и их агромелиоративная характеристика. М., Изд-во АН СССР, 1952. (Труды почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 37). (Совместно с др.)

1953

О состоянии и задачах советского почвоведения в свете решений XIX съезда КПСС и постановления Пленума ЦК КПСС 7.IX 1953 г. «О мерах дальнейшего развития сельского хозяйства СССР».— Почвоведение, 1963, № 9, с. 4—13. Библиогр.: 4 назв.

Пути повышения урожайности в нечерноземной полосе.— Известия, 31 июля 1953 г.

Пути повышения урожайности и дальнейшего развития сельского хозяйства в нечерноземной полосе.— Природа, 1953, № 12, с. 3—12, илл., карт.

Систематический список почв прибалтийских союзных республик — Латвийской, Литовской и Эстонской. (Для детальных почв. карт).— Почвоведение, 1953, № 3, с. 78—80. (Совместно с Б. Ф. Багинскас, К. К. Бамберг, К. К. Бривкалн, В. М. Вазалинскас, Е. Н. Ивановой, К. А. Круминьш, А. И. Лиллема, Н. А. Ногиной, Н. Н. Розовым, О. Г. Халлик, А. С. Шаровой).

Ред.: Исследование Барабинской низменности как объекта сельскохозяйственного использования. Ч. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 36). (Совместно с др.)

Ред.: Материалы по изучению почв ореховo-плодовых лесов Южной Киргизии. М., Изд-во АН СССР, 1953. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 39). (Совместно с др.)

Ред.: Материалы по изучению процессов почвенной эрозии и плодородия смытых почв. М., Изд-во АН СССР, 1953. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 40). (Совместно с др.)

Ред.: Мелиорация солонцов в СССР. М., Изд-во АН СССР, 1953. (Совместно с др.)

Ред.: Экспериментальные работы в области физики, химии и биологии

почв. М., Изд-во АН СССР, 1953. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 41).

Ред.: Докучаев В. В. Сочинения. Т. 7. М., Изд-во СССР, 1953. (Совместно с др.)

1954

Важнейшие задачи советских почвоведов.— Вестник АН СССР, 1954, № 4, с. 3—10.

Задачи почвоведов в связи с выделением целинных и залежных земель для сельскохозяйственного освоения. (Доклад на Совещ. почвоведов, посвящ. вопросам повышения плодородия почв и освоения целинных земель. Апр. 1954 г.).— Почвоведение, 1954, № 6, с. 4—8.

Некоторые вопросы освоения целинных и залежных земель.— Известия, 25 марта 1954 г.

Об организации «Службы почвоведения, удобрений и охраны почв в СССР».— Почвоведение, 1954, № 3, с. 51—54.

[Ответное слово и заключительное слово на Совещ. почвоведов, посвящ. вопросам повышения плодородия почв и освоения целинных земель. Апр. 1954 г.].— Почвоведение, 1954, № 8, с. 31, 50—51.

Плодотворі ев'язки грунтознавців.— Наука и життя, 1954, № 5, с. 15—16.

Повышение плодородия и культурного состояния почв СССР — важнейшая проблема почвоведения и земледелия.— Почвоведение, 1954, № 3, с. 1—16.

Пути повышения плодородия почв.— Природа, 1954, № 9, с. 15—23. Despre situaţia şi sarcinile pedologiei sovietice in lumina hatărîrilor congresului al XIX — Lea al. P. C. U. S. si hotărîrii Plenarei C. C. al P. C. U. S. din 7.IX 1953. «Cu privire la măsurile pentru deźvoltarea continuă ă agriculturii U. R. S S. De I. V. Tiurin.— An. Romîno. Sovietice. Seria agricultura, 1954, N 2 (18), p. 39—50. Библиогр.: 4 назв. 1955.

1955

К организации почвенной службы в СССР.— Сельское хозяйство, 11 июня 1955 г.

Почва.— БСЭ, 2-е изд., 1955, т. 34, стлб. 303—311, 2 л. илл. Библиогр.: стлб. 311. (Совместно с А. А. Роде).

Почвоведение.— БСЭ, 2-е изд., 1955, т. 34, стлб. 315—317 Библиогр.: стлб. 317.

Рец.: Роде А. А. Почвоведение. М.— Л., Гослесбумиздат, 1955. (Совместно с др.)

