ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева

Всероссийская научно-практическая конференция
«Диатомит – 21 век.
Новые возможности и перспективы»
18.10.2024 г.



Положение кремния и его соединений в биосфере и почвах. Особенности распределения кремниевых компонентов в почвах подзолистого педогенеза

Козлов Андрей Владимирович,
докт. биол. наук, доцент,
заведующий кафедрой
микробиологии и иммунологии

Москва, 2024 г.

Актуальность исследований роли Si

Фундаментальное почвоведение:

Процессы и механизмы превращения кремниевых веществ
в почвах → кремниевые кислоты (мономеры и полимеры)
→ коллоидные системы Si-соединений
→ кислоторастворимые соединения кремния
→ аморфные структуры кремнезема
→ Si-органические соединения
→ их внутрипочвенное функционирование и общая роль →
взаимодействие почвы с объектами окружающей среды

Агроэкология:

Современное состояние почвенного покрова агроэкосистем →
→ утрата факторов плодородия и экологической устойчивости:
(биофильные элементы (N, P, K) и кремний (Si),
соединения Ca^{2+} и Mg^{2+}, активность микробиоты,
гумусовые вещества, оструктуренность $A_{ПАХ.}$ и т.д. →
→ применение кремнистых пород в качестве мелиорантов
комплексного действия.

Степень изученности вопросов о Si в почвоведении

Исследования ученых XX века – *Гольдшмидт, 1933; Гедройц, 1935; Полынов, 1956; Ферсман, 1959; Пономарева, 1964; Аристовская, 1965, 1980; Роде, 1972; Воронков, 1978; Айлер, 1982; Кауричев, 1982; Базилевич, 1986; Ковда, 1985; Перельман, 1989; Аммосова, 1990; Орлов, 1992*; *Боброва, 1995 и другие:*

- положение кремния в геохимии и биогеохимии Земли;
- основы превращения Si-соединений при протекании ЭПП и ЭПБП.

Исследования современных ученых – *Колесников, 2001; Матыченков, 2001, 2013, 2014, 2016, 2019; Убугунов, 2002; Лобода, 2003, 2014; Шеуджен, 2003; Шмакова, 2003; Ермолаев, 2004; Коробейникова, 2005; Капранов, 2006, 2008, 2009; Камский, 2007; Пашкевич, 2008; Неймарк, 2009; Зейрук, 2010; Толпешта, 2010, 2018, 2019; Бочарникова, 2011, 2014, 2016; Казаков, 2011, 2013; Куликова, 2013, 2015, 2017, 2020; Пахненко, 2013; Сластя, 2013, 2018; Чижикова, 2013, 2014, 2016, 2018; Агафонов, 2014; Самсонова, 2014, 2016, 2019; Соколова, 2014, 2017, 2018; Зейслер, 2016; Матюшкина, 2017; Константинов, 2019 и другие:*

- трансформация Si-соединений и минералов в почвах;
- почвообразование на биогенных Si-содержащих породах;
- Si-соединения в естественных и агроэкосистемах «почва – растение»;
- агрономическая эффективность применения кремнистых пород в качестве мелиорантов, удобрений, детоксикантов.

Функциональность данного элемента считается и остается одним из самых сложных, а потому – малоизученных вопросов почвоведения, биогеохимии и экологии:

- Геохимическое положение: Si – избыточный и условно невыводимый литосферный элемент с циклически возобновляемым базисом во всех оболочках планеты кроме атмосферы. Переходные планетарные слои – гидро- и педосфера. Имеет высокую степень механической и среднюю – физико-химической миграционной способности в зависимости от геосферы **(Ферсман А.Е., 1959)**
- Степень подвижности: Si в виде силикатов в группе подвижных элементов наряду с P и Mn с коэффициентом подвижности 0,20, а Si в виде оксидов (например, кварц) – к практически неподвижным элементам **(Полынов Б.Б.,1956)**

  ВАЖНО: мобильность кремния обусловлена особенностями строения его соединений: ионная, макромолекулярная и коллоидная формы, а также тонкие суспензии аморфного (неокристаллизованного) состояния
- Миграционная способность: Si вместе с Ca, Mg, K, P, Na, Cl и Fe отнесен к литофильным макроэлементам преимущественно водного типа миграции в ландшафтах, которая достигает по элементу 0,2-0,5% от всех водных элементов-мигрантов (1,2%) **(Гольдшмидт В.М., 1938)**
- Биогеохимическое положение: Si – биофильный элемент с типом поглощения в виде биологического захвата и с коэффициентом биопоглощения от 0,001 до 0,1 в зависимости от организма.

  ВАЖНО: степень биологической аккумуляции кремния биомассой растений ЕСТЕСТВЕННЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ приравнена к таким элементам как P, Mg, S, K и др. **(Перельман А.И., 1989; Родин Л.Е., Базилевич Н.И., 1965, 1971)**
- Бионакопление: Si был отнесен к 14 базовым элементам, накапливающимся во всех без исключения организмах – C, H, O, N, P, K, S, Ca, **Si,** Mg, Na, Al, Cl, и Fe **(Академик Вернадский В.И., 1967)**

