

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК: 546.28:543

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ, ПОЧВАХ, РАСТЕНИЯХ И АГРОХИМИКАТАХ¹

© 2023 г. Е. А. Бочарникова^{1,2,*}, В. В. Матыченков^{1,2}

¹Институт фундаментальных проблем биологии РАН
ул. Институтская, 2, Пущино, Московская обл. 142290, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии
ул. Институт, влад. 5, р.п. Большие Вяземы, Одинцовский р-н, Московская обл. 143050, Россия

*E-mail: msvk@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 12.08.2023 г.

Принята к публикации 15.09.2023 г.

Описан комплекс методов по определению активных форм кремния — мономеров и полимеров кремниевой кислоты — в системе почва—растение с целью оценки кремниевого состояния почв, уровня обеспеченности растений кремнием, а также оценки потенциальной эффективности твердых кремнийсодержащих соединений в качестве источника биодоступного кремния. Предложенный для характеристики обеспеченности почв биодоступным кремнием параметр “активный кремний” включает актуальный кремний, т.е. содержание монокремниевой кислоты, присутствующей в почвенном растворе в данный момент, и “потенциальный кремний” — монокремниевую кислоту, которая может перейти в почвенный раствор из твердой фазы. На основании параметра “активный кремний” разработана классификация почв в зависимости от уровня дефицита биоактивного кремния.

Ключевые слова: методы исследования, активные формы кремния, природные воды, почвы, растения, агрохимикаты, классификация почв в зависимости от уровня дефицита биоактивного кремния.

DOI: 10.31857/S0002188123120037, **EDN:** IGZXFW

ВВЕДЕНИЕ

Кремний — второй по распространенности элемент на планете. Общее содержание кремния в растениях изменяется от 1 до 100 г/кг сухой массы [1]. Содержание кремния в растительных тканях часто превышает содержание азота и калия [2]. Многочисленные лабораторные, тепличные и полевые эксперименты свидетельствуют, что внесение кремниевых удобрений позволяет увеличить урожайность различных культур посредством воздействия как на почву, так и на растения [3]. За последнее десятилетие интерес к агрохимикатам на основе кремния значительно возрос, т.к. установлено, что применение кремнийсодержащих соединений позволяет снизить негативное влияние на растения многочисленных стресс-факторов [4, 5]. Развитие научных исследований в данной области обуславливает увеличение потребности в получении информации о содержании биодоступных и химически актив-

ных форм кремния в почве и кремниевых агрохимикатах, а также о степени обеспеченности растений кремнием, что, в свою очередь, определяет необходимость совершенствования методов определения кремния и разработки методов, отличающихся простотой, доступностью и высокой информативностью. Цель работы — разработки определения активных форм кремния в природных водах, почвах, растениях и агрохимикатах.

ФОРМЫ КРЕМНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ РАСТВОРАХ

В природных растворах, включая почвенные воды, внутриклеточные и внеклеточные растворы, присутствует несколько растворимых форм кремния, среди которых выделяют монокремниевую кислоту, содержащую 1 атом кремния, олигомеры кремниевой кислоты, содержащие от 2-х до 100 атомов кремния [6], а также поликремневые кислоты, содержащие >100 атомов кремния. В литературе можно встретить 2 формы монокремниевой кислоты: ортокремниевую кислоту

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, темы № 117030110139-9 и 121040800103-6.

(H_4SiO_4) и метакремниевую кислоту (H_2SiO_3). Преобладающей формой в водных системах и в почвенном растворе является ортокремневая кислота [7, 8]. Предполагают, что метакремниевая кислота в растворах с $\text{pH} > 3.0$ нестабильна и переходит в ортокремневую кислоту или ее анионы [9]. Однако термин метакремниевая кислота часто используют в работах по исследованию силиката натрия, поскольку данное соединение содержит анион метакремниевой кислоты [10]. Определение монокремниевой кислоты основано на реакции с молибдатом аммония с образованием желтого комплекса [11]. Обе формы монокремниевой кислоты вступают в реакцию с молибдатом аммония, поэтому многие авторы предлагают использовать единый термин “монокремниевая кислота” [7, 8, 11].