1956

Докучаевский период в истории почвоведения в России. [Резюме доклада на Учен. совете Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, посвящ. 110-летию со дня рождения В. В. Докучаева].— Вестн. АН СССР, 1956, № 5, с. 104—105.

[О задачах научных исследований по проблемам дальнейшего развития хлопководства в соответствии с постановлением Совета Министров СССР и Центрального Комитета Коммунистической партии] — В кн.: Объединенная научная сессия Акад. наук Узб. ССР и СоюзНИХИ по вопросам развития хлопководства (1954 г.). Стеногр. отчет. Ташкент, Изд-во АН Узб. ССР, 1956, с. 322—327.

Объединить усилия почвоведов. [Из выступления на Всес. совещ. работников с.-х. науки].— Наука и передовой опыт в сельском хозяйстве, 1956, № 8, с. 6—7.

[Отчетный доклад о научно-исследовательской деятельности учреждений Отделения биологических наук АН СССР за 1951—1953 годы].— Вестник АН СССР, 1956, № 4, с. 103—106.

Плодородие почв и проблема азота в почвоведении и земледелии.— В кн.: Доклады VI Междунар. конгрессу почвоведов. 4-я комиссия. Плодородие почв. М., 1956, с. 5—24. Текст на рус. и англ. яз. Библиогр.: 12 назв.

Почвообразовательный процесс, плодородие почв и проблема азота в почвоведении и земледелии. (Доложено на Всес. совещ. почвоведов в Москве 28. I — 4. II 1956 г.).— Почвоведение, 1956, № 3, с. 1—17. Библиогр.: 22 назв.

Soil fertility and the problem of nitrogen in pedology and agriculture.— В кн · Rapports VI Congr. Internat sci. sol Paris, 1956, v. D. Paris, 1956, p. 187.

Ред.: Качинский Н. А. Почва, ее свойства и жизнь. М., Изд-во АН СССР, 1956.

Ред.: Освоение целинных и залежных земель в 1954 году. Материалы совещания при Академии наук СССР... М., Изд-во АН СССР, 1956. (Совместно с др.)

Ред.: Полынов Б. Б. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1956. (Совместно с др.)

Ред.: Полынов Б. Б., Крупеников И. А. и Крупеников Л. А. Василий Васильевич Докучаев. Очерк жизни и творчества. М., Изд-во АН СССР, 1956. Послесловие.— Там же, с. 274—277.

Ред.: Рубилин Е. В. Почвы предгорий и предгорных равнин Северной Осетии. (Происхождение, свойства и хозяйственное использование). М., Изд-во АН СССР, 1956.

Ред.: Такыры Западной Туркмении и пути их сельскохозяйственного освоения. М., Изд-во АН СССР, 1956. (Совместно с др.)

Ред.: Углубление пахотного слоя подзолистых почв как средство повышения их плодородия. М., Изд-во АН СССР, 1956. (Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева. Т. 49).

1957

Два съезда почвоведов. [VI Междунар. почв. конгресс (Париж. Авг.— сент. 1956 г.) и годичное собрание Британского общества почвоведов (Рэдинг. Сент. 1956 г.)].— Вестник АН СССР, 1957, № 1, с 68—71.

Задачи науки в борьбе с эрозией почв.— В кн.: Эрозия почв и борьба с нею. (Материалы Всес. совещ. по борьбе с эрозией почв, сост. 12—16 дек. 1955 г.). М., Сельхозгиз, 1957, с. 7—10.

Знания о почвах — ключ к высокому их плодородию.— Сельское хозяйство, 15 декабря 1957 г.

Значение работ Константина Каэтановича Гедройца для развития советского почвоведения.— Почвоведение, 1957, № 9, с. 1—5.

Из результатов работ бригады АН СССР по изучению системы обработки почв по способу Т. С. Мальцева на Шадринской опытной станции.— Почвоведение, 1957, № 8, с. 1—11, илл.

Методические рекомендации по выделению земель под культуру чая в Азербайджанской ССР.— В кн.: Развитие культуры чая в Азербайджане в сочетании с другими отраслями сельского хозяйства. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 398—401. (Совместно с И. Д. Мустафаевым, А. С. Эмир-Шахом, Р. В. Ковалевым и др.)

Некоторые итоги изучения метода обработки почвы по Т. С. Мальцеву. [Резюме доклада на Бюро Отд-ния биол. наук АН СССР 19 марта 1957 г.].— Вестник АН СССР, 1957, № 6, с. 98—100.