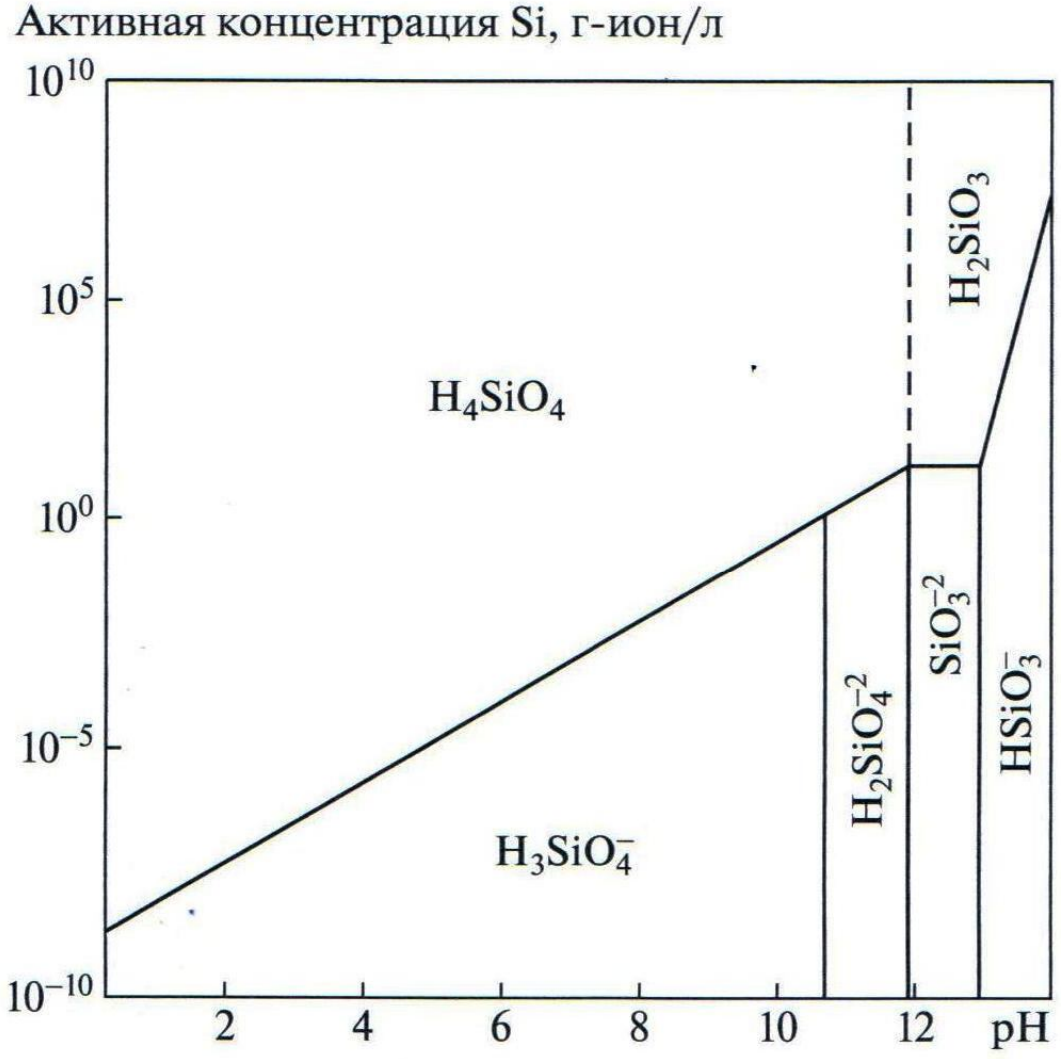


Рис. 1. Типы кремниевых кислот в растворах [42].

Нераскрытые вопросы о роли Si в почвах:

1. Функционирование активных Si-веществ в почвах:
   - *кремниевые кислоты*
   - *мицеллярные формы*
   - *аморфные структуры кремния*

2. Трансформация аморфных и окристаллизованных кремнистых пород в почве на микроуровне ее организации:
   - *тонкодисперсная часть (ППК)*
   - *жидкая фаза (почвенный раствор)*
   - *органическая часть (гумусовые структуры в ППК)*
   - *живая фаза (бактериальная микробиота и ферментная система)*

Цель и задачи исследований

Цель: изучение особенностей распределения различных соединений кремния в профиле дерново-подзолистых почв

Задачи:

1. выявить уровень содержания и особенности распределения соединений кремния и сопутствующих веществ в химическом составе профилей дерново-подзолистых легкосуглинистых почв (на примере Нижегородской области) с различным проявлением подзолообразовательных процессов;
2. определить взаимосвязь подвижных и инертных соединений кремния в профиле почв в зависимости между собой и от проявления элементарных почвообразовательных процессов;
3. разработать методики расчета показателей, характеризующих направление и интенсивность процессов превращения соединений кремния в почвах

Исследование почвенного покрова проводили на почвах, сформированных в условиях представительных экосистем естественных фитоценозов в генетическом зональном ряду: дерново-подзолистые почвы (сверх глубоко-, глубоко-, неглубоко- и мелко-подзолистые) → типичные серые лесные почвы → оподзоленные черноземы.

В рамках исследования было вскрыто, идентифицировано и изучено более 25 почвенных профилей в всем почвенно-геологическом разрезе Нижегородской области, из которых были представлены 6 профилей с наиболее ярким проявлением изучаемых признаков почвообразования