Нами была предложена модификация метода Маллин и Райли [11], заключающаяся в использовании в качестве восстановителя сульфата железа вместо нестабильного нафтола. Данная методика определения содержания монокремниевой кислоты в растворе позволяет полностью исключить мешающее воздействие фосфора, анион которого также образует желтый комплекс с молибдатом аммония. Для анализа содержания монокремниевой кислоты в водном растворе готовят 2 раствора: раствор “1” — молибденовокислый аммоний четырехводный (10 г) растворяют в 470 мл бидистиллированной воды, затем добавляют 30 мл концентрированной HCl ; раствор “2” — щавелевую кислоту (20 г) растворяют в дистиллированной воде (500 мл) и добавляют семиводный сульфат железа (6 г). Параллельно 250 мл концентрированной серной кислоты смешивают с 250 мл дистиллята и охлаждают до комнатной температуры. Растворы щавелевой кислоты и серной кислоты осторожно смешивают.

Образец раствора (от 2 до 40 мг Si) помещают в 50-мл пластиковую колбу. pH раствора должен быть в интервале от 2.0 до 7.0. При необходимости кислотность корректируют концентрированной соляной кислотой. Затем приливают 10 мл раствора 1 и через 10 минут приливают 10 мл раствора 2, после чего оставляют на 3 ч для прохождения реакции. Концентрацию Si измеряют на спектрофотометре при длине волны 660 нм.

Поликремневые кислоты в растворах более стабильны, чем олигомеры кремниевых кислот. Эти соединения не реагируют с молибденовокислым аммонием, поэтому их прямое определение возможно с помощью атомно-адсорбционного метода (с чрезвычайно низкой чувствительностью) или метода индуктивно-связанной плазмы (*ICP*), обладающего достаточной точностью. Од-

нако оба метода не позволяют различать мономерные и полимерные формы. Поэтому если в растворе присутствуют обе формы кремниевой кислоты, то необходимо использовать параллельно 2 методики — определение содержания монокремниевой кислоты методом молибденовокислого аммония и *ICP*-определение общего содержания кремния в растворе. Заменить *ICP*-метод можно путем деполимеризации полимеров кремниевой кислоты посредством обработки раствора ультразвуком либо 2-недельной инкубации в сильнощелочной среде [12]. После этой процедуры определяют содержание монокремниевой кислоты в растворе колориметрическим методом. На основе данных по содержанию монокремниевой кислоты до и после деполимеризации вычисляют содержание полимерных форм.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОДОСТУПНОГО КРЕМНИЯ В ПОЧВЕ

Знания о подвижности и доступности в почве того или иного питательного элемента позволяют выявить уровень дефицита элемента в питании растений и разработать рекомендации по применению удобрений. При этом для характеристики состояния исследуемого элемента в системе почва—растение предпочтительнее иметь не более 1–2 параметров, методы определения которых должны быть простыми и информативными.

Анализировать общее содержание кремния в почве с целью оценки обеспеченности питания растений кремнием не имеет смысла, т.к. в почве кремний в основном присутствует в составе труднорастворимых силикатов и крупнокристаллического кремнезема.

Существует несколько общепринятых методов определения биодоступного кремния в почве, основанных на экстракции различными реагентами, среди которых кислотные и щелочные реагенты наиболее популярны [13, 14]. Кроме того, разработаны методы на основе водных и солевых экстракций [15, 16]. Также используют уксусно-натриевый буфер и лимоннокислую вытяжку [17, 18].

Однако необходимо учитывать, что в почвенном растворе постоянно присутствуют как мономерные, так и полимерные формы кремниевой кислоты. Последние не доступны для растений [1, 18]. При высушивании образца обе формы трансформируются в аморфный кремнезем, который при последующей экстракции образца растворяется, образуя только монокремниевую кислоту, концентрация которой отражает суммарное содержание мономеров и полимеров кремниевой

кислоты, присутствовавших в исходном образце, что приводит к искажению данных о содержании биодоступного кремния. Один из наиболее изученных и широко применяемых методов анализа сухих образцов почв с целью оценки обеспеченности биодоступным кремнием основан на экстракции 0.1 н. CaCl_2 [19, 20]. В ряде исследований было показано, что коэффициент корреляции между концентрацией кремния в данном экстракте и общим содержанием кремния в растениях составляет $R = 0.60$ [21].

Для более точного определения биодоступного кремния был предложен метод, основанный на экстракции сухой почвы водой в течение 1 нед при температуре 40°C. Этого времени достаточно для восстановления равновесия между мономерными и полимерными формами кремния [22]. Однако данный метод длительный и громоздкий.

Нами был разработан несложный в реализации метод измерения концентрации мономеров и полимеров кремниевой кислоты в почве. Метод основан на водной экстракции свежего почвенного образца с содержанием влаги от 8 до 50% [13]. Предложенный метод был протестирован на ряде почв с различной влажностью [23, 24]. По результатам тестирования, влажность почвы от 8 до 50% незначительно влияла на концентрацию моно- и поликремниевых кислот. О точности метода измерения концентрации монокремниевой кислоты в почве судили по коэффициенту корреляции (R) между полученной величиной и общим содержанием Si в тканях исследованных растений. Коэффициент корреляции составил 0.85 ($sd = 0.557$, $p = 0.95$) и 0.92 ($sd = 0.410$, $p = 0.95$) в случае линейной и квадратичной функции соответственно [25].

Водная экстракция свежей почвы. К навеске 6 г невысушенного образца почвы, имеющего влажность 10–20%, добавляют 30 мл воды дистиллята. Образец перемешивают 60 мин и центрифугируют при 6000 об./мин в течение 10 мин). В полученном растворе немедленно определяют концентрацию монокремниевой кислоты колориметрическим методом. Концентрацию поликремневых кислот определяют после деполимеризации в щелочной среде или *ICP*-методом.

Одной из особенностей поведения соединений кремния в водных системах является их низкая растворимость при высокой скорости растворения [8]. В системе почва–растение образующаяся в результате растворения твердых соединений монокремниевая кислота быстро поглощается растениями и почвенными микроорганизмами, что обуславливает необходимость получения ин-

формации о потенциальной способности кремнийсодержащих соединений восполнять биодоступный кремний в почвенном растворе. Поэтому в характеристику кремниевого состояния почв было предложено включить содержание кремния, экстрагируемого 0.1 н. HCl . Данный параметр признан как наиболее информативный, отражающий потенциальное содержание биодоступного кремния в почве [26].

Экстракция слабой кислотой. Почву сушат (75°C), растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито 1 мм. Навеску почвы 2 г помещают в 50-мл пластиковый сосуд и приливают 20 мл 0.1 М HCl . Суспензию встряхивают в течение 1 ч и центрифугируют при 6000 об./мин в течение 10 мин. В растворе измеряют концентрацию монокремниевой кислоты.

Для удобства кремний, переходящий в водную вытяжку из свежей почвы, предложено обозначить как “актуальный Si” (**Акту. Si**), а кремний, переходящий в кислую вытяжку из сухой почвы, как “потенциальный Si” (**Пот. Si**), т.е. характеризующий запас потенциально доступного Si в почве. Содержание поликремниевых кислот в водной вытяжке из свежей почвы является отдельным параметром.