Объединить усилия ученых в борьбе за немедленное запрещение ядерного оружия.— Правда, 13 августа 1957 г.

Памяти Леонида Ивановича Прасолова.— В кн.: Вопросы генезиса и географии почв. [Сборник статей]. Памяти акад. Л. И. Прасолова. 1875—1954. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 7—11.

Плодородие почв и проблема азота в почвоведении и земледелии. М., 1957, 21 с. (М-во сельского хоз-ва СССР. Совещ. по вопросам наиболее эффективных способов использования минер.-органич. и бактер. удобрений. Май 1957 г.). Библиогр.: 21 назв.

Развитие почвоведения в СССР за 40 лет.— Почвоведение, 1957, № 11, с. 1—13.

The Mal'tsev system of cultivation. (Transl. from Pochvovedenie N 8, 1957, p. 1—11).— Soils and Fertilizers, 1957, v. 20, N 6, p. 305—309.

Ред.: Развитие культуры чая в Азербайджане в сочетании с другими отраслями сельского хозяйства. М., Изд-во АН СССР, 1957. (Совместно с др.)

1958

Актуальные задачи советских почвоведов.— Вестник АН СССР, 1958, № 8, с. 78—83.

В борьбе за высокое плодородие. Актуальные задачи советских почвоведов.— Природа, 1958, № 10, с. 22—30.

Два — три ученых там, где сегодня работает один! — В кн.: Наука и молодежь. [Сборник статей]. К сорокалетию Ленинского Комсомола. 1918—1958. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 199—201.

Достижения советского почвоведения. М., «Знание», 1958, 32 с. (Всес. о-во по распространению полит. и науч. знаний. Серия 5, № 13).

Очередные и актуальные задачи советских почвоведов. [Доклад на I Всес. съезде почвоведов СССР, 12—18 мая 1958 г.].— Почвоведение, 1958, № 8, с. 1—10.

Очередные и актуальные задачи советских почвоведов.— В кн.: «Стенограмма Первого делегатского съезда почвоведов СССР». М., 1958, пленарное заседание 12 мая 1958 г., с. 23—53. [Написано на маш.]

Плодородие почв и проблема азота в почвоведении и земледелии. На кит. яз — В кн.: [Доклады VI Междунар. конгрессу почвоведов. Пер. с рус. на кит. яз. Пекин, Изд-во АН КНР], 1958, с. 245—257.

Сохранить и умножить плодородие наших почв.— Известия, 7 мая 1958 г.

Типы почв и эффективность удобрений.— Известия АН СССР, серия биол., 1958, № 6, с. 651—660.— Резюме на англ. яз. Библиогр.: 18 назв. (Совместно с Л. В. Соколовым).

Rezultatele lucrărilor brigăzii Academiei de stiinte a U. R. S. S. in studierea sistemului de lucrare a solului după metoda T. S. Maltev la statiunea experimentală din Sadrinsk. I. V. Tjurin.— An Romîno — Sovietice. Seria agricultură-zootechnie, 1958, 2(42), с. 31—43.

Ред.: Качинский Н. А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Руковод.: О небходимости количественного учета качества сельскохозяйственных угодий. Докладная записка комиссии Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР, поданная в 1955 г. в М-во сельского хоз-ва СССР. Работа выполнена под общ. руков. акад. И. В. Тюрина сотрудниками Почв. ин-та, при участии сотрудников Совета по изучению производит. сил, Ин-тов географии и леса АН СССР, геогр. факультета МГУ].— Вопросы географии, 1958, сб. 43, с. 10—58, табл.

Ред.: Плодородие дерново-подзолистых почв. [Сборник статей]. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Ред.: Соколов А. В. Очерки из истории агрономической химии в СССР. М., Изд-во АН СССР, 1958. (Совместно с др.)

1959

Алексей Никанорович Соколовский. 1884—1959. [Некролог].— Почвоведение, 1959, № 10, с. 124—125. (Совместно с А. В. Соколовым, В. П. Бушинским, С. С. Соболевым и др.).

Важное условие устойчивых урожаев.— Правда, 22 декабря 1959 г. (Совместно с Н. Сус, С. Соболевым и Г. Железновым).

