

УДК 631.415:631.811.93:631.445.24

ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ БУФЕРНОСТИ И НАПРАВЛЕНИЯ ТРАНСФОРМАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ КРЕМНИСТЫХ ПОРОД

© 2023 г. А. В. Козлов^{1,*}, А. Х. Куликова²¹Российский государственный аграрный университет—МСХА им. К.А. Тимирязева
127434 Москва, ул. Тимирязевская, 49, Россия²Ульяновский государственный аграрный университет им. П.А. Столыпина
432017 Ульяновск, бул. Новый Венец, 1, Россия

*E-mail: a.kozlov@rgau-msha.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 12.08.2023 г.

Принята к публикации 15.09.2023 г.

Исследована вариабельность основных показателей кислотно-основной буферности дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы, а также описана динамика содержания мономеров и полимеров кремнекислоты и кислоторастворимых соединений кремнезема в почве в условиях применения мелиоративных доз различных кремнистых пород (диатомита, цеолита и бентонитовой глины 3, 6, 12 т/га). Положительное влияние на противокислотную буферную способность почвы оказали цеолитовая порода и бентонит, сдвигая H^+/OH^- -равновесие системы более, чем на 160 и 20% соответственно в зависимости от примененной дозы материала. Действие диатомита проявлялось в противощелочной области почвенной буферности, за счет которого индекс H^+/OH^- -равновесия понижался почти на 40%. На фоне применения диатомовой породы и бентонитовой глины содержание мономеров кремнекислоты в почве увеличивалось более чем в 5 и 4 раз соответственно, на фоне применения цеолита — более чем в 2 раза. Содержание полимеров кремниевых кислот в почве повышалось до 3-х и 4-х раз при применении цеолитовой и бентонитовой пород соответственно. При этом внесение в почву диатомита способствовало увеличению содержания полимеров H_4SiO_4 в 5–10 раз в зависимости от дозы материала. Содержание кислоторастворимой фракции кремниевых соединений в почве повышалось в 1.4–2.8 раза на фоне различных доз изученных пород и в целом имело различную зависимость от состава каждой из них. На основе выявленных закономерностей содержания и динамики подвижных соединений кремния в почве (мономеров и полимеров кремниевых кислот, кислоторастворимых фракций кремнезема) дана характеристика и раскрыто значение впервые предлагаемых показателей, описывающих их динамическое состояние и направления трансформации — потенциал образования мономеров ($M-A_{Si}$) и полимеров ($P-A_{Si}$) H_4SiO_4 , степень полимеризации ($Pm-V_{Si}$) и деполимеризации ($Dm-V_{Si}$) кремнекислоты, общее содержание рыхло-аморфной фракции кремнезема (Si_{AMF}) и степени аморфности Si -содержащей минеральной фазы почвы ($AMF-V_{Si}$). Изучение влияния кремниевых материалов в условиях дерново-подзолистой почвы выявило, что в зависимости от качественного состава и дозы кремнистой породы показатель $M-A_{Si}$ может увеличиваться на 30–80%, а показатель $P-A_{Si}$ может находиться в диапазоне повышения от 0.3 до 3.0 и более раз. Процессы полимеризации кремнекислоты и распада ее полимеров на мономеры, выражаемые соответственно показателями $Pm-V_{Si}$ и $Dm-V_{Si}$, также могут активно увеличиваться на фоне взаимодействия почвы с породами, мера изменения которых выражается порядком 10–40% отклонения относительно контроля. Общее содержание рыхло-аморфной фракции кремнезема в почве, выраженное показателем Si_{AMF} , может определяться составом каждой кремнистой породы, используемой в качестве мелиоранта. Если при применении диатомита показатель может уменьшаться почти на 30%, то при использовании цеолита и бентонитовой глины может происходить его увеличение на 30–100% в зависимости от дозы. Аналогичным образом может изменяться и показатель степени аморфности кремнийсодержащей части почвенного вещества ($AMF-V_{Si}$).

Ключевые слова: кремнистые породы, дерново-подзолистая почва, кислотно-основная буферность, мономеры и полимеры кремниевой кислоты, кислоторастворимая фракция кремнезема, показатели трансформации соединений кремния в почве.

DOI: 10.31857/S0002188123120098, EDN: SRXBXD

ВВЕДЕНИЕ

Занимая основную долю в валовом составе почв и почвенном растворе, кремний и его соединения до сих пор остаются теми компонентами органо-минеральной почвенной матрицы, которым в научных изысканиях уделяется пристальное внимание [1–6]. Поскольку подавляющее количество кремнийсодержащих веществ в почвах представлено сложными минералами различного генезиса и свойств, их роль во внутрпочвенных процессах до сих пор остается малоизученной [7–17]. Это относится и к пониманию аспектов участия кремниевых веществ в формировании или же оптимизации таких ценных свойств почвенного вещества как буферная способность и, в частности, буферная активность в кислотно-основном поле ионов системы ПК–почвенный раствор [18–24].

Вопреки недостаточности системных наблюдений за параметрами кислотно-основной буферности почв и, в том числе почвенного покрова агрофитоценозов, множество исследователей подтверждают ее значимость для оценки состояния кислотности пахотных земель и в целом формирования экологической устойчивости почвенного покрова агроландшафтов [25–32].

В отношении почвенного кремнезема нужно отметить, что в современной научной литературе подчеркнута крайне малое освещение вопросов состояния подвижных соединений кремния в почвах, пребывающих как в условиях естественных фитоценозов, так и в агрофитоценозах [33–36]. Более того, в условиях последних систематизированных материалов изучения динамики содержания кремниевых веществ в системе почва–растение и в целом представления об особенностях трансформации кремниевых компонентов в ППК явно недостаточно. С целью полновесного и комплексного описания их физико-химической значимости как при использовании традиционных систем удобрения и мелиорации, так и при применении альтернативных источников минерального питания культурных растений, такие исследования уже давно приобрели актуальный статус в агрохимии и агропочвоведении [37–43].

В связи с этим цель работы – анализ вариативности показателей кислотно-основной буферности дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы и оценка трансформации подвижных кремниевых соединений в условиях применения мелиоративных доз диатомовой, цеолитовой и бентонитовой пород как кремнистых мелиорантов комплексного действия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценку изменения основных показателей, характеризующих кислотно-основную буферность дерново-подзолистой почвы, а также трансформацию ее подвижных соединений кремния проводили по результатам серии полевых опытов с мелиоративными дозами кремнистых пород, заложенных на одном из полей картофелеводческого предприятия ООО “Элитхоз” (Нижегородская обл.).

Опыты представляли собой 3 микрополевых эксперимента с каждой из испытанных кремнистых пород, площадь делянки – 1 м², повторность – четырехкратная, агротехника – ручной способ на всех этапах проведения экспериментов [44]. Схема опытов – 4 варианта, однотипная для всех опытов: 1 – контроль без применения мелиорантов, 2 – порода 3 т/га, 3 – порода 6 т/га, 4 – порода 12 т/га, рендомизированное расположение делянок. Опыты проводили в период 2014–2017 гг., последовательно выращивая сельскохозяйственные культуры зернового звена севооборота: озимую пшеницу (2015 г.) – ячмень яровой (2016 г.) – горох посевной (2017 г.). Породы вносили в почву осенью 2014 г. перед посевом озимой культуры на глубину обрабатываемого слоя (15 см).

Почва экспериментального участка – подтип дерново-подзолистой типичной почвы П_д, сформированной на покровном суглинке [45, 46]. Почва характеризовалась (2014 г.) следующими физико-химическими параметрами: рН_{Н₂О} 5,9, рН_{КCl} 4,8 ед., H_T – 2,83 мг-экв/100 г, содержание Al³⁺ – 0,35 мг-экв/100 г., Ca²⁺ – 5,10, Mg²⁺ – 1,17 мг-экв/100 г, V_S – 69%. Содержание мономеров H₄SiO₄ – 16, полимеров H₄SiO₄ – 48, кислото-растворимых фракций Si = 213 мг/кг.

В качестве кремнистых пород, содержащих значительные концентрации неокристаллизованного кремнезема и наиболее часто используемых в агрономической практике в качестве мелиорантов комплексного действия, были использованы диатомит из Ульяновской обл., цеолит из Орловской обл. и бентонитовая глина из Курганской обл. Данные породы характеризовались следующими химическими показателями соответственно: рН_{Н₂О} = 7,2, 8,3 и 9,5 ед. рН, ионообменная емкость – 12–80, 34–48 и 80–150 мг-экв/100 г, пористость – 70–80, 53–61 и 48–75%, удельная поверхность – 20–50, 47–95 и 50–120 м² × 10³/кг, общее содержание кальция – 0,52, 13,3 и 1,81%, общее содержание магния – 0,48, 1,90 и 3,01%, общее содержание натрия – 0,42, 0,20 и 0,78%, общее содержание аморфного кремнезема – 42,1, 26,7 и 18,4%, содержание водорастворимых форм