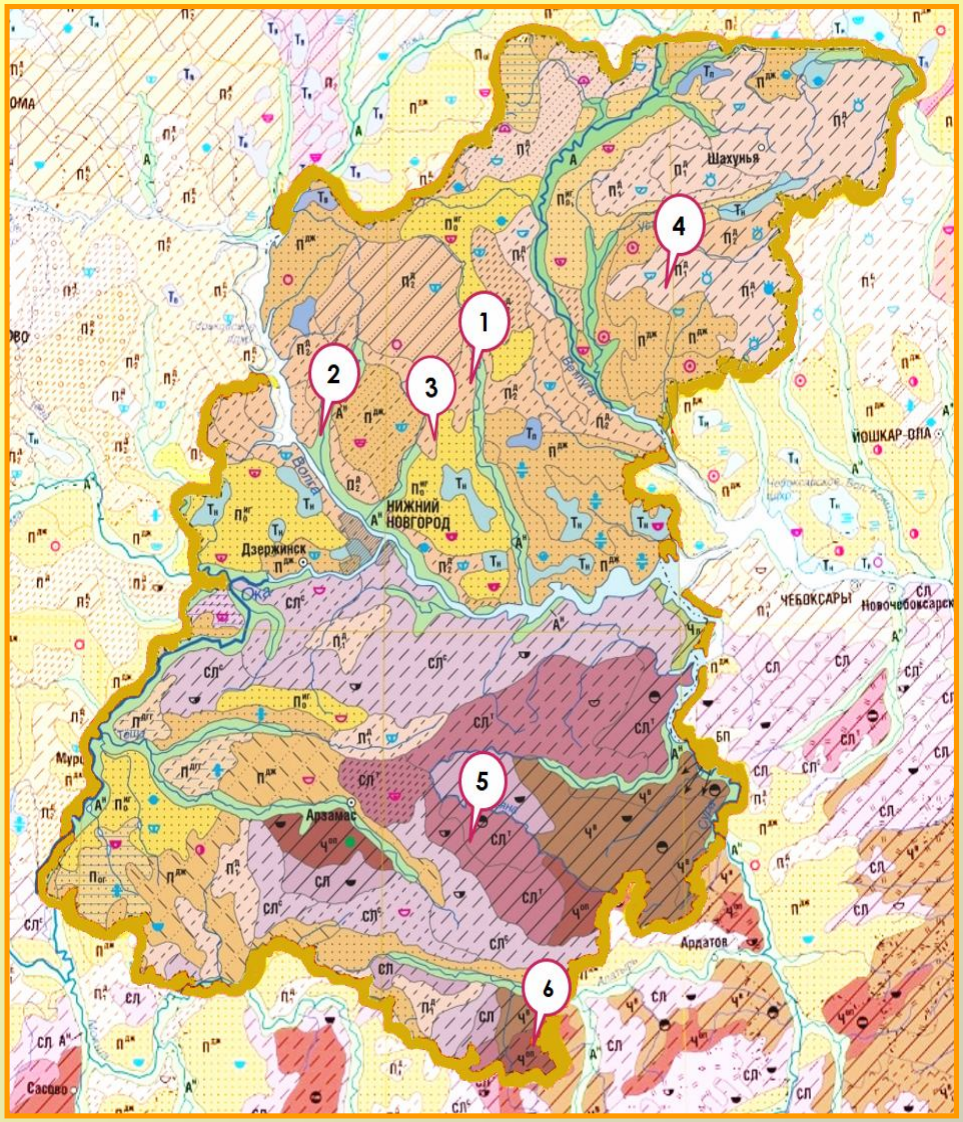


Рис. 1. Расположение разрезов профилей почв на территории Нижегородской области (фрагмент карты использован из – Национальный атлас…, 2011)

Наименование почвы, шифр
1. Дерново-подзолистая глубоко-дерновая **сверх глубоко-подзолистая** легко-суглинистая почва, сформированная на покровном суглинке **($П4^{Д3\text{-}III\text{-}П}$)**
2. Дерново-подзолистая средне-дерновая **глубоко-подзолистая** легкосуглинистая почва, сформированная на покровном суглинке **($П4^{Д2\text{-}III\text{-}П}$)**
3. Дерново-подзолистая слабо-дерновая **неглубоко-подзолистая** легкосуглинистая почва, сформированная на покровном суглинке **($П3^{Д1\text{-}III\text{-}П}$)**
4. Дерново-подзолистая слабо-дерновая **мелко-подзолистая** слабо-глееватая легкосуглинистая почва, сформированная на покровном суглинке **($П2^{Д1\text{-}III\text{-}П}$)**
5. Типичная серая лесная **слабо-подзолистая** несмытая среднесуглинистая почва, сформированная на покровном суглинке **($СЛ^{Т\text{-}ОП1\text{-}II\text{-}IV\text{-}П}$)**
6. Чернозем **оподзоленный** среднемощный среднегумусный тяжелосуглинистый, сформированный на лессовидном суглинке **($Ч2^{ОП\text{-}V\text{-}Л}$)**

1. Сравнительно-географическое изучение дерново-подзолистых почв Нижегородской области (2018-2020 гг.)



П4$^{Д3\text{-}III\text{-}П}$	П4$^{Д2\text{-}III\text{-}П}$	П3$^{Д1\text{-}III\text{-}П}$	П2$^{Д1\text{-}III\text{-}П}$	СЛ$^{Т\text{-}ОП1\text{-}II\text{-}IV\text{-}П}$	Ч2$^{ОП\text{-}V\text{-}Л}$
горизонт A_2 глубиной до 73 см (мощность 48 см)	горизонт A_2 глубиной до 36 см (мощность 21 см)	горизонт A_1A_2 глубиной до 27 см (мощность 19 см)	горизонт A_1A_2 глубиной до 23 см (мощность 8 см)	белесая присыпка, горизонт A_2B глубиной до 58 см	следы белесой присыпки

Рис. 2. Профили дерново-подзолистых легкосуглинистых почв (сверх глубоко-, глубоко-, неглубоко- и мелко-подзолистая), типичной серой лесной почвы и чернозема оподзоленного Нижегородской области

Методики аналитических исследований

- Валовое содержание веществ: кремний (SiO_2) – солянокисло-желатиновый метод с последующим определением в фильтрате:
  - алюминий (Al_2O_3): титриметрический метод с дитизоном
  - железо (Fe_2O_3): спектрофотометрический метод с αα-дипиридилом
- Несиликатные (в т.ч. окристаллизованные и аморфные) соединения железа и алюминия – дитионит-цитратная вытяжка почвы (реактив Мера-Джексона)
- Органически связанные соединения железа и алюминия – пирофосфатная вытяжка (реактив Баскомба)

  Полученные фракции железа определяли спектрофотометрическим методом с αα-дипиридилом, фракции алюминия – титриметрией с дитизоном
- Содержание монокремниевых кислот, поликремниевых кислот и кислоторастворимых соединений кремния – по методу Маллен и Райли с экстрагированием и модификацией по оригинальной прописи В.В. Матыченкова