К вопросу об изучении динамики содержания и состава органического вещества почвы. [Резюме доклада на Объединенной сессии АН Азерб. ССР и Отд-ния биол. наук АН СССР. Баку. Окт. 1958 г.].— Ботан. журнал, 1959, т. 44, № 5, с. 740.

Конференция Международного общества почвоведов. [Гамбург. Авг. 1958 г.].— Вестник АН СССР, 1959, № 2, с. 74—75.

Органическое вещество и азот в почвах [Болгарии].— В кн.: Почвы Болгарии. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 263—274, илл. (Совместно с И. Н. Антиповым-Каратаевым).

Почвенно-географические и экспериментальные работы Почвенного института АН СССР, их научное и практическое значение. [Из доклада на общ. собрании Отд-ния биол. наук АН СССР 25 марта 1959 г.].— Известия АН СССР, серия биол., 1959, № 4, с. 599—611. Резюме на англ. яз.

Почвенно-географические и экспериментальные работы Почвенного института им. В. В. Докучаева Академии наук СССР, их научное и практическое значение. [Резюме доклада на общегодичном собрании Отд-ния биол. наук АН СССР 25 марта 1959 г.].— Вестник АН СССР, 1959, № 5, с. 71—72.

Почвоведение. МСЭ, 3-е изд., т. 7, 1959, стлб. 482—483.

[Otázka] prohlubování orničního profilu těžších půd podzolového typu, různými metodami.— Věstn. Českosl. Akad. zemed. věd., 1959, roč. VI, číslo 12, s. 632.

Problemele de perspectiva şi problemele actuale ale pedologiei sovietice. I. V. Tiurin.— An. Romino — Sovietice. Seria Agricultura-zootechnie, 1959, an. 13, NI(47), c. 5—16.

Ред.: Агрохимические работы в Калининградской области. [Сборник статей]. М., Изд-во АН СССР, 1959. (Совместно с др.)

Ред.: Ливеровский Ю. А. Почвы равнин Камчатского полуострова. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Ред.: Почвенная съемка. Руководство по полевым исследованиям и картированию почв. М., Изд-во АН СССР, 1959. (Совместно с др.)

Ред.: Почвенно-географические исследования и использование аэрофотосъемки в картировании почв. [Сборник статей]. М., Изд-во АН СССР, 1959. (Совместно с др.)

Ред.: Почвы Болгарии. М., Изд-во АН СССР, 1959. (Совместно с др.)

Ред.: Качинский Н. А. Топырақ, онын касиеттерІ мен емІрІ. Алматы, Казак мемлекет баспасы, 1959.

1960

Дмитрий Гермогенович Виленский. 1. VII, 1892 г.— 13. II 1960 г. [Некролог].— Земледелие, 1960, № 4, с. 95. (Совместно с И. Г. Петровским, Д. Д. Брежневым, А. С. Яблоковым и др.)

Дороже золота. [К вопросу о мерах к дальнейшему развитию земледелия].— Советская Россия, 24 ноября 1960 г. (Совместно с Соболевым С. С.)

К столетию со дня рождения Николая Михайловича Сибирцева. [Вступ. слово на торжеств. заседании Всес. о-ва почвоведов и Учен. совета Почв. ин-та им. В. В. Докучаева АН СССР].— Почвоведение, 1960, № 7, с. 1—2, портр.

Основные итоги и дальнейшие перспективы работ Почвенного института им. В. В. Докучаева Академии наук СССР.— Почвоведение, 1960, № 5, с. 115—121.

Улучшение свойств и условий плодородия суглинистых дерново-подзолистых почв посредством мелиоративной вспашки.— В кн.: Probleme actuale de biologie si stiinte agricole. Bucuresti, 1960, с. 729—735. Резюме на рум. яз. (Совместно с В. К. Михновским.)

Die wichtigsten Untersuchungsergebnisse der Prüfung verschiedener Methoden zur Vertiefung der Ackerkrume lehmiger podsolierter Böden.— В кн.: Probleme der Bodenbearbeitung. —Berlin, 1960, S. 39—49 с илл. Резюме на рус. и англ. яз. Перед загл. авт. I. W. Tiurin und W. K. Michnowskij (Dtsch. Akad. Landwirtschaftswiss. Berlin. Tagungsber. N 28).

То же. Отт.

Ред.: Доклады советских почвоведов к VII Международному конгрессу в США. М., Изд-во АН СССР, 1960. (Совместно с др.)