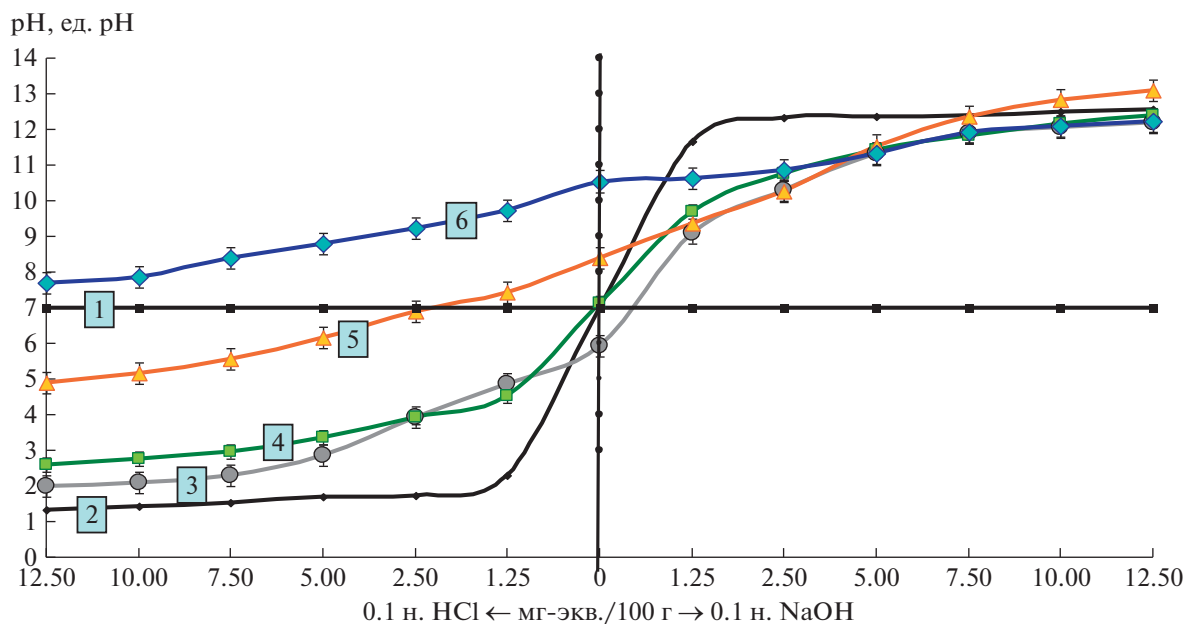


Рис. 1. Кривые параметров кислотно-основной буферности исследованных объектов: 1 — линия буферности условно абсолютного эталона (кварцевый песок), 2 — линия рН растворов HCl/NaOH в зависимости от концентрации ионов H^+/OH^- , 3 — линия буферности исследованной почвы, 4 — линия буферности образца диатомита, 5 — линия буферности образца цеолита, 6 — линия буферности образца бентонита.

кремния — 996, 1420 и 2260 мг/кг, содержание кислоторастворимых форм кремния — 12 200, 7950 и 10 500 мг/кг [39, 47, 48].

Точечные почвенные образцы (5 ед./делянку) отбирали методом конверта в дни учета урожая культурных растений, объединяя их в 1 образец, после чего доставляли в лаборатории при НГПУ им. К. Минина и определяли следующие показатели: параметры кислотно-основной буферности (S_B , S_{BE} , индекс H^+/OH^- -равновесия) определяли потенциометрическим методом Аррениуса—Надточего с помощью рН-метра—милливольтметра МАРК-903, содержание мономеров и полимеров кремнекислоты — спектрофотометрическим (молибденово-кислым) методом с экстракцией по Маллену и Райли в модификации Матыченкова с помощью спектрофотометра ПЭ-5400 ВИ. Образцы кремнистых пород также анализировали на определение показателей кислотно-основной буферности по аналогичной методике [33, 49–52].

Полученные результаты подвергали математической обработке при помощи программного пакета MS Office Excel методом анализа вариационных рядов и установления доверительных интервалов в значимости признаков [53] при помощи F -критерия Фишера ($p < 0.05$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем давать характеристику изменениям показателей кислотно-основной буферности исследованной почвы, произошедшим под влиянием мелиоративных доз кремнистых пород, необходимо было провести оценку буферных свойств самих материалов и исходной почвы (рис. 1).

Установлено, что исследованные породы обладали буферной активностью в отношении смещения H^+/OH^- -равновесия в системе, которая различалась в зависимости от породы. В частности, в сравнении с другими породами буферная способность диатомита (линия 4) оказалась очень слабой и характеризовалась выраженностью как против подкисления (S_B и S_{BE} в H^+ -интервале = 5.86 см² и 22%), так и против подщелачивания (S_B и S_{BE} в OH^- -интервале = 7.87 см² и 30%). Индекс H^+/OH^- -равновесия в веществе диатомита составил 0.75 усл. ед., что в целом свидетельствовало о малом потенциале буферной активности породы, зависящей от рН внешней среды [17, 20, 21].

Минералы и подвижные вещества, входящие в состав цеолита и глины, имели более выраженную буферную способность, в большей мере проявляющуюся против подкисления, чем против подщелачивания. Например, S_B в H^+/OH^- -ин-

Таблица 1. Изменение показателей кислотно-основной буферности почвы под влиянием кремнистых пород (среднее за 3 года)

Вариант	Площадь буферности почвы (S_B), см ²		Степень буферной емкости почвы (S_{BE}), %		Индекс H^+/OH^- -равновесия, усл. ед.
	H^+ -интервал	OH^- -интервал	H^+ -интервал	OH^- -интервал	
Контроль	4.85	8.8	19	34	0.55
Д ₁ 3 т/га	5.09	12.2	19	46	0.42
Д ₂ 6 т/га	5.44	14.3	21	54	0.38
Д ₃ 12 т/га	5.21	13.4	20	51	0.39
<i>HCP</i> ₀₅	0.66	1.8	3	5	0.05
Ц ₁ 3 т/га	9.4	9.2	36	35	1.01
Ц ₂ 6 т/га	13.3	9.4	51	36	1.42
Ц ₃ 12 т/га	14.2	9.3	54	35	1.53
<i>HCP</i> ₀₅	1.6	1.3	7	5	0.16
Б ₁ 3 т/га	6.8	10.2	26	39	0.66
Б ₂ 6 т/га	8.1	13.5	31	51	0.61
Б ₃ 12 т/га	9.6	15.3	37	58	0.63
<i>HCP</i> ₀₅	0.2	0.7	1	2	0.04

Примечание. Д – диатомит, Ц – цеолит, Б – бентонитовая глина.

тервале у цеолита составляла соответственно 13.4 и 7.46 см², а S_{BE} – 51 и 48%. У бентонита данные показатели соответственно составляли в H^+ -интервале 20.7 см² и 79%, в OH^- интервале – 7.78 см² и 30%. Закономерно, что индекс H^+/OH^- -равновесия данных пород был много больше единицы, сильно смещен в щелочную сторону и составил 1.80 и 2.67 усл. ед.

Вполне очевидно, что строение основных минералов, входящих в состав цеолитовой и бентонитовой пород, характеризующееся каркасным и полимерным строением, формирует их высокий потенциал буферной активности, а существенные концентрации ионообменных форм кальция, магния и натрия в своем составе определяют противокислотную сторону буферности [8, 19, 54, 55].

Исходная дерново-подзолистая легкосуглинистая почва также закономерно характеризовалась определенной буферной способностью в отношении нейтрализации H^+ - и OH^- -ионов. Нужно отметить, что Апах данной почвы не проявлял высокой противокислотной буферной активности против подкисления (в H^+ -интервале $S_B = 4.86$ см², $S_{BE} = 19\%$). Причиной этому была сильная выщелоченность верхних горизонтов почвенного профиля от основных катионов вследствие эволюционных мезопроцессов кислотного гидролиза твердой фазы и Al–Fe-миграции и десиликации

всей минеральной матрицы почвы [56, 57]. Вследствие чего дерново-подзолистые почвы относятся к группе почв, у которых ППК не насыщен основаниями, а их коллоидная система активно подвергается пептизации вследствие сильного проявления кислотного гидролиза вещества [58, 59].

Щелочной интервал кислотно-основной буферности исследованной почвы, наоборот, характеризовался более сильной выраженностью (в OH^- -интервале $S_B = 8.83$ см², $S_{BE} = 34\%$), что закономерно было обусловлено высокой насыщенностью ППК кислотными катионами (H^+ и Al^{3+}). При этом H^+/OH^- -равновесие в почве оказалось занижено и смещено в сторону активности ионов H^+ (0.56 усл. ед.), что свидетельствовало как о генетически низкой буферной активности естественных дерново-подзолистых почв, так и об их низком кислотно-нейтрализующем потенциале. В условиях антропогенеза и, в частности, при функционировании агроэкосистем, данные почвы достаточно легко подвергаются закислению [60, 61].

В результате проведения микрополевых опытов было установлено различное влияние кремнистых пород на показатели кислотно-основной буферности дерново-подзолистой почвы (табл. 1).

На фоне действия диатомита параметры буферной активности почвы существенно сдвигались в сторону OH^- -интервала: увеличение S_B до-

стигало 52–62%, S_{BE} – 12–20% относительно контроля, в результате чего индекс H^+/OH^- -равновесия снижался на 29–31%. По-видимому, подобная активность вещества породы была обусловлена значительным содержанием в своем составе кремниевых кислот, с одной стороны, и низкими концентрациями основных катионов, с другой стороны. Иными словами, диатомит не способствовал полезному повышению противокислотной буферности почвы в отсутствие в своем составе агентов, его активизирующих.