Для оценки уровня дефицита биодоступного Si в почве необходимо иметь информацию об обеих формах кремния: актуальном и потенциальном. Однако на практике более удобно использовать один параметр, поэтому нами был разработан параметр “активный Si” (**Акт. Si**). Для вычисления величины активного Si было выявлено количественное соотношение между актуальным и потенциальным кремнием. Как свидетельствовали наши исследования по оценке кремниевого состояния почв разных типов, величина актуального Si составляет $\approx 1/10$ часть от потенциального Si [24, 27]. По результатам исследований других авторов [26], в водный раствор переходит $\approx 1/10$ части аморфного тонкодисперсного кремнезема, который является основным источником растворимого кремния в почве. Для вычисления активного Si (**Акт. Si**) в почве используют формулу:

$$\text{Акт. Si} = 10 \times (\text{Акту Si}) + \text{Пот. Si}.$$

Как показали результаты вегетационных экспериментов, величина коэффициента корреляции между содержанием активного Si в почве и содержанием Si в наземной части растений равна 0.85–0.95 [28]. Таким образом, данный комплексный параметр позволяет с высокой степенью достоверности характеризовать способность почвы обеспечивать кремниевое питание растений.

Таблица 1. Классификация почв и грунтов в зависимости от обеспеченности активными формами кремния

Уровень обеспеченности кремнием	Формы кремния, мг Si/кг почвы		
	Акту. Si	Пот. Si	Акт. Si
Высокая	>41	>601	>999
Хорошая	21–41	301–601	501–999
Низкая	11–21	101–301	201–501
Критически низкая	0–11	0–101	0–201

На основании данных о содержании различных форм Si в почвах была разработана классификация почв и грунтов в зависимости от обеспеченности биодоступным кремнием (табл. 1).

Высокая обеспеченность характерна для почв и грунтов, имеющих высокий уровень плодородия (аллювиальные почвы, вулканические, целинные черноземы). Внесение удобрений и мелиорантов на основе Si возможно для повышения эффективности традиционных минеральных удобрений, а также для предотвращения деградации почвенного покрова.

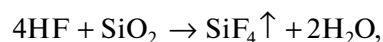
Целинные почвы, такие как бурая или серая лесная, сероземы обычно имеют хорошую обеспеченность активными формами Si. Также к данной группе относятся почвы с высоким уровнем естественного плодородия, например, черноземы, но длительно вовлеченные в сельскохозяйственное производство. Внесение кремниевых удобрений и мелиорантов на основе Si возможно для улучшения кремниевого питания растений Si и оптимизации применения минеральных и органических удобрений, а также средств защиты растений.

Низкая обеспеченность активными формами Si наблюдается в малоплодородных и деградированных почвах. Внесение удобрений и мелиорантов на основе Si целесообразно для уменьшения скорости деградации почв и для обеспечения питания растений кремнием.

Критически низкая обеспеченность почв и грунтов активными формами Si встречается в сильно деградированных и песчаных почвах. Применение агрохимикатов на основе кремния необходимо для обеспечения продуктивности и устойчивости растениеводства и повышения эффективности традиционных удобрений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ

Впервые содержание кремния в растениях начали измерять количественно еще в XIX веке с помощью гравиметрического метода. Поскольку в составе растений преобладают органические соединения, весовой метод анализа кремния включает 2 этапа. На первом этапе растительный образец озоляют при 550°C для удаления органики. После перевода в раствор других зольных элементов 6 М соляной кислотой образец фильтруют через беззольный фильтр, затем фильтр вместе с кремнийсодержащим осадком прокаливают и взвешивают [29]. В современных методах определения общего содержания кремния в растениях используют H_2O_2 –NaOH. Это связано с тем, что концентрированные кислоты (HNO_3 , HCl , HClO_4), широко применяемые при определении общего содержания металлов в растениях, не обеспечивают полного растворения кремнезема [30]. Применение фтороводородной кислоты в качестве растворителя при разложении проб создает опасность потери Si за счет улетучивания в результате реакции:



где SiF_4 – бесцветный газ, растворимый в воде и органических растворителях [31].

Разработаны следующие методики определения общего содержания кремния в тканях растений.

Разложение в автоклаве. В 100-мл пластиковые пробирки помещают по 100 мг высушенного, растертого и просеянного через сито 0.5 мм образца, добавляют 2 мл 50% H_2O_2 . Затем добавляют 4.5 г 50%-ного NaOH, аккуратно перемешивают и неплотно закрывают крышками. Пробирки помещают в автоклав и выдерживают при давлении 138 кПа в течение 1 ч. Полученный раствор переносят в 500-мл мерную колбу, доводят объем до метки, хорошо перемешивают и анализируют содержание растворимого Si.

Разложение в муфеле. Никелевые тигли, содержащие по 500 мг сухого растертого образца, помещают в муфельную печь при комнатной температуре, затем температуру постепенно увеличивают до 600°C в течение 90 мин и при данной температуре оставляют на 4 ч. После охлаждения добавляют по 2.5 г NaOH и содержимое аккуратно перемешивают. Тигли снова помещают в муфель, после увеличения температуры в течение 1 ч до 500°C образцы выдерживают 30 мин. Затем образцы охлаждают и содержимое растворяют в 10 мл теплой дистиллированной воды. После чего

содержимое тиглей переносят в 300-мл пластиковые стаканы и добавляют 2 М HNO_3 для нейтрализации избытка NaOH , используя фенолфталеин в качестве индикатора. Затем раствор переносят в 500-мл мерную колбу, доводят объем до метки, хорошо перемешивают и анализируют на содержание Si .

Микроволновое разложение. В тefлоновые пробирки для микроволновой печи помещают по 100 мг сухого образца и добавляют 2.5 г NaOH и 2.5 мл дистиллированной воды и оставляют на 12 ч. Затем добавляют по 3 мл 30%-ного H_2O_2 , пробирки закрывают и помещают в керамический штатив на 1 ч. После чего пробирки устанавливают в микроволновую печь на 60 мин. Затем содержимое пробирок переносят в 300-мл пластиковые сосуды и нейтрализуют остатки NaOH 2 М HNO_3 , используя фенолфталеин в качестве индикатора. Содержимое пробирок переносят в 500-мл мерные колбы, доводят объем до метки, хорошо перемешивают и определяют содержание Si .

Долгое время концентрацию растворимых форм кремния в клетках растений не анализировали, однако сложилось представление, что поскольку концентрации моно- и поликремневых кислот в природных растворах обычно <1 микромоля Si [7, 25, 28], то и концентрации растворимого кремния в клетках растений также низкие. Нами были разработаны методики определения концентрации растворимого кремния в тканях растений, а также в симпласте и апопласте растений [25].

Определение концентрации растворимого кремния. Берут навеску 0.1–0.2 г свежих растительных тканей, приливают 200 мл дистиллята и измельчают в ступке, после чего образец центрифугируют при 5000 об./мин в течение 15 мин. В супернатанте измеряют концентрации монокремниевой кислоты и ее полимерных форм описанным выше методом.

Определение концентрации кремния в апопласте и симпласте. Кусочки свежих растительных тканей длиной 20–25 мм взбалтывают с 200 мл дистиллята в течение 1 ч. В полученном растворе измеряют концентрации монокремниевой и поликремневых кислот и рассчитывают их содержание в апопласте растений. Оставшиеся после фильтрования растворов образцы растительных тканей растирают в ступке до гомогенного состояния и вновь смешивают с дистиллированной водой в соотношении 1 : 100 по весу. Затем суспензию в течение 60 мин встряхивают, центрифугируют и в полученном супернатанте измеряют концентрацию моно- и поликремневых кислот, рассчитывают их содержание в симпласте растений.

СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ В КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТАХ

Кремниевые агрохимикаты чаще представлены твердыми соединениями, быстрая (24 ч) водная экстракция которых не достаточна для адекватной оценки содержания в них биодоступного кремния.

Для оценки потенциальной эффективности кремниевых удобрений было предложено использовать не только содержание монокремниевой кислоты в 24-часовом водном экстракте, но и в 4-суточном водном экстракте [25]. Это время необходимо для установления равновесия в системе вода–соединение кремния. Для определения содержания активного кремния в кремнийсодержащих соединениях предложено следующее уравнение:

$$\text{Акт. Si} = 10 \times (\text{Акту Si}_{1 \text{ сут}} + \text{Акту Si}_{4 \text{ сут}}) + \text{Пот. Si}.$$

Результаты проведенных исследований показали, что предложенный метод может быть рекомендован для оценки потенциальной эффективности кремнийсодержащего соединения в качестве источника биодоступного кремния [25, 30].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epstein E. Silicon // Ann. Rev. Plant Biol. 1999. V. 50. № 1. С. 641–664.
2. Ильин В.Б. Элементарный химический состав растений. Новосибирск: Наука, СО, 1985. 130 с.
3. Snyder G.H., Matichenkov V.V., Datnoff L.E. Silicon // Handbook of plant nutrition. CRC Press, 2016. P. 567–584.
4. Mostofa M.G., Rahman M.M., Ansary M.M.U., Keya S.S., Abdelrahman M., Miah M.G., Phan Tran L.S. Silicon in mitigation of abiotic stress-induced oxidative damage in plants // Critic. Rev. Biotechnol. 2021. V. 41. № 6. P. 918–934.
5. Zargar S.M., Mahajan R., Bhat J.A., Nazir M., Deshmukh R. Role of silicon in plant stress tolerance: opportunities to achieve a sustainable cropping system // Biotechnology. 2019. V. 9. № 3. P. 1–16.
6. Knight T.G., Kinrade S.D. A primer on the aqueous chemistry of silicon // Silicon in agriculture. Studies in plant science. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 57–84.
7. Dietzel M. Interaction of polysilicic and monosilicic acid with mineral surfaces // Water-rock interaction. Springer Dordrecht, 2002. P. 207–235.
8. Iler R.K. The chemistry of silica. N.Y.: Wiley, 1979. 866 p.
9. Mondal B., Ghosh D., Das A.K. Thermochemistry for silicic acid formation reaction: Prediction of new reaction pathway // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 478. P. 115–119.
10. Wu J., Shi Y., Zhu Y.X., Wang Y.C., Gong H. Mechanisms of enhanced heavy metal tolerance in plants by

- silicon: a review // *Pedosphere*. 2013. V.23. № 6. P. 815–825.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60073-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60073-9)
11. Mullin J.B., Riley J.P. The colorimetric determination of silicate with reference to sea and natural waters // *Anal. Chem. Act.* 1955. № 12. P. 162–176.
 12. Матыченков В.В., Шнайдер Г.С. Подвижные соединения кремния в некоторых почвах южной Флориды // *Почвоведение*. 1996. № 12. С. 1448–1453.
 13. Матыченков В.В., Аммосова Я.М., Бочарникова Е.А. Метод определения доступного для растений кремния в почвах // *Агрохимия*. 1997. № 1. С. 76–84.
 14. Farmer V.C., Ressel J.D., Smith B.F. Extraction of inorganic forms of translocated Al, Fe, and Si from a podsol Bs horizon // *Soil Sci.* 1983. V. 34. № 3. P. 571–576.
 15. Haysom M.B.C., Chapman L.S. Some aspects of the calcium silicate trials at Mackay // *Proc. Queens. Soc. Sugar Cane Technol.* 1975. V. 42. P. 117–122.
 16. Khalid R.A., Silva J.A. Residual effect of calcium silicate on pH, phosphorus and aluminium in tropical soil profile // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1980. V. 26. P. 87–98.
 17. Imaizumi K., Yoshida S. Edaphological studies on silicon supplying power of paddy fields // *Bull. Natl. Inst. Agric. Sci.* 1958. № 8. P. 261–304.
 18. Ma J.F., Takahashi E. Soil, fertilizer, and plant silicon research in Japan. Netherlands: Elsevier, 2002, 281 p.
 19. Caubet M., Cornu S., Saby N. P., Meunier J.D. Agriculture increases the bioavailability of silicon, a beneficial element for crop, in temperate soils // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 1–11.
 20. Miles N., Van Antwerpen R., Van Heerden P.D.R., Rhodes R., Weigel A., McFarlane S.A. Extractable silicon in soils of the sugar industry and relationships with crop uptake // *Proc. South Afric. Sugar Technol. Associat.* 2011. V. 84. P. 189–192.
 21. Berthelsen S., Noble A.D., Kingston G., Hurney A., Rudd A., Garside A. Improving yield and ccs in sugarcane through the application of silicon based amendments. Final report SRDC Project CLW009. 2003.
 22. Nonaka K., Takahashi K. A method of measuring available silicates in paddy soils // *Jap. Agric. Res. Q.* 1988. V. 22. P. 91–95.
 23. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A. The relationship between silicon and soil physical and chemical properties // *Silicon in agriculture. Studies in plant science*. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 209–219.
 24. Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Погорелов А.Г. Сравнительная характеристика некоторых кремниевых удобрений // *Агрохимия*. 2011. № 11. С. 25–30.
 25. Барсукова А.Г., Рочев В.А. Влияние кремнегельсодержащих удобрений на подвижность кремнекислоты в почве и доступность ее растениям // *Контроль и регулирование содержания макро- и микроэлементов в почве и растениях на Среднем Урале*. Тр. Свердловск. СХИ. 1979. Т. 54. С. 84–88.
 26. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A. Si in horticultural industry // *Production practices and quality assessment of food crops*. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 2004. V. 2. P. 217–239.
 27. Матыченков В.В. Градация почв по дефициту доступного растениям кремния // *Агрохимия*. 2007. № 7. С. 22–30.
 28. Snyder G.H. Methods for silicon analysis in plants, soils, and fertilizers // *Silicon in agriculture. Studies in plant science*. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 185–196.
 29. Saihua L., Yunhe X., Ji X., Juan H., Bocharnikova E.A., Matichenkov V.V. Microwave digestion for colorimetric determination of total Si in plant and mineral samples // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2018. V. 49. № 7. P. 840–847.
 30. Shimizu M. Silicon (IV) fluoride // *Encyclopedia of reagents for organic synthesis*. John Wiley & Sons, 2001.

Methods for Investigations the Biologically Active Forms of Si in Soil, Plants and Agrochemicals

E. A. Bocharnikova^{a,b,#} and V. V. Matichenkov^{a,b}

^a*Institute of Fundamental Problems of Biology of the Russian Academy of Sciences
142290 Pushchino, Moscow region, Institutskaia str., 2, Russia*

^b*All-Russian Scientific-Research Institute of Phytopathology
ul. Institute, pos. 5, Moscow region, Odintsovo district, r.p. Bolshye 143050, Russia*

[#]*E-mail: msvk@rambler.ru*

A set of methods for determining the active forms of silicon – monomers and polymers of silicic acid – in the soil–plant system is described in order to assess the silicon state of soils, the level of plant availability of silicon, as well as to assess the potential effectiveness of solid silicon-containing compounds as a source of bioavailable silicon. The parameter “active silicon” proposed to characterize the availability of bioavailable silicon in soils includes actual silicon, i.e. the content of monosilicon acid present in the soil solution at the moment, and “potential silicon” – monosilicon acid, which can pass into the soil solution from the solid phase. Based on the “active silicon” parameter, a classification of soils has been developed depending on the level of bioactive silicon deficiency.

Keywords: research methods, active forms of silicon, natural waters, soils, plants, agrochemicals, classification of soils depending on the level of bioactive silicon deficiency.