Ред.: Почвите в България. София. Държавно изд-во за селскостопанска лит-ра, 1960. (Совместно с др.).

Ред.: Соболев С. С. Развитие эрозионных процессов на территории Европейской части СССР и борьба с ними. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Ред.: Толковый словарь по почвоведению. [Вып. 1]. (Физика, мелиорация и минералогия почв). М., Изд-во АН СССР, 1960. (Совместно с др.)

1961

Влияние зеленого удобрения на содержание гумуса и азота в дерново-подзолистой почве.— Известия АН СССР. серия биол., 1961, № 3, с. 337—351. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 32 назв. (Совместно с В. К. Михновским).

Роль почвоведения в развитии сельского хозяйства СССР. [Доклад на VII Междунар. конгрессе почвоведов в США, 1960].— Почвоведение, 1961, № 1, с. 3—11.

VII Международный конгресс почвоведов. [Мадисон (США), 15—24 авг. 1960 г.].— Вестник АН СССР, 1961, № 2, с. 95—96. (Совместно с И. Н. Антиповым-Каратаевым).

International soil map of Eastern part of Europe. Compiled by I. V. Tiurin, N. N. Rozov and E. N. Rudneva.— В кн.: Trans 7-th Internat. Congr. Soil Sci.; Madison, Wisc., U. S. A., 1960, Vol. 4; Amsterdam (— Groningen), 1961, p. 36—43.

The contribution of pedology to the development of agriculture in the USSR. By I. V. Tiurin.— В кн.: Trans. VII Internat. Congr. Soil Sci. Madison, Wisc., U. S. A., 1960. Vol. I. Amsterdam (— Groningen), 1961, p. 14—22.

Ред.: Докучаев В. В. Сочинения. Т. 8. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Ред.: Докучаев В. В. Сочинения. Т. 9. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Ред.: Почвы Калининградской области. М., Изд-во АН СССР, 1961

Ред.: Толковый словарь по почвоведению. [Вып. 2]. (Химия, микробиология, зоология и плодородие почв). М., Изд-во АН СССР, 1961.

Ред.: Ярков С. П. Почвы лесолуговой зоны СССР. М., Изд-во АН СССР, 1961.

От редактора.— Там же, с. 3—4.

1962

Биология гумуса и вопросы плодородия почв. М., 1962, 21 с. Текст на рус. и англ. яз. Библиогр.: 25 назв. (Совместно с М. М. Кононовой). (Акад. наук СССР. Всес. о-во почвоведов. Доклады к Междунар. конференции по почвоведению. Новая Зеландия, 1962 г.).

Из результатов работ по изучению азотного баланса в дерново-подзолистых почвах при их сельскохозяйственном использовании.— Почвоведение, 1962, № 8, с. 1—10. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 9 назв. (Совместно с В. К. Михновским и А. К. Ярцевой).

Почвоведение.— В кн.: История естествознания в России. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, с. 216—238, портр. Библиогр. в подстр. примеч. (Совместно с Ю. А. Литверовским).

Ред.: Высоцкий Г. Н. Избранные сочинения, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1962. (Совместно с др.).

Ред.: Отчет о работе VII Международного конгресса почвоведов. М., 1961 [на обл. 1962]. (Совместно с др.). Акад. наук. СССР. Всес. ин-т науч. и техн. информации). [Отпечатано множит. аппаратом].

Ред.: Проблемы почвоведения. [Сборник статей]. М., Изд-во АН СССР, 1962. (Совместно с др.)

1963

Биология гумуса и вопросы плодородия почвы.— Почвоведение, 1963, № 3, с. 1—13, илл., табл. Резюме на англ. яз. Библиогр.: 25 назв. (Совместно с М. М. Кононовой).

Biologia humusului si problemele fertilităţii solului. I. V. Tiurin, M. M. Kononova.— Analele Romîno — Sovetice. Agricultură — zootechnie, 1963, N 5, p. 5—18. Библиогр.: 25 назв.

Ред.: Водный режим почв полупустыни. (По материалам Джаныбекского стационара). М., Изд-во АН СССР, 1963.

ЛИТЕРАТУРА
О ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АКАДЕМИКА ИВАНА ВЛАДИМИРОВИЧА ТЮРИНА

[Избрание делегатом на 1-й Международный конгресс почвоведов в Вашингтоне].— Бюлл. почвоведа, 1927, № 1—2, с. 46, 63; № 3—4, с. 95.