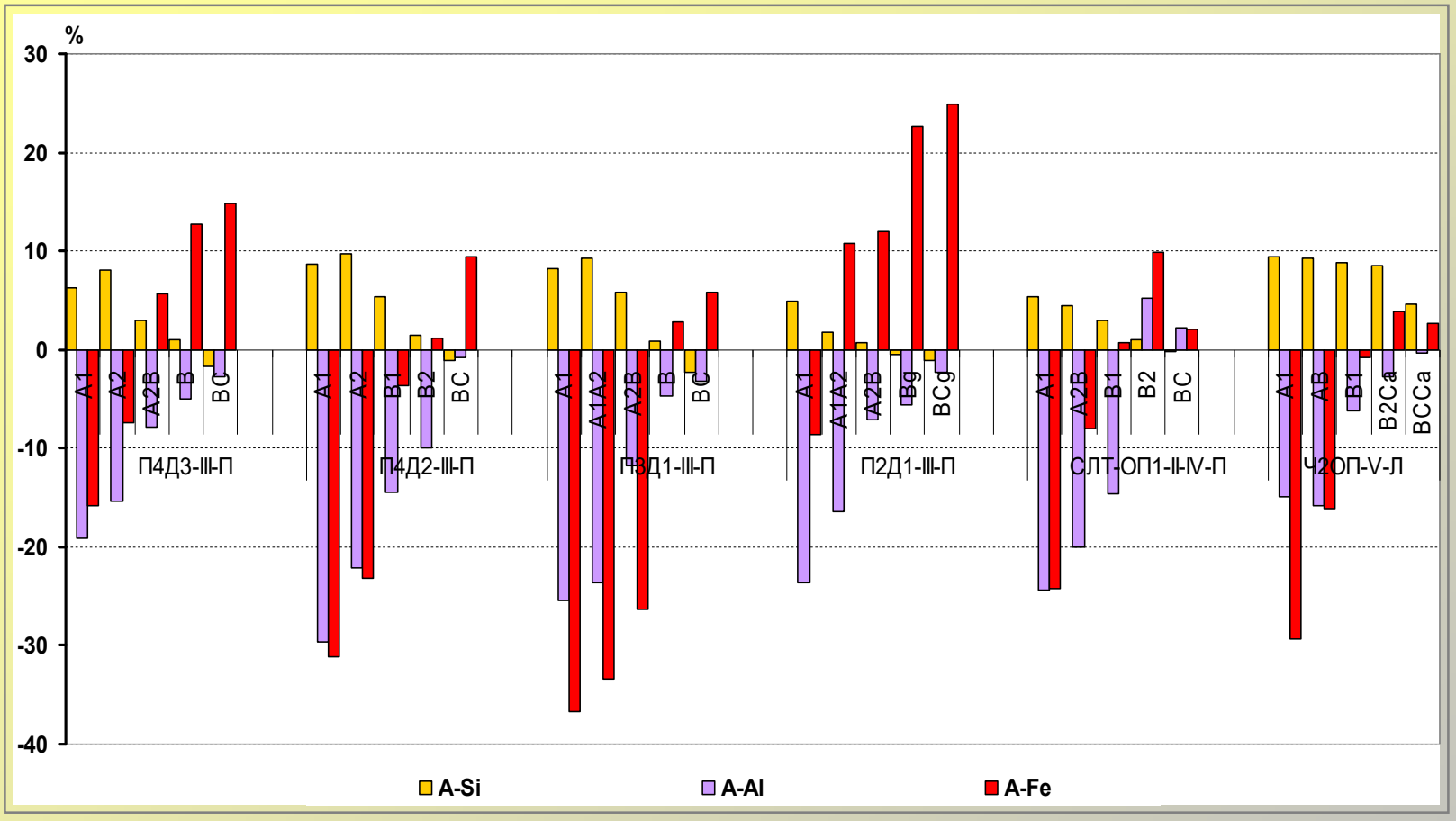


Рис. 2. Степень абсолютной аккумуляции и миграции Si, Al и Fe в профиле почв

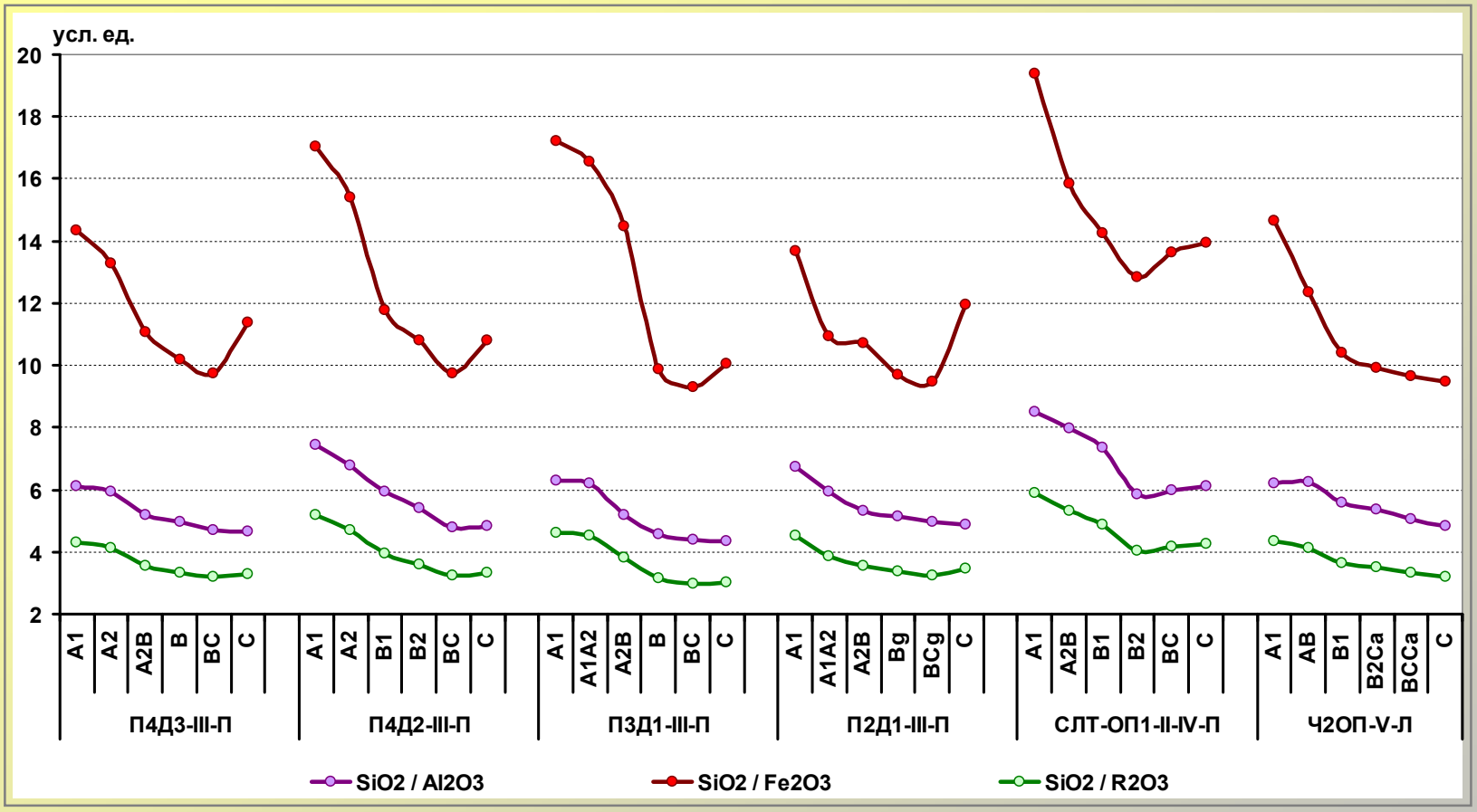


Рис. 3. Молекулярные отношения SiO_2 / Al_2O_3, SiO_2 / Fe_2O_3 и SiO_2 / R_2O_3 в профиле почв