Применение цеолита активно способствовало увеличению показателей буферной активности почвы в H^+ -интервале, что явно подчеркивало противокислотный эффект вещества породы. На фоне ее действия и в зависимости от дозы S_B и S_{BE} увеличивались в 2.7–2.9 раза, а индекс H^+/OH^- -равновесия повышался в 2.6–2.8 раза. В OH^- -интервале буферности наблюдали некоторую тенденцию к увеличению показателей, которое не превышало 3–6% относительно контроля. Очевидно, что столь значительный ацидо-нейтрализующий эффект при применении цеолита был обусловлен как высокими концентрациями обменных форм кальция и магния в своем составе, так и выраженной ионообменной силой [54, 62, 63].

В отличие от буферного эффекта при действии диатомита, проявлявшегося в противощелочном плече, и от ярко выраженного противокислотного эффекта от буферной активности цеолита, влияние бентонитовой глины оказалось примерно равновеликим в обоих плечах кислотно-основной буферности почвы. Например, в зависимости от дозы глины показатель S_B в H^+ -интервале повышался на 40–98, в OH^- -интервале – на 15–73%, S_{BE} увеличивалась соответственно на 37–95 и на 15–71% относительно контроля. При этом индекс H^+/OH^- -равновесия увеличивался на 11–20%, причем в наибольшей мере – в варианте с минимальной дозой породы 3 т/га. По-видимому, равномерное и активное усиление буферной способности почвы за счет влияния бентонита было обусловлено как его сложным минералогическим составом, так и высокой сорбционной и ионообменной силой. В состоянии активного ионного обмена компоненты породы содержат натрий, кальций и магний, а ее высокий сорбционный эффект обусловлен сложным пакетным строением монтмориллонита и иных каркасных минералов, доминирующих в ее минералогическом составе [8, 19, 55, 64].

Изученные породы отличались повышенным содержанием неокристаллизованного (аморфного) кремнезема и кремниевых кислот, что в итоге

обуславливало наличие в их составе значительных концентраций водо- и кислоторастворимых соединений кремния [37, 39]. В связи с этим в работе изучали влияние высоких доз кремнистых пород на содержание мономеров и полимеров кремниевой кислоты в почве, а также на концентрацию кислоторастворимой фракции кремнезема и его активных соединений [33]. В связи с тем, что кремниевые кислоты способны активно подвергаться процессам полимеризации и распада полимеров на мономеры, а также образовывать высокодисперсные коллоидные растворы [65–67], далее в работе рассматривали различные массовые соотношения указанных соединений в динамике по годам исследования, которые описывали общие направления химической трансформации подвижных соединений кремния в почве.

На рис. 2 показана динамика содержания мономеров кремниевой кислоты в дерново-подзолистой почве при действии кремнистых пород. Было установлено многократное повышение концентрации монокремниевой кислоты в почве, в особенности в вариантах с применением диатомита и бентонитовой глины. В среднем за 3 года на фоне влияния диатомита содержание мономеров в почве достигало 2.6–5.1-кратного превышения контроля, бентонита – 2.3–4.7-кратного. При применении цеолитовой породы кратность увеличения показателя также была существенной, но не столь значительной: в зависимости от дозы в 1.6–2.5 раза относительно контроля.

В динамике по годам исследования нужно отметить, что пролонгация положительного эффекта увеличения содержания мономеров кремниевой кислоты наблюдали в вариантах применения каждой из пород, однако ее достоверное увеличение отмечено только в опытах с диатомитом и бентонитом и в особенности в вариантах со средней (6 т/га) и высокой (12 т/га) дозами.

В отличие от мономеров кремниевой кислоты, содержание которых в почве имело выраженную динамику по годам исследования и характеризовалось относительно увеличенным количеством в условиях применения диатомитовой породы и глины, содержание полимеров H_4SiO_4 в почве оказалось наиболее высоким и варибельным по годам исследования только в вариантах с применением диатомита (рис. 3). В вариантах с внесением в почву цеолита и бентонита содержание поликремниевой кислоты в почве также оказалось высоким, но степень его увеличения не превышала 1.5–2.8-кратного при применении цеолита и 2.8–4.0-кратного – бентонитовой глины.

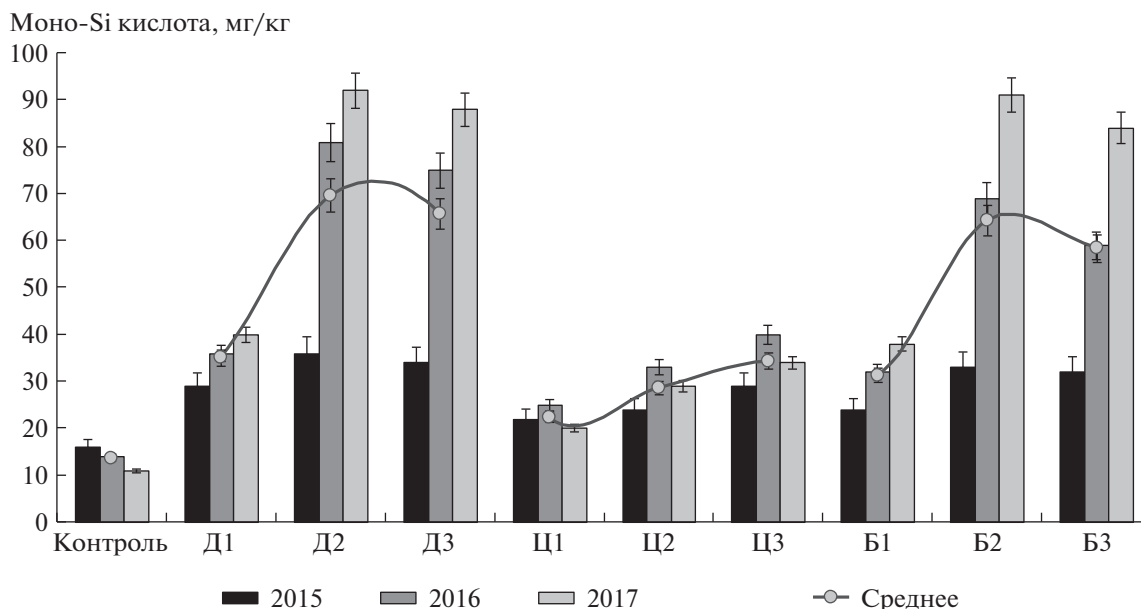


Рис. 2. Динамика содержания мономеров кремниевой кислоты в почве под влиянием кремнистых пород.

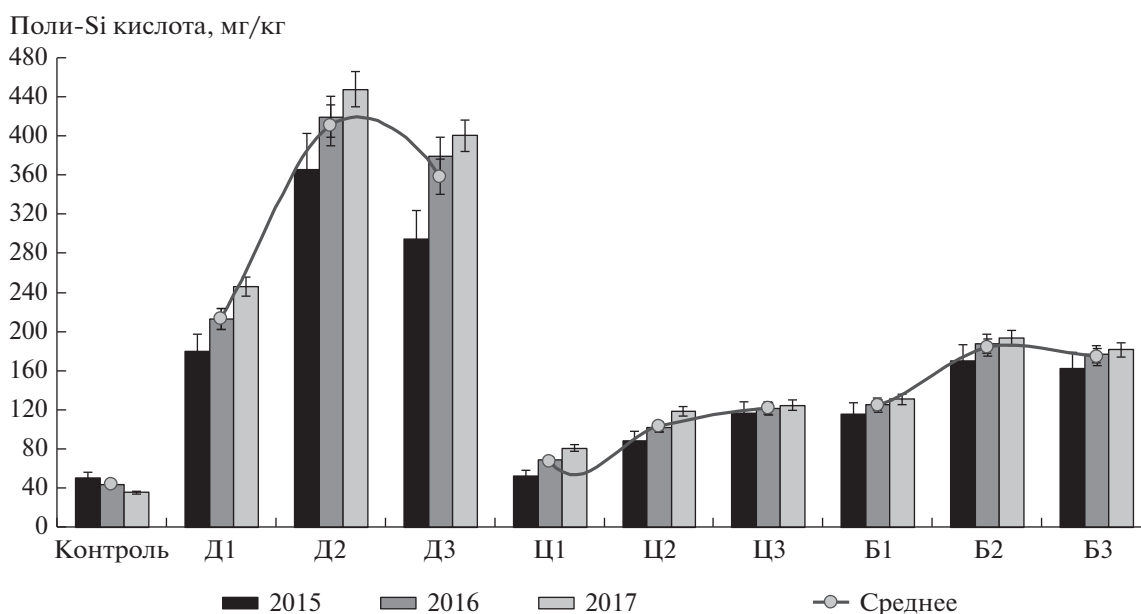


Рис. 3. Динамика содержания полимеров кремниевой кислоты в почве под влиянием кремнистых пород.

В условиях действия диатомовой породы увеличение содержания полимеров кремниевой кислоты достигало 4.9–9.4-кратной степени относительно контроля. Очевидно, что столь высокая мера воздействия диатомовой и бентонитовой пород на содержание мономеров и полимеров кремниевых кислот в почве была обусловлена повышенным содержанием водо- и кислоторастворимых соединений кремнезема в исходных материалах, которые, как известно, в активной степени спо-

собны подвергаться полимеризации в водной системе с образованием высокодисперсных коллоидных растворов и в последствии – распаду полимеров на мономеры при снижении их содержания в жидкой фазе [66, 68].

Динамика содержания кислоторастворимых соединений кремния в почве, переходящих в 0.1 н. HCl, имела положительный вид по годам исследования в вариантах с применением всех изученных пород. В особенности, данная законо-

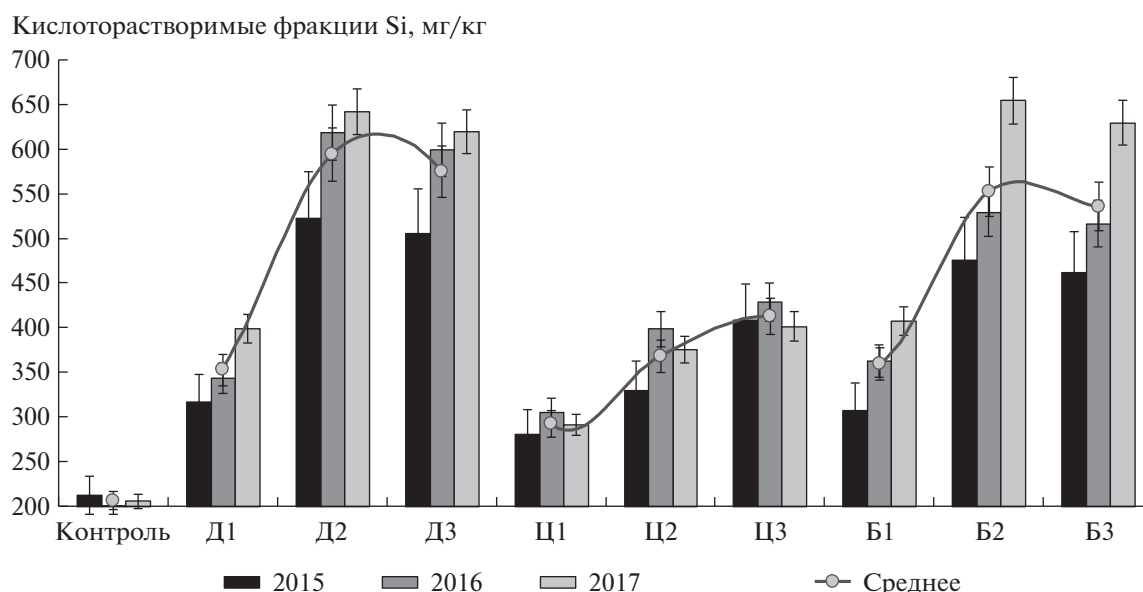


Рис. 4. Динамика концентрации кислоторастворимой фракции кремнезема в почве под влиянием кремнистых пород.

мерность проявлялась в вариантах с бентонитовой глиной (рис. 4). Нужно отметить, что степень увеличения концентрации изученных веществ была примерно одинаковой как в вариантах с бентонитовой глиной, так и в вариантах с диатомовой породой. В частности, при внесении в почву 1-й дозы материалов (3 т/га) содержание кислоторастворимых форм кремнезема повышалось в 1.7 раза, 2-й дозы – соответственно в 2.9 и 2.7 раза, 3-й дозы – в 2.8 и 2.6 раза.

В условиях применения цеолитовой породы концентрация кислоторастворимого кремнезема также увеличивалась, но менее значительно: в зависимости от дозы материала в 1.4–2.0 раза. Вполне вероятно, что положительное влияние изученных материалов на этот показатель почвы было обусловлено высокими концентрациями в их составе аморфного кремнезема [69, 70], который характеризуется неокристаллизованным строением и подвержен активной трансформации во внутрипочвенных условиях, в частности, в условиях почвенного раствора кислых почв.

Содержание в почве кислоторастворимых соединений кремния является наиболее информативным показателем, характеризующим состояние подвижности всех кремнийсодержащих веществ в органо-минеральной почвенной матрице [33, 71, 72]. Данная фракция формируется из кремниевых кислот, непрочных аморфных структур и кремнийорганических соединений [73, 74]. В связи с этим массовое соотношение концентрации мономеров и полимеров кремнекислоты к содержанию кислоторастворимых кремниевых

соединений может отражать сопряжение процессов преобразования неокристаллизованного кремнезема в кислотные формы и процессов перехода в почвенный раствор, т.е. показывает массовую долю кислотных веществ в общем запасе подвижного кремния почвы. Таким образом, данные показатели характеризуют уровень потенциальной химической активности и наибольшей подвижности Si в жидкой фазе почв. Рис. 5 демонстрирует данные соотношения, рассчитанные по результатам проведенных полевых экспериментов.

Было установлено, что доля мономеров H_4SiO_4 в кислоторастворимой части почвенного кремнезема увеличивалась в вариантах с применением диатомовой и бентонитовой пород. Причем данное повышение показателя происходило примерно в равной мере в варианте с дозой в 6 т/га – на 76–77%. В вариантах с обработкой почвы цеолитом показатель увеличивался на 18 и 26% при средней и максимальной его дозе соответственно.

Доля полимеров кремнекислоты в кислоторастворимой фракции почвы оказалась значительно увеличена в вариантах с внесением диатомита – более, чем в 2.8–3.3 раза в зависимости от дозы. В условиях действия цеолита и бентонита также наблюдали повышение данного показателя, но не в столь существенной степени – на 33–39% в вариантах с цеолитом и на 57–64% – в вариантах с бентонитовой глиной.

По-видимому, усиленное образование мономеров кремниевой кислоты в почве, обработан-

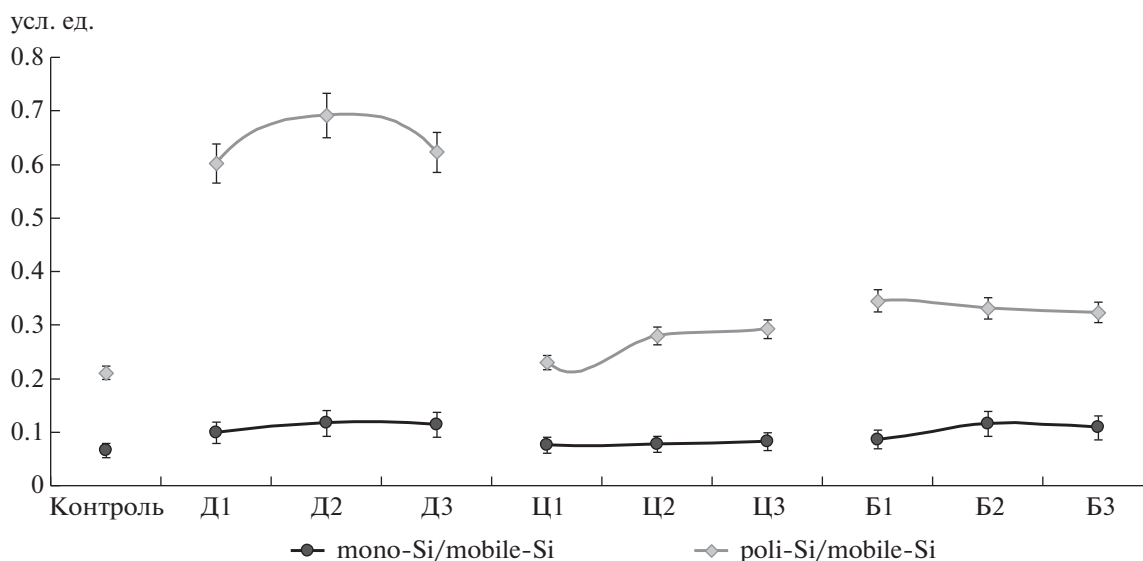


Рис. 5. Изменение соотношения содержания кремниевых кислот (мономеров и полимеров) к общему содержанию кислоторастворимых соединений кремния в почве под действием кремнистых пород (среднее за 3 года).

ной бентонитом и в особенности диатомитом, было обусловлено высокой концентрацией в породах кислоторастворимых соединений, а в случае с диатомовой породой — еще и повышенным содержанием аморфного кремнезема. Этим же, вполне очевидно, была обусловлена и максимальная интенсивность полимеризации мономеров H_4SiO_4 в почве, обработанной диатомитом. В вариантах с бентонитовой глиной процессы оказались аналогичными, но не столь выраженными. В вариантах с цеолитом процессы формирования полимеров кремнекислоты проявлялись самым замедленным образом, что могло быть обусловлено особенностями кристаллической решетки клиноптилолита как основного минерала данной породы [62, 63].

Помимо фиксированного образования коллоидных структур полимеров и мономеров кремниевой кислоты из неокристаллизованного кремнезема, в почвах непрерывно происходит динамическая полимеризация мономеров H_4SiO_4 одновременно с распадом образованных коллоидных полимеров. Динамика данных процессов в системе жидкая фаза—ППК весьма интенсивна во времени, в связи с чем их достаточно сложно отследить количественно. Причиной тому является их существенная зависимость от ряда физико-химических факторов и условий, к которым относят исходное содержание свободной воды в почве, стабильность образованных коллоидных мицелл и наличие физико-химических центров полимеризации, а также кислотно-основная активность почвенного раствора, состав органиче-

ского вещества, специфика образования органо-минеральных комплексов и многие другие особенности почвенной системы [65, 66, 75].

Процессы многочисленного соединения и распада полимерных коллоидов H_4SiO_4 находятся в динамическом равновесии и при непосредственном контакте почвенного раствора и тонкодисперсной фракции органо-минеральной матрицы почвы, при этом концентрацию мономеров и полимеров кремнекислоты аналитически определяют из одной вытяжки [33, 72]. В связи с этим массовое соотношение содержания полимеров (мономеров) кремниевых кислот к суммарному их общему содержанию в почве может отражать сопряжение процессов полимеризации и деполимеризации общей H_4SiO_4 . Таким образом, данные показатели характеризуют уровень химической активности образования и распада полимеров почвенной кремнекислоты. На рис. 6 показаны такие соотношения, вычисленные по данным проведенных полевых экспериментов.

Прежде всего нужно отметить, что в исходной почве, а также в почве в вариантах всех опытов с породами уровень накопления полимеров кремнекислоты был много больше уровня накопления ее мономеров. Иными словами, потенциал полимеризации мономеров H_4SiO_4 в дерново-подзолистой почве был больше, чем активность распада ее полимеров.

Далее было установлено, что полимеризация кремнекислоты в почве существенно усиливалась в вариантах с ее обработкой диатомовой породой

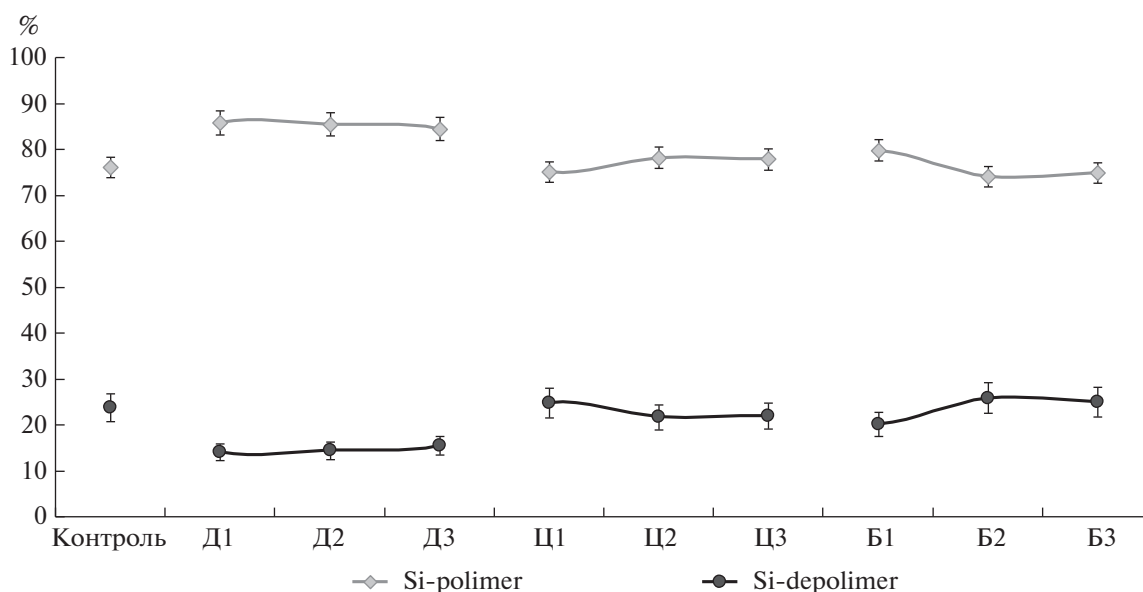


Рис. 6. Изменение долевого содержания кремниевых кислот (мономеров и полимеров) в общем содержании кислотных соединений кремния в почве под действием кремнистых пород (среднее за 3 года).

и практически вне зависимости от дозы. В частности, доля полимеров кремниевых кислот в почве увеличивалась на 11–13% относительно контроля. В условиях применения бентонитовой глины потенциал полимеризации кремнекислоты несколько повышался только на фоне с минимальной дозой (на 5%), а в условиях применения цеолита – на фоне со средней и максимальной дозами (на 2–3%).

В отличие от активизации образования полимеров кремниевых кислот в почве, обработанной диатомитом, степень их деполимеризации комплексно уменьшалась. В зависимости от дозы материала потенциал распада полимеров на мономеры снижался на 35–41%, причем в вариантах от большей дозы к меньшей. В условиях обработки почвы различными дозами цеолита данный показатель уменьшался (на 7–9%), при применении бентонитовой глины – несколько увеличивался (на 5–9%).

Охарактеризованные взаимосвязи на уровне содержания мономеров и полимеров H_4SiO_4 в дерново-подзолистой почве находятся в тесной зависимости от содержания аморфного кремнезема, являющегося приоритетным источником образующихся коллоидов монокремниевой кислоты, с одной стороны, и физико-химическим центром их полимеризации, с другой стороны [67, 69, 75].

Известно, что кремнийсодержащие вещества почв, находящиеся в неокристаллизованном состоянии, имеют относительно непостоянный со-

став за счет того, что являются промежуточными структурами между истинными кремнистыми минералами и высокомолекулярными полимерами кремниевых кислот [65, 68]. При этом аморфный статус частиц кремнезема в почвах может быть обусловлен природой их “носителя” для внутрипочвенных процессов ионного обмена с почвенным раствором, слабыми амфотерными свойствами, усиленной податливостью к полимеризации и деполимеризации коллоидных частиц кремниевых кислот и других веществ на своей поверхности, взаимодействием с органической составляющей почвенной матрицы, с микробиоценозами и корневыми экссудатами фитоценозов, а также многими другими явлениями [71, 73, 74]. В итоге главным следствием множества процессов, в которых задействованы аморфные и мицеллярные кремниевые структуры, является их участие практически во всех химических и биологических циклах почвенного тела [37, 57, 76].

В связи с этим прямой аналитический учет содержания неокристаллизованных структур кремнезема в почвах будет сопровождаться множеством сложностей и, кроме того, не предоставит исчерпывающего представления об аморфном состоянии всего кремнийсодержащего вещества в почвенной матрице. Но если условно принять на постоянную величину содержание кислоторастворимых фракций кремнезема и вычтуть из него величину содержания мономеров и полимеров кремнекислоты, то полученная разность в определенной мере позволит рассматривать уро-

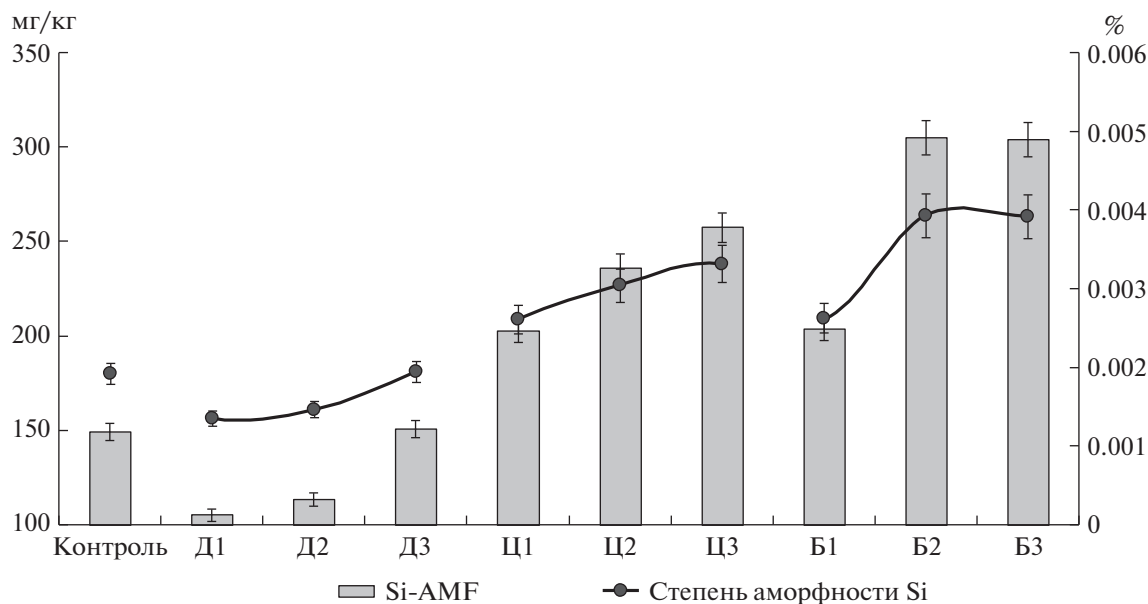


Рис. 7. Изменение содержания рыхло-аморфных соединений кремнезема и степени его аморфности в почве под действием кремнистых пород (среднее за 3 года).

вень содержания аморфных частиц, присутствующих в почвенной органико-минеральной матрице. Исходя из того, что в 0.1 н. HCl переходят в основном неокристаллизованные и слабокристаллизованные структуры высокодисперсного кремнезема, а также собственно мономеры и полимеры кремниевых кислот, указанную форму предлагают именовать “рыхло-аморфной” фракцией кремнезема в почвах.

На рис. 7 показано изменение содержания рассмотренных рыхло-аморфных соединений кремния в почве в зависимости от примененной кремнистой породы и ее дозы. Было определено, что обработка почвы диатомитом не способствовала увеличению содержания в ней рыхло-аморфной фракции кремнезема. Наоборот, в вариантах с минимальной и средней дозами материала показатель снижался соответственно на 29 и 24%, и только в варианте с дозой 12 т/га соответствовал контролю. Необходимо признать, что пониженный уровень концентрации рыхло-аморфного кремнезема в почве, обработанной диатомовой породой, закономерно был обусловлен активизацией процессов образования мономеров кремнекислоты с одновременным усилением полимеризации ее коллоидных мицелл, что подтверждено данными, показанными на рис. 2 и 3. Кроме того, в указанные процессы, очевидно, вовлекались не только аморфные структуры кремния породы, но и неокристаллизованный кремнезем самой почвы, поскольку уровень его содер-

жания в вариантах с применением диатомита оказался меньше, чем в контроле. По причине увеличения дозы породы доля аморфной составляющей в почве повышалась, и вследствие чего ее превращение в кремниевые кислоты замедлялось, и часть неокристаллизованных структур от породы оставалась в неактивном состоянии.

Применение цеолита способствовало повышению концентрации рыхло-аморфных соединений в почве в зависимости от дозы на 36–73%. Применение бентонитовой глины наиболее увеличивало показатель – на 37–104%, также в зависимости от дозы материала.

Степень аморфности почвенного кремнезема, рассчитанная как соотношение содержания рыхло-аморфных соединений кремнезема в почве к валовому содержанию в ней кремния, по сути отражающая долю наиболее химически податливых к превращениям его неокристаллизованных структур, изменялась комплементарно рассмотренному выше показателю. В этом случае важно указать на достаточно низкий уровень степени аморфности Si-содержащего минерального вещества почвы, который исчисляется сотыми долями процента. Данная закономерность подтверждена ранними классическими исследованиями А.А. Роде, который предполагал [76], что если в почвах и содержатся рыхлые структуры кремнезема, то их содержание не должно превышать десятых и сотых долей от содержания валового кремния.

В отношении результатов, полученных в вариантах с обработкой почвы цеолитом, нужно отметить, что сохранение в почве аморфных структур кремнезема должно было быть обусловлено низким потенциалом образования как мономеров, так и полимеров кремнекислоты, а также сдерживанием процессов их полимеризации и распада. При этом данные явления вполне могли быть определены и относительно заниженным содержанием кислоторастворимых соединений кремния в составе самой породы, так и достаточно высокой степенью окристаллизованности составляющих ее минералов. Как следствие, такие особенности существенно замедляют интенсивность физико-химического превращения коллоидов во внутритпочвенных условиях [68, 75].

Наибольшая концентрация рыхло-аморфной фракции кремнезема и высокая степень аморфности минеральных кремниевых частиц в почве, выявленные в вариантах с применением бентонитовой глины, могли быть обусловлены весьма существенным содержанием кислоторастворимых соединений кремния в составе породы, которые и способствовали активному пополнению тонкодисперсной части почвы аморфными микрочастицами кремнезема. При этом повышенная фиксация мономеров H_4SiO_4 в почве (рис. 2), относительно высокий и примерно равновеликий уровень образования мономеров и полимеров кремнекислоты (рис. 5) с одновременно пониженной активностью их полимеризации и распада (рис. 6) очевидно могли быть обусловлены значительным содержанием водорастворимых форм кремния в самой породе. Также данным процессам, очевидно, способствовало тонкодисперсное (глинистое) строение большинства минералов, входящих в состав бентонита.

На основе собственных результатов различных исследований, а также на основе анализа научной литературы по химии кремниевых веществ было определено, что аморфные (неокристаллизованные) формы и ультрамикроскопические частицы кремнистых минералов в совокупности с кремниевыми кислотами формируют в почве сложную систему высокомолекулярных полимеров и кластерных образований, взаимодействие между которыми определяется динамикой концентрации

мономеров H_4SiO_4 при участии коллоидной фазы почвенного раствора и его кислотно-основной активностью, наличием твердой поверхности и степенью ее дисперсности, необходимой для эффекта полимеризации и распада ее многочленов, а также уровнем содержания иных веществ, в том числе ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , которые активно участвуют в химизме различных соединений кремния в почвах.

Данные процессы очень сложны в абсолютном аналитическом учете и при отслеживании своей динамики, а фиксированное определение в почве содержания мономеров и полимеров кремниевых кислот, а также кислоторастворимых соединений Si не дает полноценного понимания процессов их превращения. В связи с этим, для изучения состояния кремния в почве нами предложено использовать показатели, производные от упомянутых выше характеристик. Данные показатели необходимы в дополнение к критериям В.В. Матыченкова [33, 72], совокупность которых позволит приблизиться к комплексной оценке состояния кремниевых веществ почвы:

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

$$M-A_{Si} = \frac{C_{\text{МОНОКРЕМН. КИСЛОТА}}}{C_{\text{КИСЛОТОРАСТВ. КРЕМНИЙ}}} \quad (1)$$

где $C_{\text{монокремн.кислота}}$ – содержание монокремниевых кислот, мг/кг, $C_{\text{кислотораств.кремний}}$ – содержание кислоторастворимых соединений кремния, мг/кг;

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

$$P-A_{Si} = \frac{C_{\text{ПОЛИКРЕМН. КИСЛОТА}}}{C_{\text{КИСЛОТОРАСТВ. КРЕМНИЙ}}} \quad (2)$$

где $C_{\text{поликремн.кислота}}$ – концентрация поликремниевых кислот, мг/кг, $C_{\text{кислотораств.кремний}}$ – концентрация кислоторастворимых соединений кремния, мг/кг;

3 – степень полимеризации кремниевых кислот в почве, %:

$$Pm-V_{Si} = \frac{C_{\text{ПОЛИКРЕМН. КИСЛОТА}}}{C_{\text{МОНОКРЕМН. КИСЛОТА}} + C_{\text{ПОЛИКРЕМН. КИСЛОТА}}} \times 100, \quad (3)$$

где $C_{\text{поликремн.кислота}}$ – концентрация поликремниевых кислот, мг/кг, $C_{\text{монокремн.кислота}}$ – концентра-

ция монокремниевых кислот, мг/кг, 100 – коэффициент перевода в %;

4 – степень деполимеризации кремниевых кислот в почве, %:

$$Dm-V_{Si} = \frac{C_{\text{МОНОКРЕМН. КИСЛОТА}}}{C_{\text{МОНОКРЕМН. КИСЛОТА}} + C_{\text{ПОЛИКРЕМН. КИСЛОТА}}} \times 100, \quad (4)$$

где $C_{\text{поликремн.кислота}}$ – концентрация поликремниевых кислот, мг/кг, $C_{\text{монокремн.кислота}}$ – концентрация монокремниевых кислот, мг/кг, 100 – коэффициент перевода в %;

5 – содержание рыхло-аморфных соединений кремния в почве, мг/кг:

$$Si_{AMF} = C_{\text{КИСЛОТОРАСТВ. КРЕМНИЙ}} - C_{\text{МОНОКРЕМН. КИСЛОТА}} - C_{\text{ПОЛИКРЕМН. КИСЛОТА}}, \quad (5)$$

где $C_{\text{кислотораств.кремний}}$ – содержание кислоторастворимых соединений кремния, мг/кг, $C_{\text{монокремн.кислота}}$ – концентрация монокремниевых кислот, мг/кг, $C_{\text{поликремн.кислота}}$ – концентрация поликремниевых кислот, мг/кг;

6 – степень аморфности кремниевой части минеральной матрицы в почве, %:

$$AMF-V_{Si} = \frac{Si_{AMF}}{Si_{\text{ВАЛОВ. СОДЕРЖАНИЕ}}} \times 100, \quad (6)$$

где Si_{AMF} – содержание рыхло-аморфных соединений кремния, мг/кг, $Si_{\text{валов.содержание}}$ – общее (валовое) содержание кремния в почве, %, 100000 – коэффициент пересчета мг/кг в %, 100 – коэффициент перевода в %.

На примере изучения дерново-подзолистых легкосуглинистых почв в агрофитоценозах почвенного покрова Нижегородской обл. при применении кремнийсодержащих пород как комплексных мелиорантов предлагаемые показатели, рассчитанные в данном исследовании, характеризовали взаимосвязь между процессами образования из аморфного кремнезема полимеров и мономеров кремнекислоты, количественно определили активность распада ее полимеров и полимеризации ее мономеров, а также описали интенсивность аккумуляции рыхло-аморфных структур SiO_2 в почве и выделили степень аморфности (неокристаллизованности) ее кремнийсодержащей части.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в микрополевых опытах было установлено положительное действие цеолита и бентонитовой глины на противокислотную сторону буферности дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы с существенным сдвигом ин-

декса H^+/OH^- -равновесия соответственно на 158–178 и 11–20% в зависимости от дозы материалов. Влияние диатомовой породы распространялось на противощелочное плечо почвенной буферности, снижая индекс H^+/OH^- -равновесия на 24–39%.

Применение диатомита и глины способствовало увеличению концентрации мономеров кремнекислоты в почве более чем в 5 и 4 раз соответственно, применение цеолита – более чем в 2 раза. Содержание полимеров кремниевых кислот в почве повышалось соответственно до 3-х и 4-х раз при применении цеолитовой и бентонитовой пород. Внесение в почву диатомита увеличивало концентрацию полимеров H_4SiO_4 в 5–10 раз также в зависимости от дозы материала. Содержание кислоторастворимой фракции кремниевых соединений в почве повышалось в 1.4–2.8 раза при применении различных доз изученных пород.

Количественное сопряжение коллоидов кремниевых кислот в виде мономеров и полимеров с подвижной частью кремнезема дерново-подзолистой почвы, активизация процессов полимеризации коллоидов H_4SiO_4 и особенности распада ее полимеров на мономеры, а также неодинаковое содержание рыхло-аморфной части кремнезема и степень аморфности ее кремнийсодержащих минеральных структур в комплексе позволили анализировать состояние и направление трансформации подвижных соединений кремния в почвах на основе показателей потенциала образования мономеров–полимеров кремнекислоты в почве ($M-A_{Si}$ и $P-A_{Si}$), степени полимеризации ее кремниевых кислот и распада их мицеллярных полимеров ($Pm-V_{Si}$ и $Dm-V_{Si}$), а также общего состояния аморфности Si-содержащей минеральной фазы почвы и содержания в ней рыхло-аморфных структур кремнезема (Si_{AMF} и $AMF-V_{Si}$).

На примере изучения влияния кремниевых материалов на трансформацию различных кремниевых соединений в дерново-подзолистой почве отмечено, что в зависимости от качественного состава и дозы кремнистой породы показатель $M-A_{Si}$ увеличивался на 30–80%, а показатель $P-A_{Si}$ находился в диапазоне повышения от 0.3 до 3.0 и более раз. Процессы полимеризации кремнекислоты и распада ее полимеров на мономеры, выра-

жаемые соответственно показателями $Pm-V_{Si}$ и $Dm-V_{Si}$, также активно увеличивались на фоне взаимодействия почвы с породами, мера изменения которых выражалась порядком 10–40% отклонения относительно контроля. Изменение общего содержания рыхло-аморфной фракции кремнезема в почве, выраженное показателем Si_{AMF} , определялось составом каждой кремнистой породы, использованной в качестве мелиоранта. Если при применении диатомита показатель уменьшался почти на 30%, то при использовании цеолита и бентонитовой глины происходило его увеличение на 30–100% в зависимости от дозы. Аналогичным образом изменялся показатель степени аморфности кремнийсодержащей части почвенного вещества ($AMF-V_{Si}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурашкина М.А., Копцик Г.Н., Саузард Р.Дж., Чижикова Н.П. Соединения железа, алюминия, кремния и марганца в почвах лесных экосистем таежной зоны // Почвоведение. 2004. № 1. С. 40–49.
2. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Лысак Л.В., Завгородняя Ю.А., Чалова Т.С., Карпунин М.М., Изосимова Ю.Г. Биологические характеристики и содержание подвижных соединений Fe, Al и Si в ризосфере ели в подзолистой почве // Почвоведение. 2018. № 11. С. 1330–1339.
3. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Изосимова Ю.Г. Подвижные соединения Al и Si в палево-подзолистых почвах Центрального лесного заповедника: содержание, распределение по профилю и гранулометрическим фракциям // Почвоведение. 2017. № 6. С. 672–679.
4. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Максимова Ю.Г. Соединения Al, Fe и Si в вытяжках Тамма и Мера-Джексона в перегнойно-торфянисто-подзолисто-глеевой почве: содержание, запасы, распределение по профилю и гранулометрическим фракциям // Почвоведение. 2014. № 5. С. 537–545.
5. Harley A.D., Gilkes R.J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview // Nutr. Cycl. Agroecosyst. 2000. V. 56 (1). P. 11–36.
6. Heather A.C., Carole C.P. Silica in plants: biological, biochemical and chemical studies // Ann. Bot. 2007. V. 100 (7). P. 1383–1389.
7. Казаков Н.В., Лящевская М.С., Гребенникова Т.А. Условия формирования почвы на диатомитовых отложениях (Южная Камчатка) // Вестн. КраУНЦ. Науки о Земле. 2013. № 2 (22). С. 168–177.
8. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Топунова И.В. Изменение бентонита в торфянисто-подзолисто-глеевой почве в условиях модельного полевого опыта // Вестн. МГУ. Сер. 17. Почвоведение. 2013. № 3. С. 8–18.
9. Соколова Т.А. Процессы разрушения кварца, аморфных минералов кремнезема и полевых шпатов в модельных опытах и в почвах: возможные механизмы, скорость, диагностика (анализ литературы) // Почвоведение. 2013. № 1. С. 98–112.
10. Соколова Т.А. Роль почвенной биоты в процессах выветривания минералов (обзор литературы) // Почвоведение. 2011. № 1. С. 64–81.
11. Толпешта И.И., Соколова Т.А., Изосимова Ю.Г. Краткосрочные изменения биотита различных гранулометрических фракций в подзолистой почве в полевом модельном эксперименте // Почвоведение. 2019. № 10. С. 1211–1224.
12. Чижикова Н.П., Омарова Е.О., Зенова Г.М., Манучаров А.С. Взаимодействие циано-актиномицетных сообществ с глинистыми минералами // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2008. Т. 61. С. 50–59.
13. Чижикова Н.П., Харитоновна Г.В., Матюшкина Л.А., Коновалова Н.С., Стенина А.С. Дифференциация слоистых силикатов и биогенного кремнезема в луговых подбелах Среднеамурской низменности // Почвоведение. 2013. № 8. С. 980–992.
14. Чижикова Н.П., Прокашев А.М. Минералогический состав тонкодисперсных фракций (<1, 1–5, 5–10 мкм) агродерново-подзолистых почв со сложным органопротилем в Вятском Прикамье // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2016. Вып. 84. С. 10–28.
15. Чижикова Н.П., Гамзиков Г.П., Четченко Е.С. Особенности профильного распределения и кристаллохимии слоистых силикатов в почвах лесостепи Предбайкалья // Почвоведение. 2018. № 1. С. 93–110.
16. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A. Influence of plant association on the silicon cycle in the soil–plant system // Appl. Ecol. Environ. Resh. 2012. V. 10 (4). P. 547–560.
17. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A. The relationship between silicon and soil physical and chemical properties // Silicon in Agriculture. Studies in Plant Science. Amsterdam, 2001. P. 209–220.
18. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Русакова Е.С. Вклад отдельных реакций в формирование кислотнo-основной буферности почв пойм ручьев (Центр.-лесной гос. заповедник) // Почвоведение. 2016. № 4. С. 434–447.
19. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
20. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Тула: Гриф и К, 2012. 124 с.
21. Соколова Т.А., Мотузова Г.В., Малинина М.С., Обуховская Т.Д. Химические основы буферности почв. М.: Ид-во МГУ, 1991. 106 с.
22. Трофимов С.Я., Горшкова Е.И., Салгагарова И.А. Ионный обмен и адсорбция в почвах. М.: Изд-во КДУ, 2008. 98 с.
23. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A. Silicon fertilizers: agricultural and environmental impacts // Fertilizers: components, uses in agriculture and environmental impacts. N.Y., 2014. P. 182–198.

24. *Tubana B.S., Babu T., Datnoff L.E.* A review of silicon in soils and plants and its role in US agriculture: history and future perspectives // *Soil Sci.* 2016. V. 181 (9/10). P. 393–411.
25. *Ересько М.* Кислотно-основная буферность почв как индикатор устойчивости экосистемы // *Земля Беларуси.* 2014. № 4. С. 36–44.
26. *Максимова Ю.Г., Маряхина Н.Н., Толпешта И.И., Соколова Т.А.* Кислотно-основная буферность подзолистых почв и ее изменение под влиянием обработок реактивами Мера–Джексона и Тамма // *Почвоведение.* 2010. № 10. С. 1208–1220.
27. *Мотузова Г.В.* Природа буферности почв к внешним химическим воздействиям // *Почвоведение.* 1994. № 4. С. 46–52.
28. *Надточий П.П., Мыслыва Т.Н.* Эталонные величины кислотно-основной буферности дерново-подзолистых почв для фонового мониторинга // *Агрохимия.* 2014. № 3. С. 83–89.
29. *Назырова Ф.И.* Влияние удобрений на буферные свойства чернозема типичного карбонатного // *Агрохимия.* 2002. № 2. С. 5–12.
30. *Ронжина Т.В., Кречетов П.П.* Изменение кислотно-основного состояния почв в результате реализации механизмов геохимической буферности при импактном воздействии минерализованных вод на дерново-подзолистые почвы // *Фундамент. исслед.-я.* 2013. № 10 (6). С. 1293–1296.
31. *Русакова Е.С., Ишкова И.В., Толпешта И.И., Соколова Т.А.* Кислотно-основная буферность почв транзитных и транзитно-аккумулятивных позиций ненарушенных ландшафтов Южной тайги // *Почвоведение.* 2012. № 5. С. 562–573.
32. *Lehmann J., Kleber M.* The contentious nature of soil organic matter // *Nature.* 2015. V. 528 (7580). P. 60–68.
33. *Матыченков И.В., Хомяков Д.М., Пахненко Е.П., Бочарникова Е.А., Матыченков В.В.* Подвижные кремниевые соединения в системе почва–растение и методы их определения // *Вестн. МГУ. Сер. 17. Почвоведение.* 2016. № 3. С. 37–46.
34. *Самсонова Н.Е.* Кремний в растительных и животных организмах // *Агрохимия.* 2019. № 1. С. 86–96.
35. *Чао Л., Кси Б., Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Хомяков Д.М., Пахненко Е.П.* Влияние недостатка увлажнения и повышенного содержания соли на кремниевое состояние почв европейской части России и центрального Китая // *Вестн. МГУ. Сер. 17. Почвоведение.* 2018. № 3. С. 16–22.
36. *Ma J.F., Yataji N.* Silicon uptake and accumulation in higher plants // *Trend. Plant Sci.* 2006. V. 11 (8). P. 392–397.
37. *Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Матыченков И.В.* Кремниевые удобрения и мелиоранты: история изучения, теория и практика применения // *Агрохимия.* 2011. № 7. С. 84–96.
38. *Дистанов У.Г.* Кремнистые породы СССР. Казань: Татар. кн. изд-во, 1976. 412 с.
39. *Куликова А.Х.* Кремний и высококремнистые породы в системе удобрения сельскохозяйственных культур. Ульяновск: Ульяновск. ГСХА им. П.А. Столыпина, 2013. 176 с.
40. *Самсонова Н.Е.* Кремний в почвах и растениях // *Агрохимия.* 2005. № 6. С. 76–86.
41. *Belanger R.R.* The role silicon in plant–pathogen interaction: toward universal model // III Silicon in Agriculture Conference. Uberlandia: Universodate Federal de Uberlandia, 2005. P. 34–40.
42. *Hodson M.J., White P.J., Mead A., Broadley M.R.* Phylogenetic variation in the silicon (Si) composition of plants // *Ann. Bot.* 2005. V. 96. P. 1027–1046.
43. *Pirzad A., Mohammadzadeh S.* Zeolite use efficiency variation under water deficit stress in grass pea and lentil // *Журн. Сибир. фед. ун-та. Сер.: биол.* 2016. № 9 (3). С. 291–303.
44. *Пискунов А.С.* Методы агрохимических исследований. М.: КолосС, 2004. 312 с.
45. *Полякова Н.В., Володина Е.Н., Платонычева Ю.Н.* Рабочая классификация почв Нижегородской области. Н. Новгород: НГСХА, 2017. 64 с.
46. *Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И.* Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
47. *Кусова Н.В., Степанова Л.П.* Кипящие камни (цеолиты). Орел: ОрелГАУ, 2005. 18 с.
48. *Мостальгина Л.В., Елизарова С.Н., Костин А.В.* Бентонитовые глины Зауралья: экология и здоровье человека. Курган: Изд-во Курган. гос. ун-та, 2010. 148 с.
49. *Мамонтов В.Г., Гладков А.А.* Практикум по химии почв. М.: ФОРУМ, ИНФРА-М, 2015. 272 с.
50. *Надточий П.П.* Определение кислотно-основной буферности почв // *Почвоведение.* 1993. № 4. С. 34–39.
51. *Надточий П.П.* Опыт составления картограммы кислотно-основной буферности почв // *Агрохимия.* 1996. № 6. С. 20–26.
52. *Практикум по агрохимии /* Под ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001. 689 с.
53. *Доспехов Б.А.* Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М.: Альянс, 2011. 352 с.
54. *Рабо Дж.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980. Т. 1. 502 с.
55. *Евтюхов С.А., Березюк В.Г.* Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинок, супесь, цеолит) // *Журнал прикл. химии.* 2003. Т. 76. Вып. 9. С. 1454–1457.
56. *Почвообразовательные процессы /* Под ред. М.С. Симаковой, В.Д. Тонконового. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. 510 с.
57. *Элементарные почвообразовательные процессы: опыт концептуального анализа, характеристика, систематика /* Под ред. Н.А. Караваевой, С.В. Зонна. М.: Наука, 1992. 184 с.
58. *Бойцова Л.В.* Изменение физико-химических свойств в профиле дерново-подзолистой почвы различного сельскохозяйственного использования // *Агрофизика.* 2015. № 2. С. 9–15.
59. *Иванов А.Л., Воробьев В.А., Иванова Ж.А.* Современные деградационные процессы в хорошо окультуренных дерново-подзолистых почвах // *Пробл. агрохим. и экол.* 2015. № 3. С. 15–19.

60. *Иванов А.И.* Некоторые закономерности изменения кислотно-основного состояния дерново-подзолистых легкосуглинистых почв при сельскохозяйственном использовании // *Агрохимия*. 2000. № 10. С. 28–33.
61. *Кузьменко Н.Н.* Влияние известкования на показатели плодородия дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы // *Агрохимия*. 2019. № 10. С. 35–38.
62. *Брек Д.* Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
63. *Кольцова Т.Н.* Анализ структур цеолитов с общей формулой $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Неорг. мат.-лы*. 2007. Т. 43. № 2. С. 218–226.
64. *Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е.* Оценка структурных и сорбционных характеристик активированного бентонита // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. № 4. С. 437–443.
65. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.
66. *Мышляева Л.В., Краснощекоев В.В.* Аналитическая химия кремния. М.: Изд-во Наука, 1972. 212 с.
67. *Шабанова Н.А.* Коллоидная химия нанодисперсного кремнезема. М.: Лаборатория знаний, 2020. 331 с.
68. *Шабанова Н.А., Белова И.А., Маркелова М.Н.* Реакционная способность и эволюция агрегативной устойчивости коллоидного кремнезема // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 1. С. 90–98.
69. *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Пирумян П.А., Бегларян А.А.* Структурные особенности аморфных диоксидов кремния // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 4. С. 791–793.
70. *Мартиросян Г.Г., Манукян А.Г., Овсепян Э.Б., Костанян К.А.* Исследование адсорбционно-структурных свойств природных и обработанных диатомитов // *Журн. прикл. химии*. 2003. Т. 76. Вып. 4. С. 551–555.
71. *Константинов А.О., Смирнов П.В., Гаврилов Д.А., Лойко С.В., Новоселов А.А.* Некоторые аспекты почвообразования на биогенных кремниевых породах Зауралья // *Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева*. 2019. Вып. 96. С. 64–85.
72. *Матыченков В.В.* Градация почв по дефициту доступного растениям кремния // *Агрохимия*. 2007. № 7. С. 22–27.
73. *Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Аммосова Я.М.* Аморфный кремнезем опал-кристобалитовых пород как возобновляемое сырье для синтеза кремнийорганических соединений и силикатов. Ч. 4. Влияние кремниевых удобрений на растения и почву // *Бутлеров. чтения*. 2015. Т. 43. № 9. С. 17–25.
74. *Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., Убаськина Ю.А., Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г.* Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве // *Изв. Самар. НЦ РАН*. 2011. Т. 13. № 4 (2). С. 550–557.
75. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. В 2-х ч. Ч. 1, Ч. 2. 1128 с.
76. *Роде А.А.* Избр. тр. Т. 2. Подзолообразовательный процесс. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. 480 с.

Acid-Base Buffering Assessment and Directions of Silicon Compound Transformation in Sod-Podzolic Soil when Used Various Siliceous Rocks

A. V. Kozlov^{a,#} and A. H. Kulikova^b

^aRussian State Agrarian University—Moscow Timiryazev Agricultural Academy
Timiryazevskaya ul. 49, Moscow 127434, Russia

^bStolypin Ulyanovsk State Agrarian University
bul. Novyi Venets 1, Ulyanovsk 432017, Russia

[#]E-mail: a.kozlov@rgau-msha.ru

The variability of the main indicators of acid-base buffering of sod-podzolic light-loamy soil was investigated, and the dynamics of the content of monomers and polymers of silicic acid and acid-soluble silica compounds in the soil under conditions of reclamation doses of various siliceous rocks (diatomite, zeolite and bentonite clay 3, 6, 12 t/ha) was described. Zeolite rock and bentonite had a positive effect on the anti-acid buffering ability of the soil, shifting the H^+/OH^- -equilibrium of the system by more than 160 and 20, respectively, depending on the applied dose of the material. The effect of diatomite was manifested in the anti-alkaline region of soil buffering, due to which the H^+/OH^- -equilibrium index decreased by almost 40%. Against the background of the use of diatomite and bentonite clay, the content of silicic acid monomers in the soil increased by more than 5 and 4 times, respectively, against the background of the use of zeolite — by more than 2 times. The content of silicic acid polymers in the soil increased up to 3 and 4 times with the use of zeolite and bentonite rocks, respectively. At the same time, the introduction of diatomite into the soil contributed to an increase in the content of H_4SiO_4 polymers by 5–10 times, depending on the dose of the material. The content of the acid-soluble fraction of silicon compounds in the soil increased by 1.4–2.8 times against the background of different doses of the studied rocks and, in general, had a different dependence depending on the composition of each of them. Based on the revealed irregularities in the content and dynamics of mobile silicon compounds in the soil (monomers and polymers of silicic acids, acid-soluble silica fractions), the characteristic is given and the value of the first proposed indicators describing their dynamic state and directions

of transformation – the potential for the formation of monomers ($M-A_{Si}$) and polymers ($P-A_{Si}$) is disclosed. H_4SiO_4 , the degree of polymerization ($Pm-V_{Si}$) and depolymerization ($Dm-V_{Si}$) of silicic acid, the total content of the loose-amorphous silica fraction ($Si-AMF$) and the degree of amorphousness of the Si-containing mineral phase of the soil ($AMF-V_{Si}$). The study of the influence of silicon materials in conditions of sod-podzolic soil revealed that, depending on the qualitative composition and dose of silicon rock, the $M-A_{Si}$ index can increase by 30–80%, and the $P-A_{Si}$ index can be in the range of increase from 0.3 to 3.0 or more times. The processes of polymerization of silicic acid and the decomposition of its polymers into monomers, expressed respectively by $Pm-V_{Si}$ and $Dm-V_{Si}$, can also actively increase against the background of the interaction of soil with rocks, the measure of change of which is expressed in the order of 10–40% deviation relative to the control. The total content of loose-amorphous silica fraction in the soil, expressed by the Si_{AMF} index, can be determined by the composition of each siliceous rock used as a meliorant. If, when using diatomite, the indicator can decrease by almost 30%, then when using zeolite and bentonite clay, it can increase by 30–100%, depending on the dose. Similarly, the indicator of the degree of amorphousness of the silicon-containing part of the soil substance ($AMF-V_{Si}$) can also change.

Keywords: siliceous rocks, sod-podzolic soil, acid-base buffering, monomers and polymers of silicic acid, acid-soluble silica fraction, indicators of transformation of silicon compounds in the soil.