Шапиро Ц. Я. Доктор почвоведения Иван Владимирович Тюрин. Указатель трудов. М., 1939, 11 с. (Акад. наук СССР. Фундамент. б-ка по обществ. наукам. Сектор сети спец. б-к. Списки трудов науч. работников СССР. Серия почв. наук. Вып. 2).

Роде А. А. Жизнь и деятельность профессора Ивана Владимировича Тюрина.— Почвоведение, 1944, № 10, с. 501—503, 1 л. портр.

[Награждение орденом Трудового Красного Знамени за выдающиеся заслуги в развитии науки и техники в связи с 220-летием Академии наук СССР].— Ведомости Верховного Совета СССР, 1945, 11. VIII, № 46.

Екимов А. Выдающиеся ученые. Новые члены-корреспонденты Академии наук СССР.— Вечерний Ленинград, 11 декабря 1946 г.

Завалишин А. Член-корреспондент Академии наук И. В. Тюрин.— Вестник Ленингр. ун-та, 1946, № 4—5, с. 224—225, портр.

Калмыкова К. Год ученого.— Вечерний Ленинград, 6 ноября, 1948 г.

К шестидесятилетию жизни и тридцатитрехлетию научной и педагогической деятельности И. В. Тюрина.— Почвоведение, 1952, № 11, с. 969—972, портр.

[Награждение орденом Ленина].— Вестник АН СССР, 1953, № 10, с. 57.

[Избрание академиком 23 октября 1953 г.].— Вестник АН СССР, 1953, № 11, с. 13.

[Избрание И. В. Тюрина в состав Бюро отделения биологических наук Академии наук СССР].— Вестник АН СССР, 1953, № 5, с. 77.

Академики, избранные Общим собранием Академии наук СССР 23-го октября 1953 года. [Краткие биографии]. Тюрин Иван Владимирович....— Вестник АН СССР, 1954, № 1, с. 46, портр.

Тюрин Иван Владимирович...— Энциклоп. словарь, т. 3, 1955, с. 453—454, портр.

Тюрин Иван Владимирович...— БСЭ, 2-е изд., т. 43, 1956, с. 546, портр.

[Научная деятельность академика И. В. Тюрина за 1957 г.].— В статье: Разоренова Н. А. О деятельности Всесоюзного общества почвоведов СССР за 1957 год.— Почвоведение, 1958, № 4, с. 120—121.

[Научная деятельность академика И. В. Тюрина за 1958 год].— В статье: Разоренова Н. А. О деятельности Всесоюзного общества почвоведов за 1958 год.— Почвоведение, 1959, № 4, с. 115—118.

Тюрин Иван Владимирович.— Биографический словарь деятелей естествознания и техники, т. 2, 1959, с. 286—287.

Академику Ивану Владимировичу Тюрину... [Письмо... в связи с присуждением Золотой медали им. В. В. Докучаева].— Почвоведение, 1960, № 6, с. 109. [Подписи: Почв. институт им. В. В. Докучаева, Всесоюзное общество почвоведов, редакция журнала «Почвоведение»].

[Избрание академика Ивана Владимировича Тюрина в состав Польской Академии наук. Вручение диплома. Окт. 1959 г.] — Вестник АН СССР, 1960, № 1, с. 67.

[Научная деятельность академика И. В. Тюрина за 1959 год]. В ст.: Разоренова Н. А. Отчет о деятельности Всесоюзного общества почвоведов за 1959 год.— Почвоведение, 1960, № 4, с. 125—127.

[Присуждение золотой медали им. В. В. Докучаева академику И. В. Тюрину за совокупность работ в области почвоведения] — Вестник АН СССР, 1960, № 6, с. 126.

Тюрин Иван Владимирович...— МСЭ, 3-е изд., т. 9, 1960, стлб. 629, портр.

[Научная деятельность академика И. В. Тюрина за 1960 год]. В ст.: Разоренова Н. А. Отчет о деятельности Всесоюзного общества почвоведов за 1960 г.— Почвоведение, 1961, № 3, с. 117—120.

Академик Иван Владимирович Тюрин. 1892—1962. [Некролог].— Почвоведение, 1962, № 9, с. 1—3, 1 л. порт. [Подписи: Президиум АН СССР, Отделение биол. наук АН СССР, Отделение химических наук АН СССР, М-во сельского хозяйства СССР, Почвенный институт им. В. В. Докучаева, Всесоюзное общество почвоведов, редакция журнала «Почвоведение»].