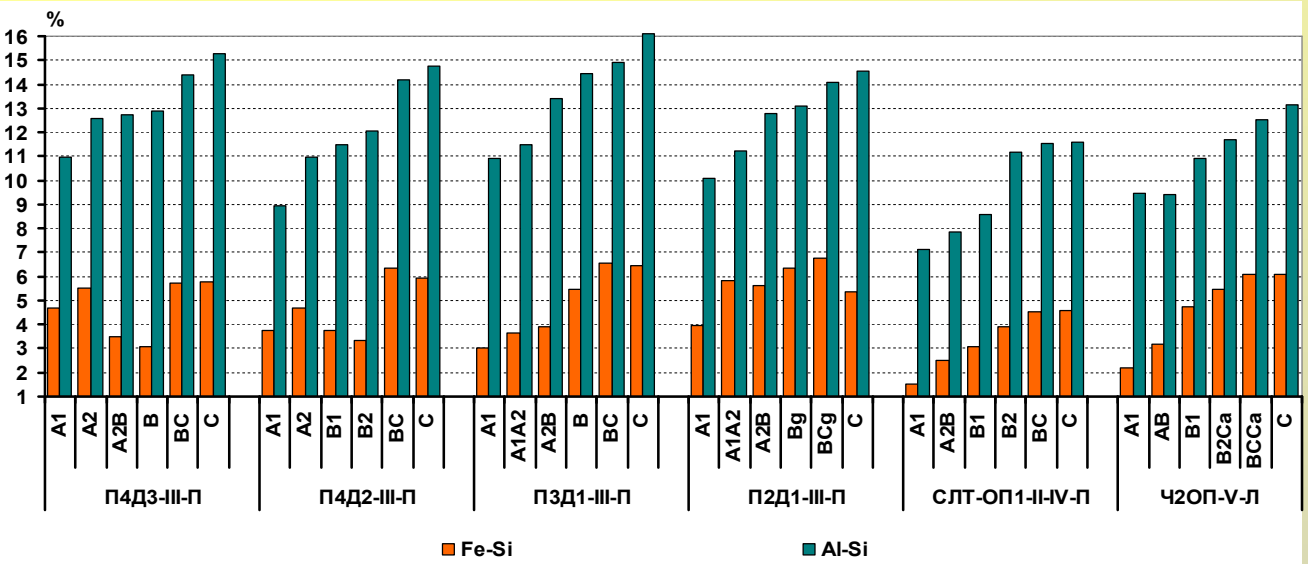


Рис. 4. Содержание силикатных форм Fe и Al в профиле почв

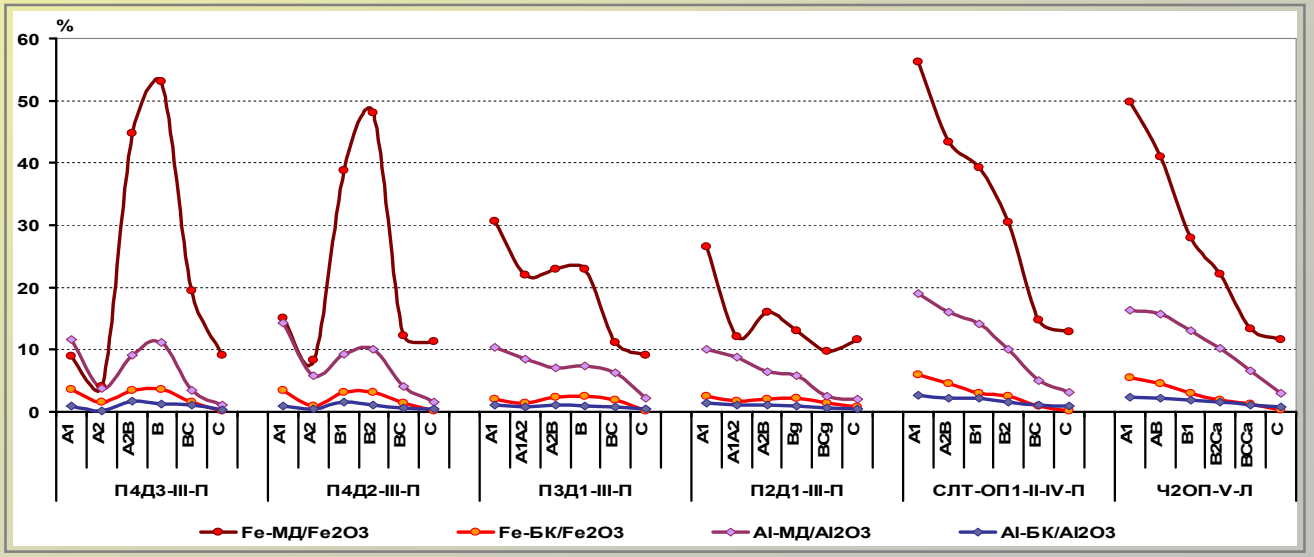


Рис. 5. Массовая доля несиликатных соединений Fe и Al в общем содержании элементов в профиле почв

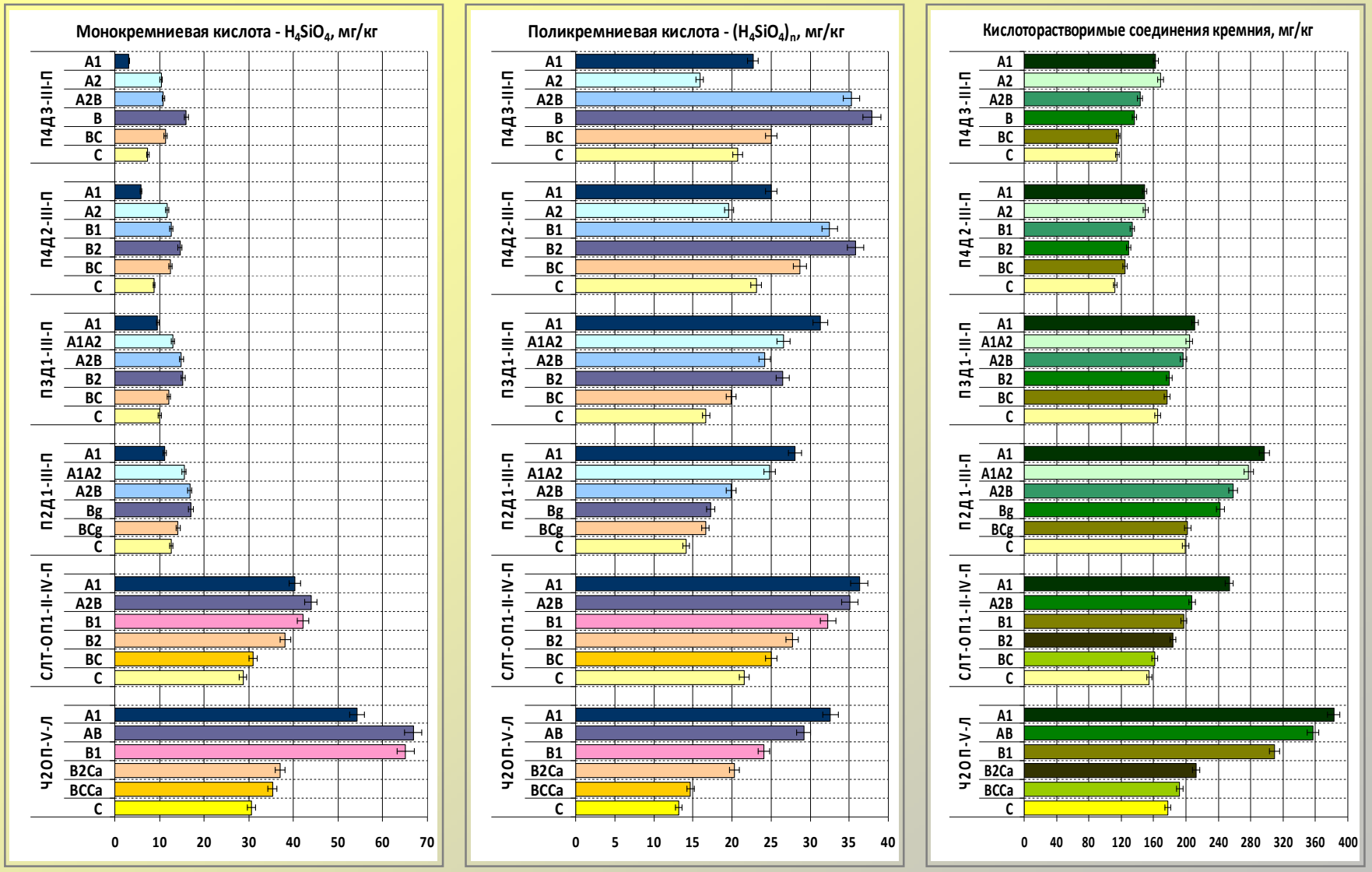


Рис. 6. Содержание монокремниевых, поликремниевых кислот и кислоторастворимых соединений кремния в профиле почв Нижегородской области

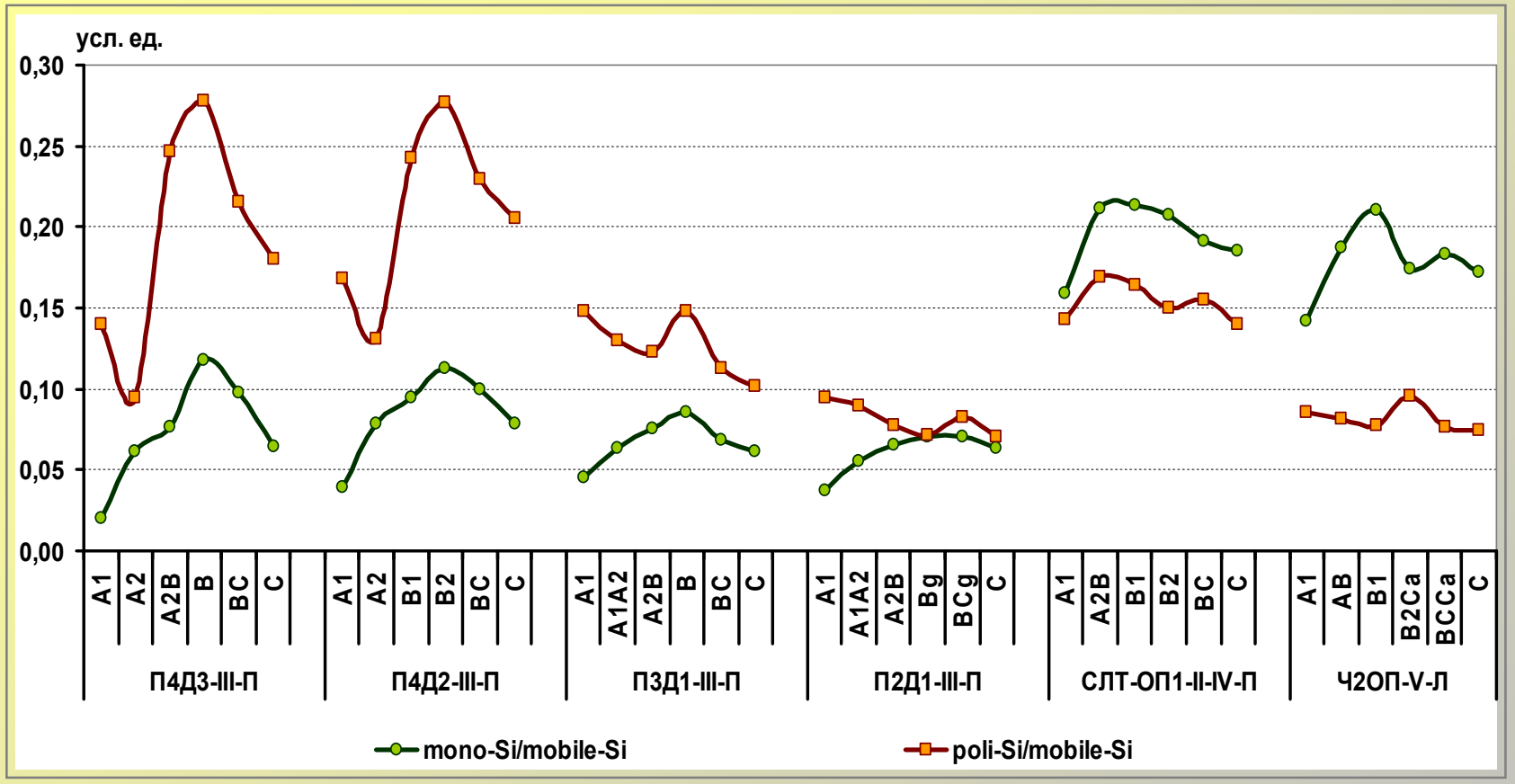


Рис. 7. Доля моно-, поликремниевых кислот в общем содержании кислоторастворимых соединений кремния в профиле почв

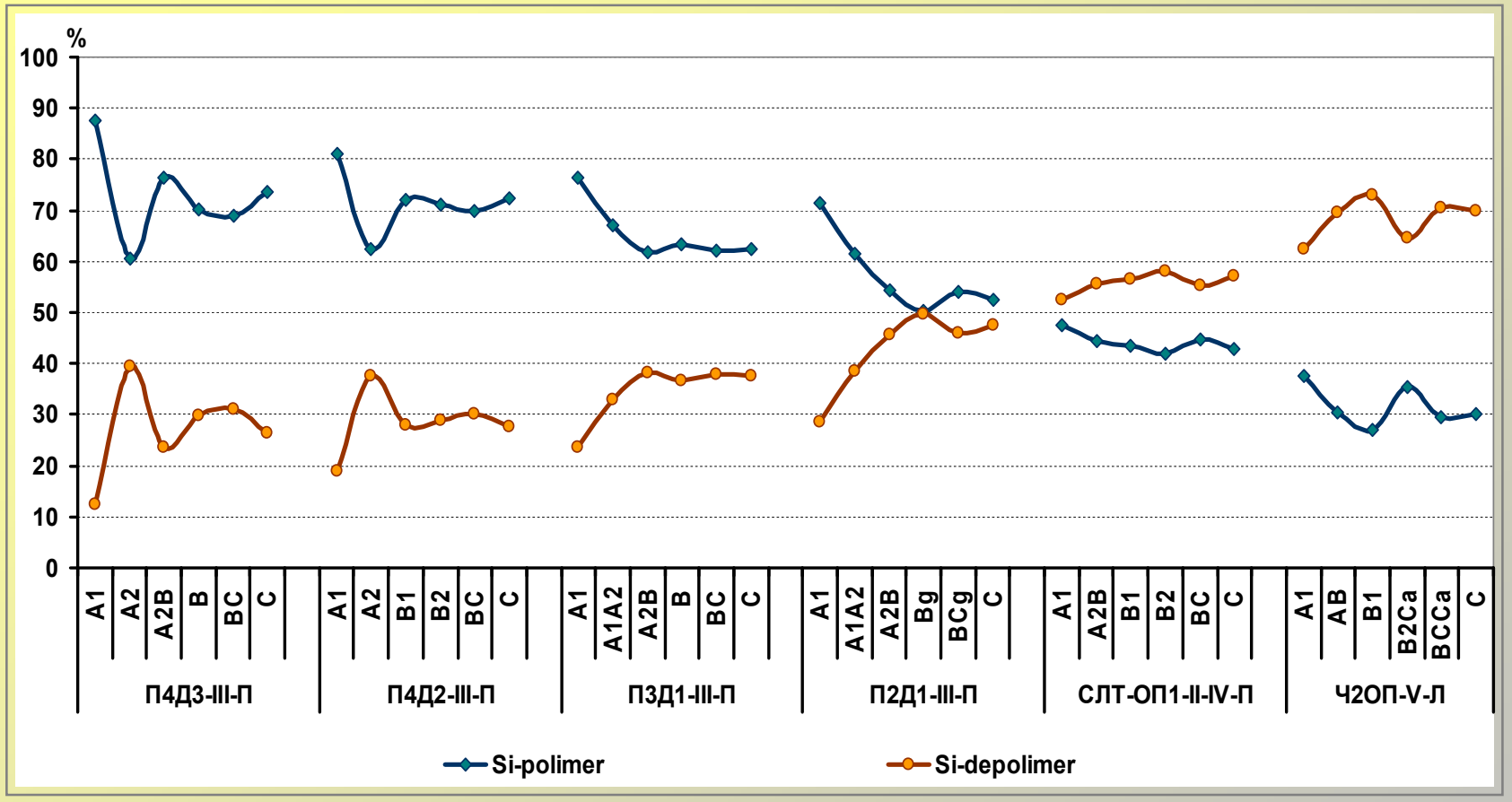


Рис. 8. Доля моно- и поликремниевых кислот в общем содержании кислотных соединений кремния в профиле почв

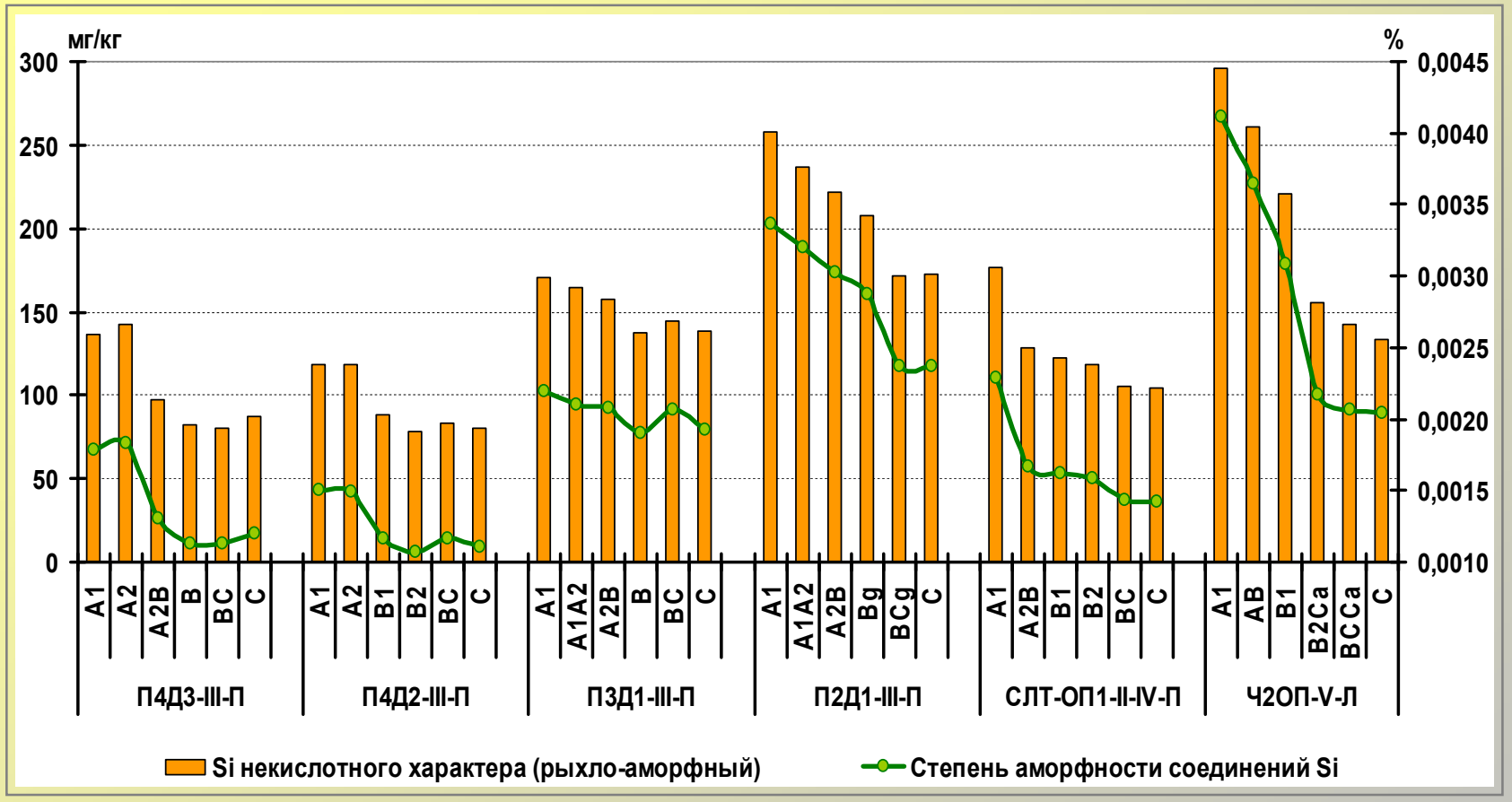


Рис. 9. Содержание рыхло-аморфных форм SiO_2 и степень аморфности минеральной матрицы почв

1. Потенциал мономерного кремниевого кислотообразования в почве (образования мономеров кремниевых кислот), усл. ед.:

$$\text{M-A}_{Si} = \frac{C_{МОНОКРЕМН.КИСЛОТА}}{C_{КИСЛОТОРАСТВ.КРЕМНИЙ}}$$

2. Потенциал полимерного кремниевого кислотообразования в почве (образования полимеров кремниевых кислот), усл. ед.:

$$\text{P-A}_{Si} = \frac{C_{ПОЛИКРЕМН.КИСЛОТА}}{C_{КИСЛОТОРАСТВ.КРЕМНИЙ}}$$

3. Степень полимеризации кремниевых кислот в почве, %:

$$\text{Pm-V}_{Si} = \frac{C_{ПОЛИКРЕМН.КИСЛОТА}}{C_{МОНОКРЕМН.КИСЛОТА} + C_{ПОЛИКРЕМН.КИСЛОТА}} \bullet 100$$

4. Степень деполимеризации кремниевых кислот в почве, %:

$$\text{Dm-V}_{Si} = \frac{C_{МОНОКРЕМН.КИСЛОТА}}{C_{МОНОКРЕМН.КИСЛОТА} + C_{ПОЛИКРЕМН.КИСЛОТА}} \bullet 100$$

5. Содержание рыхло-аморфных соединений кремния в почве, мг/кг:

$$\text{Si}_{AMF} = C_{КИСЛОТОРАСТВ.КРЕМНИЙ} - C_{МОНОКРЕМН.КИСЛОТА} - C_{ПОЛИКРЕМН.КИСЛОТА}$$

6. Степень аморфности кремниевой части минеральной матрицы в почве, %:

$$\text{AMF-V}_{Si} = \frac{\frac{Si_{AMF}}{100000}}{Si_{ВАЛОВСОДЕРЖАНИЕ}} \bullet 100$$

ВЫВОДЫ

1. Дерново-подзолистые легкосуглинистые почвы Нижегородской области характеризуются низкой концентрацией мономеров кремнекислоты с их иллювиальной аккумуляцией, средним содержанием полимеров кремниевых кислот с их элювиально-иллювиальным распределением и относительно высоким накоплением кислоторастворимых соединений кремния с их поверхностно-аккумулятивным градиентом.

2. Равновесие в системе «мономер – полимер» кремниевых кислот в почвах смещено в сторону их полимеризованного состояния, которое сопряжено с аморфными несиликатными формами Fe и Al иллювиального горизонта, а также с рыхло-аморфными формами кремнезема и силикатами элювиального слоя почвенного профиля.

3. Предложенная в работе методика расчета дополнительных показателей, характеризующих состояние активных соединений кремния в почвах, необходима для оценки динамических явлений образования мономеров и полимеров кремниевых кислот из аморфных структур кремнезема, интенсивности протекания процессов полимеризации и деполимеризации кремнекислоты, а также накопления в почвах рыхло-аморфных соединений и уровня аморфности кремниевой части минеральной матрицы.



Доклад окончен.

Благодарю за внимание.