Земляницкий Л. Т. Воспоминания об Иване Владимировиче Тюрине.— Почвоведение, 1962, № 12, с. 96—97.

Кононова М. М. Иван Владимирович Тюрин. 1892—1962. [Некролог].— Изв. АН СССР, серия биол., 1962, № 6, с. 932—934.

Кононова М. М. Исследования академика И. В. Тюрина в области изучения органического вещества почвы. (В связи с 70-летием со дня рождения И. В. Тюрина).— Почвоведение, 1962, № 12, с. 1—7. Список основных работ И. В. Тюрина в области изучения органического вещества: 24 назв.

[Соболезнования по поводу смерти И. В. Тюрина, полученные Почвенным институтом им. В. В. Докучаева и журналом «Почвоведение»].— Почвоведение, 1962, № 12, с. 98—99.

И. В. Тюрин 1892—1962. [Некролог].— Вестник АН СССР, 1962, № 9, с. 120. [Подписи: Президиум АН СССР, Отделение биол. наук АН СССР, Отделение хим. наук АН СССР, М-во сельского хозяйства СССР, Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева, Всесоюзное общество почвоведов, редакция журнала «Почвоведение»].

Spirhanzl J.— Ivan Vladimirovič Tjurin.— Vzor pokrokového půdoznalce.— Za Socialistické Zemědělstvi, 1953, roč. 3, č. 3, s. 323—327 s portr.

Academician Ivan Vladimirovich Tiurin. (1892—1962);— Bull. Internat. Soc. Soil Sci., 1962, N 21, p. 28—29 with portr. Подпись: USSR Soil Science Society.

Kawaguchi, Keizaburo and Kyuma, Kazutake.— Quantitative investigation of the soil humus composition.— Application of I. V. Tyurin's method.— J. Sci. Soil and Manure, 1959, v. 29, N 12, p. 527—530; Paris: Soil scientist Meet.-News, 1956, v. 22, p. 14, portr.

Bear F. R. Ivan Vladimirovich Tiurin. (1892—1962).— Soil Sci., 1963, v. 95, N 5, p. 293.

Buchhols E.— Ivan Vladimirowitsch Tiyrin.— Forstarchiv, 1963, Jg. 34, H. 2, s. 38;

СОДЕРЖАНИЕ

Иван Владимирович Тюрин (1892—1962) 3
Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии . 11
О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах 190
К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса 209
О составе гумуса в ископаемых почвах 227
К изучению процесса подзолообразования 238
О количественном участии живого вещества в составе органической части почв 252
Географические закономерности гумусообразования 254
К методике анализа для сравнительного изучения состава почвенного перегноя, или гумуса 269
Плодородие почв и проблема азота в почвоведении и земледелии 285
Роль почвоведения в развитии сельского хозяйства СССР 294
Библиография трудов академика И. В. Тюрина 303

Иван Владимирович Тюрин

Органическое вещество почвы и его роль в плодородии

Утверждено к печати
Почвенным институтом им. В. В. Докучаева
Академии наук СССР

Редактор издательства *А. Н Павлов*
Художник *В. Корольков*
Технический редактор *А. П. Ефимова*

Темплан 1964 г. № 1084.
Сдано в набор 13/XI 1964 г. Т00362 Подписано к печати 2/III 1965 г. Формат 70×108¹/₁₆
Печ. л. 20 + 1 вкл. (0,125 печ. л.) Усл. л 27,4 Уч.-изд л 28,2 Тираж 2200 экз.
Изд. № 3529/04. Тип. зак. № 1470

Цена 2 р. 13 к.

Издательство «*Наука*». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	*Должно быть*
24	3 сн	центоз	пентоз
127	19 сн.	смещения раствора N—	смещение раствора Na—
154	23 св.	Тзером	Тзером
179	20 св	SO_3	CO_2
187	21 сн.	Phelips	Phillips
194	Табл. 3, гр. 3, 4 сн.	1—07	1,07
198	26 сн.	Hantschia	Hautzschia
264	Табл. 5, гр. 4, головка	R_2O_2	R_2O_3
274	22 сн.	NaOH	Na_2SO_4
291	20 сн	применение	применения
311	24 сн.	1963	1953

И В Тюрин. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии