

УДК 631.4

## ГИДРОСОРБЦИОННЫЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЧВЕННЫХ СУБСТРАТОВ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ КОНСТРУКТОЗЕМОВ

© 2019 г. А. Б. Умарова<sup>а, \*</sup>, М. М. Сусленкова<sup>а</sup>, М. А. Бутылкина<sup>а</sup>,  
О. А. Салимгареева<sup>а</sup>, А. А. Кокорева<sup>а</sup>, З. С. Ежелев<sup>а</sup>, А. И. Гасина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: a.umarova@gmail.com

Поступила в редакцию 26.12.2018 г.

После доработки 17.04.2019 г.

Принята к публикации 24.04.2019 г.

Исследовали почвенные субстраты, которые вошли в состав модельных конструктоземов разного строения, созданных на территории МГУ им. М.В. Ломоносова в 2012 г. Изучали слоистую почвенную конструкцию, состоящую из последовательно расположенных слоев  $A_{\text{пах}}$ –торф–песок– $A_{\text{пах}}$  общей мощностью 30 см, и конструкцию, состоящую из смеси перечисленных горизонтов мощностью 18 см, подстилаемой 12-сантиметровым слоем гор.  $A_{\text{пах}}$ . Контролем служил вариант, верхний слой которого полностью состоял из гомогенизированного гор.  $A_{\text{пах}}$ . Методом гигроскопического равновесия над насыщенными растворами солей получены изотермы десорбции воды исходных почвенных субстратов и образцов, отобранных из конструктоземов в 2016 году. Рассчитаны параметры аппроксимации изотерм и значения полной удельной поверхности по БЭТ. Выявлено смещение изотерм десорбции воды гор.  $A_{\text{пах}}$  в сторону меньших значений влажности в зависимости от глубины его расположения в профиле конструктоземов и свойств пограничных слоев. Это привело к уменьшению величины полной удельной поверхности на 20–50% от значений 2012 г. Резкое снижение сорбции отмечено для торфа слоистого варианта конструктоземов, в котором медианное значение полной удельной поверхности сократилось с 560 до 162 см<sup>2</sup>/г, а максимальная гигроскопичность – с 57.8 до 20.96%. С помощью метода электронной микроскопии обнаружена отчетливая сомкнутая микроагрегированность пахотного горизонта, который к 2016 г. на поверхности варианта 2 приобрел более рыхлое сложение. В торфяном субстрате поверхность твердой фазы внешне представляла собой аморфную массу со сглаженным рельефом, светлая окраска которой свидетельствовала об ее органической природе. Образцы торфа к 2016 г. практически лишились аморфного покрытия, обнажилась пористая ячеистая поверхность, рельеф которой соответствует поверхности фрагментов растительных остатков. Уменьшение сорбционных характеристик на фоне увеличения шероховатости и усложнения рельефа поверхности большинства исследованных субстратов свидетельствует о высокой сорбционной способности поверхностных образований органической природы, покрывавших микроагрегаты, элементарные почвенные частицы и частицы торфа.

*Ключевые слова:* изотермы десорбции, почвенные субстраты, урбаноземы, физические свойства почв, электронная микроскопия, поровое пространство почв, удельная поверхность почв

DOI: 10.1134/S0032180X19110121

### ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес при исследовании свойств таких высокодисперсных и сложно организованных систем, как почва, представляет поверхность их твердой фазы. Твердая фаза почв является наиболее стабильной, медленно изменяющейся частью, “каркасной” – по терминологии Таргульяна [16], а ее поверхность – это арена активных процессов взаимодействия всех фаз почвы. Одним из важнейших свойств поверхности твердой фазы почв, напрямую связанным с ее дисперсностью, является сорбционная способность по от-

ношению к воде, так как именно жидкая фаза почвы представляет наиболее активный агент почвы. Сложность исследования поверхности раздела между двумя фазами заключается в том, что поверхность твердой фазы почв энергетически чрезвычайно гетерогенна и имеет сложный рельеф, на ней образуются слои молекул воды несоизмеримо малой толщины по сравнению с их площадью. Механизм взаимодействия диполей молекул воды с поверхностью почвенных частиц объясняется силами разной природы [2, 5, 7, 28]. Общей точкой зрения для объяснения неодно-

родности силового поля твердой фазы почвы является наличие на ее поверхности активных энергетических центров разной природы. Несмотря на островной характер первых слоев влаги, принято допущение о гипотетической однородности заряда поверхности раздела фаз, ведущего к образованию слоя прочносвязанной воды толщиной в одну молекулу. Это позволяет вести расчет удельной поверхности почвы, которая является одновременно геометрической и энергетической характеристикой [3, 18, 21, 23, 31]. Согласно классическим представлениям физики почв, данный мономолекулярный слой заполняет внутреннюю и внешнюю поверхности твердой фазы почв [3, 20].

В качестве основной характеристики сорбционных явлений в почве выступает верхняя ветвь кривой водоудерживания, которую можно рассматривать как равновесную зависимость влажности почвы от относительного давления паров влаги — изотерма сорбции воды.

Большинство кривых изотерм сорбции паров воды почвой имеет сложную сигмовидную форму, и разные ее участки описываются разными уравнениями с соответствующими энергетическими и геометрическими образами. Попытки ее математического описания предпринимались в разные годы многими исследователями [4, 6, 8, 12, 13, 24–26, 30]. Так, в диапазоне от 0 до примерно  $0.05p/p_0$  (где  $p/p_0$  — относительная влажность воздуха) соответствует прямолинейной зависимости Генри, лимитирующим фактором является малое количество водяного пара при большом обилии свободных сорбционных центров. Последующий участок кривой примерно до  $0.35–0.4p/p_0$  — диапазон образования первого слоя адсорбированной влаги, форма этой части кривой выпукла относительно оси  $p/p_0$ . Он описывается уравнением БЭТ, получившим широкое распространение как наиболее простое и обеспечивающее возможность сравнительного анализа. Так как диаметр молекулы воды равен 2.9 нм начальный участок кривых изотерм десорбции воды почвой можно считать соответствующим наноразмеру исследования почв.

Последующая, часто относительно пологая область, обусловлена формированием поверхности раздела жидкая фаза—газ, описывается уравнением Фаррера и представляет собой модификацию уравнения БЭТ [21]. Этот участок кривой, согласно представлениям Роде [11], соответствует началу капиллярной конденсации влаги на фоне преобладания процесса сорбции. При значениях относительной влажности воздуха  $>0.4$  увеличение влажности почв начинается происходить, в том числе, за счет образования водных манжет между частицами почв. Пространственное расположение почвенных частиц относительно друг друга, их микроагрегированность или разообщенность,

вероятно, будут влиять на их способность образовывать общие водные манжеты. Кроме того, множество исследований показали, что толщина слоев полимолекулярной адсорбции воды может составлять десятки и сотни диаметров молекулы воды в зависимости от гранулометрического состава и состава обменных катионов [11]. Это дает основания считать область  $p/p_0$ , близкую к 0.4, как начальную границу, соответствующую микроразмеру исследования почв. Современный метод сканирующей электронной микроскопии, обладающий высокой разрешающей способностью и глубиной резкости, позволяет получать изображения сил с сильно выраженным рельефом поверхностей, на которых происходит сорбция и капиллярная конденсация влаги. Капиллярная конденсация имеет заметное количественное значение при высокой относительной влажности воздуха, поэтому изотерма сорбции резко устремляется вверх.

Наряду с попытками описания отдельных частей изотерм сорбции воды, предложены регрессионные модели, описывающие всю кривую или большую ее часть. Параметры многих уравнений, в той или иной мере, являются физически обоснованными и отражающими геометрические и энергетические характеристики поверхности твердой фазы почв [9, 12, 21]. Например, математическая модель Харитоновой с соавт. [21] включает понятие областей изотерм: 1) взаимодействия твердая фаза почв—газ и 2) взаимодействия адсорбированная пленка—газ, причем граница между этими двумя областями размытая и представляет, по мнению авторов, некую переходную зону. Уравнение имеет следующий вид:

$$W = A(p/p_0) + B(p/p_0)^3 + C(p/p_0)^6 + D.$$

Коэффициенты регрессионного уравнения:  $A$  — граница переходной зоны, численно близкая величине максимальной гигроскопической влажности, так как связана с количеством сорбционных центров,  $B$  — точка, соответствующая образованию адсорбированной пленки и представляющая собой середину граничного слоя,  $C$  — правая граница переходной зоны и численно равна удвоенной влажности монослоя по Фарреру,  $D$  — остаточная влажность, представляющая собой количество иммобилизованной воды при  $p/p_0 < 0.05$ , связанная с наиболее активными сорбционными центрами поверхности и, по сути, не участвующая в физической сорбции [17, 21].

Несовпадение изотерм сорбции и десорбции влаги обязано явлению гистерезиса. Не углубляясь в причины гистерезиса [11, 21], предпочтительность десорбционной ветви при исследовании гидросорбционных и микроструктурных характеристик поверхностей раздела, на наш взгляд, обусловлена несколькими причинами. Во-первых,

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

методической схожестью с природными условиями — преобладанием по времени процессов иссушения почвы над процессами ее увлажнения. Во-вторых, методически более быстрым достижением равновесия при определении изотерм десорбции. При увлажнении поступление влаги на внутреннюю поверхность будет лимитировано количеством влаги, преодолевшим внешнюю поверхность. Иссушение ведет к более последовательному освобождению поверхности твердой фазы от слоев воды. В-третьих, десорбция больше соответствует образам теории полимолекулярной адсорбции, так как уменьшает вероятность образования водных смычек в узких горлышках полостей и формирования заземленного воздуха. Безусловно, следует помнить о геометрической условности этих представлений.

Сорбционные свойства почв, связанные с геометрическими и энергетическими параметрами поверхности [29], могут быть осложнены различными пленками, поверхностными структурами, которые способны появляться, исчезать, трансформироваться в процессе функционирования почв. Например, в научной литературе представлен ряд работ, включающих экспериментальные данные об изменении удельной поверхности почв при удалении органического вещества [12, 27, 30].

Почвы, как высокодисперсные системы, представлены большим разнообразием субстратов по гранулометрическому, минералогическому и химическому составам, степени агрегированности и пористости. В настоящее время в связи с активным конструированием городских почв из различных субстратов, формируются новые, не встречающиеся в природе сочетания почвенных горизонтов. Быстрая трансформация их свойств отмечается во многих работах, и в преобладающем большинстве касается химических свойств. Подобные объекты интересны с позиций физики почв, так как возможны быстрые изменения гидросорбционных свойств поверхности твердой фазы почв, обусловленные изменением ее энергетических и геометрических характеристик.

Цель работы — изучение гидросорбционных и микроструктурных характеристик почв разного генезиса и их трансформации в составе конструктоземов разного строения в процессе функционирования на территории МГУ им. М.В. Ломоносова. Задачи работы: получить и провести анализ изотермы десорбции воды почвенных субстратов, использованных при закладке конструктоземов, и почвенных монолитов, отобранных через 4 года после начала функционирования почв; исследовать микроструктуру почв методом сканирующей электронной микроскопии при разных увеличениях; определить значимость влияния микроструктурных трансформаций на гидросорбционные свойства исследуемых субстратов.

Объектом исследования явились следующие варианты почвенных субстратов: гор. А пах урбаногема территории МГУ, представляющий собой средний суглинок, песок карьерный с преобладающей фракцией мелкого песка, торф низинный обогащенный пакетированный “Селигер-Агро” и смесь вышеуказанных субстратов. Все субстраты имели типичные значения физических и химических свойств в соответствии с их генезисом [15]. В июле 2012 г. на территории МГУ им. М.В. Ломоносова были заложены три варианта почвенных конструкций в 6–14-кратной повторности. Площадь каждой площадки 50 × 50 см, мощность сконструированной толщи — 30 см, из которых нижние 12 см являются общими и представляют единый для всех конструкций слой гор. А пах. Различия вариантов были обусловлены строением верхних 18 см: вариант 1 (контроль) — полностью гор. А пах (0–18 см); вариант 2 — слой гор. А пах (0–6 см), торфа (6–12 см), песка (12–18 см); вариант 3 — смесь указанных субстратов (0–18 см) в том же массовом соотношении, что и в слоистой конструкции. Особенность укладки почв в конструкции заключалась в том, что каждый субстрат (горизонт) тщательно гомогенизировали путем перемешивания для создания максимальной однородности каждого слоя. Таким образом, созданные конструктоземы имели отчетливые различия по степени дифференцированности верхней части профиля на фоне полной идентичности условий на верхней и нижних границах созданных почвенных профилей. Подробное описание почвенных конструкций, их закладки и функционирование изложено Сусленковой с соавт. [15].

В работе использовали классические и современные методы исследования [17]. Плотность твердой фазы определяли пикнометрическим методом, плотность почвы — буровым методом в трехкратной повторности, содержание общего углерода — на экспресс-анализаторе АН-7529М. Изотерм сорбции исследовали методом десорбции паров воды над насыщенными растворами солей в трехкратной повторности для каждого образца. Для анализа изотерм десорбции влаги использовали математическую модель Харитоновой с соавт. [21]. Расчет полной удельной поверхности осуществляли по БЭТ.

Микроструктуру почв исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборах JSM-6380LA [15, 22, 28] Общефакультетской лаборатории электронной микроскопии биологического факультета и JEOL JSM-6060A факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова на тонких срезах монолитов (2–3 мм) при увеличениях от 30 до 9000 по условной сетке с 15 областями для каждого образца. Подробное

описание разработанной методики пробоподготовки образцов ненарушенного строения и алгоритм проведения съемки изложены ранее [15]. Для анализа микроструктуры выбраны наиболее типичные фотографии поверхности твердой фазы исследуемых почв. Определение элементного состава поверхности при увеличении 100 проведено на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе JEOL EX-2300 BU.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенным исследованиям [1, 15], в процессе функционирования конструкторов произошли некоторые изменения физических и химических свойств почвенных горизонтов: уплотнение почвы в контрольном варианте, весьма незначительное изменение плотности в вариантах 2 и 3, снижение пористости в гор. А пах всех вариантов, уменьшение содержания органического углерода, особенно в торфяном слое. Изменение гранулометрического состава исследуемых площадок было зафиксировано уже ко второму году их функционирования [1]. К 2016 г. наблюдалось увеличение содержания тонких фракций в гор. А пах всех исследованных вариантов, независимо от его месторасположения. В контроле это привело к переходу верхнего слоя из легкого суглинка в средний, а в слоистой конструкции наблюдался переход песчаного горизонта из категории рыхлого песка в песок связанный по классификации Качинского. Необходимо отметить, что изменения очень небольшие, и переход в другую градацию во многом связан с тем, что начальное содержание физической глины в почвенных субстратах соответствовало значениям, очень близким к классификационным границам гранулометрического состава по Качинскому.

Рассмотрим изотермы десорбции паров воды исходных субстратов до их помещения в конструкторы (рис. 1). Они представлены в виде равновесной зависимости медианных значений влажности почвы от относительной влажности насыщенных паров воды. Для образцов 2012 г. данная зависимость построена по шести экспериментальным точкам, а для образцов почв, отобранных в 2016 г., — по пяти экспериментальным и одной расчетной паре значений.

Все изотермы десорбции соответствуют форме обратимой полимолекулярной адсорбции [18], в которой точка начала прямолинейного участка средней части изотермы обычно используется для определения максимальной адсорбции и расчета полной удельной поверхности.

Закономерной явилась низкая сорбционная способность песка, даже в области капиллярной конденсации его влажность не превысила 1%. Кривая десорбции торфа во всем исследованном

диапазоне характеризовала резкий рост его массовой влажности с увеличением относительного давления паров воды, достигая значений более 50% при  $p/p_0 = 0.98$ . Удивительно близко расположены изотермы гумусового горизонта и смеси, наблюдается их постепенное расхождение в области высоких значений влажности.

После четырех лет функционирования в составе конструкторов разного строения произошло изменение гидросорбционных свойств твердой фазы исследуемых почвенных горизонтов, отразившихся в форме и месторасположении кривых изотерм десорбции воды. Так, в первом варианте в гумусовом горизонте уменьшилась водоудерживающая способность, особенно в диапазоне формирования монослоя и полимолекулярного слоя. Наблюдается слабая дифференциация горизонта по данному свойству: в большей степени изменения коснулись поверхностного слоя данного варианта. Кривая образца, отобранного на глубине 18–24 см, расположена ближе остальных к изотерме исходного гор. А пах 2012 г., что, видимо, обусловлено меньшим воздействием метеорологических и биологических факторов по сравнению с верхней частью профиля.

На рис. 1, В представлены изотермы десорбции воды почвенных образцов варианта 2. В отличие от варианта 1 расположение гор. А пах на поверхности торфяного слоя привело к заметному росту его сорбирующей способности — кривые изотермы десорбции сместились вверх. Очень сильные изменения к четвертому году функционирования в составе данного слоистого конструктора обнаружены для торфяного слоя. В нем произошло резкое снижение сорбционных характеристик, несмотря на то, что изотерма торфа по сравнению с другими слоями данной конструкции продолжает оставаться расположенной гораздо выше остальных кривых. Так, влажность 8.72% в исходном торфе была достигнута в сухих условиях при  $p/p_0 = 0.2$ , а для образцов 2016 г. близкое значение (10.39%) было достигнуто в очень влажном воздухе при  $p/p_0 = 0.86$ . По-видимому, это обусловлено изменениями энергетических и/или геометрических свойств поверхности твердой фазы. В песчаном слое, подстилающем торф, уменьшилось количество влаги, относящейся к адсорбированной и рыхлосвязанной влаге, резко возросло содержание пленочно-капиллярной.

В варианте 3, верхняя часть которого представлена смесью горизонтов, наблюдается снижение водоудерживания, причем так же, как и в контрольном варианте, происходит дифференциация кривых — степень смещения кривых вниз относительно изотермы 2012 г. уменьшается с глубиной отбора образца.

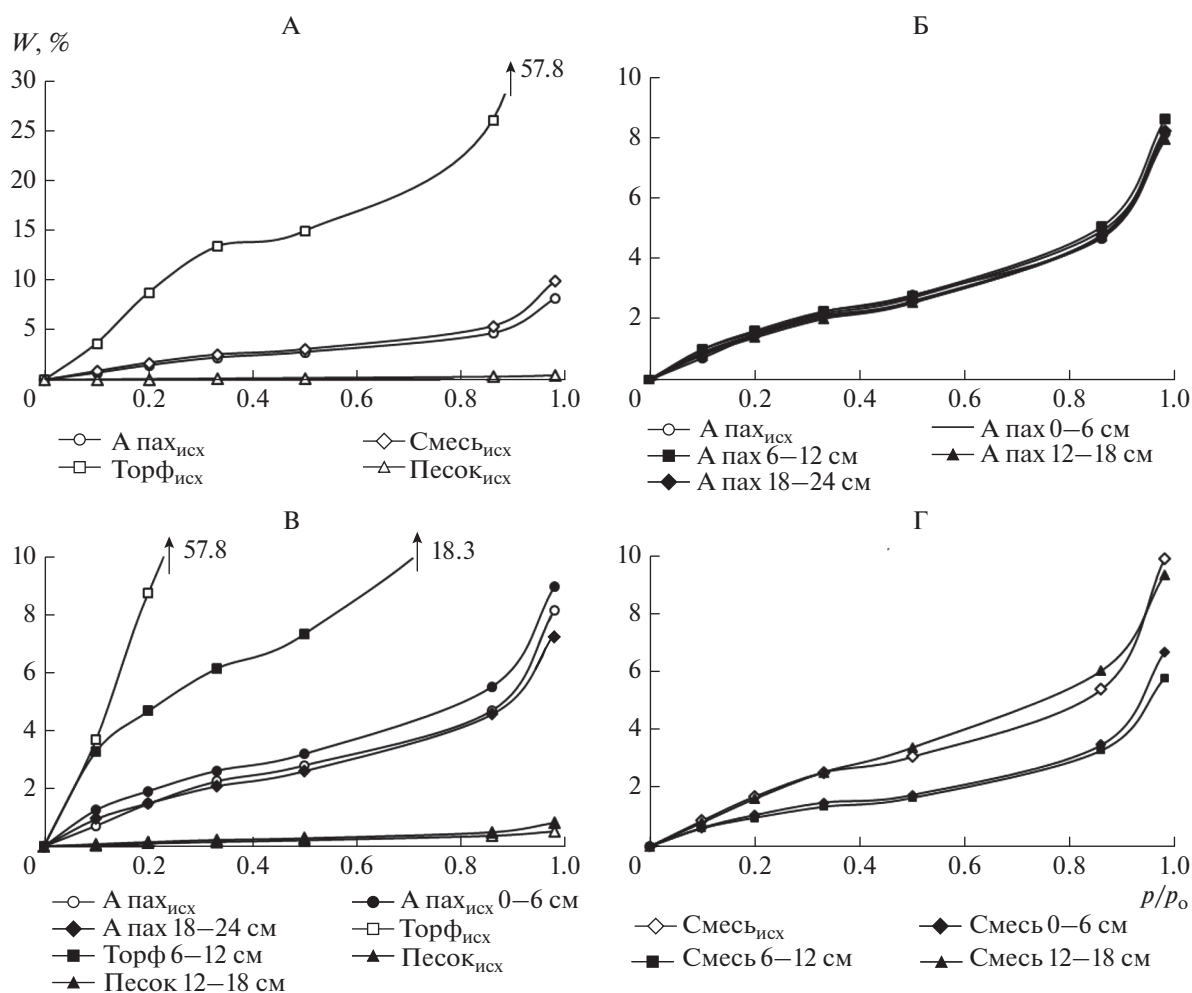


Рис. 1. Изотермы десорбции: исходные образцы, 2012 г. (А); вариант 1, 2016 г. (Б); вариант 2, 2016 г. (В); вариант 3, 2016 г. (Г).

Отметим, что нижняя часть исследуемой толщи, представленная единым гор. А пах, также снижала сорбционную способность — в наибольшей степени в варианте 3, и совсем незначительное смещение наблюдается в варианте 1 (контроль).

Расчет удельной поверхности по БЭТ, проводимый для участка кривой десорбции воды в диапазоне относительной влажности от 0.05 до 0.35  $p/p_0$ , показал (табл. 1) закономерные различия между исследуемыми субстратами в соответствии с их генезисом. Высокая удельная поверхность характерна для торфа, низкая — для песка, промежуточные значения занимают гор. А пах и смесь. Через 4 года их функционирования в составе конструктороземов произошло резкое уменьшение значений во всех вариантах. Особенно резким оно выглядит в торфяном слое, уменьшившись в 3.5 раза — с 560 до 161  $\text{см}^2/\text{г}$ . Но и в остальных горизонтах изменения очень значимы — в 1.5–3 раза.

Изменение сорбционных характеристик исследованных почв не вполне согласуется с изме-

нением их гранулометрического состава: на фоне роста содержания илистых компонентов происходит смещение изотерм десорбции воды вниз в контроле и варианте 3, особенно в поверхностных горизонтах, в песчаном слое варианта 2. Подобный результат был получен в наших предыдущих исследованиях [19] на почвах больших лизиметров МГУ, не выявивших отчетливой взаимосвязи между изменением содержания илистой фракции и изменениями удельной поверхности почв. Тогда была высказана гипотеза значимости пленок различного генезиса, состава, мощности, размеров, которые могут заполнять внутренние поверхности, закрывать узкие горлышки различных полостей, покрывать внешние поверхности, тем самым, изменяя сорбционные характеристики почвы и значения удельных поверхностей твердой фазы почв. Отметим также методическую особенность определения гранулометрического состава. Она заключается в диспергации почвенной массы для разрушения микроагрегатов, что сводится к удалению клеящих веществ, значи-

Таблица 1. Параметры аппроксимации и удельная поверхность

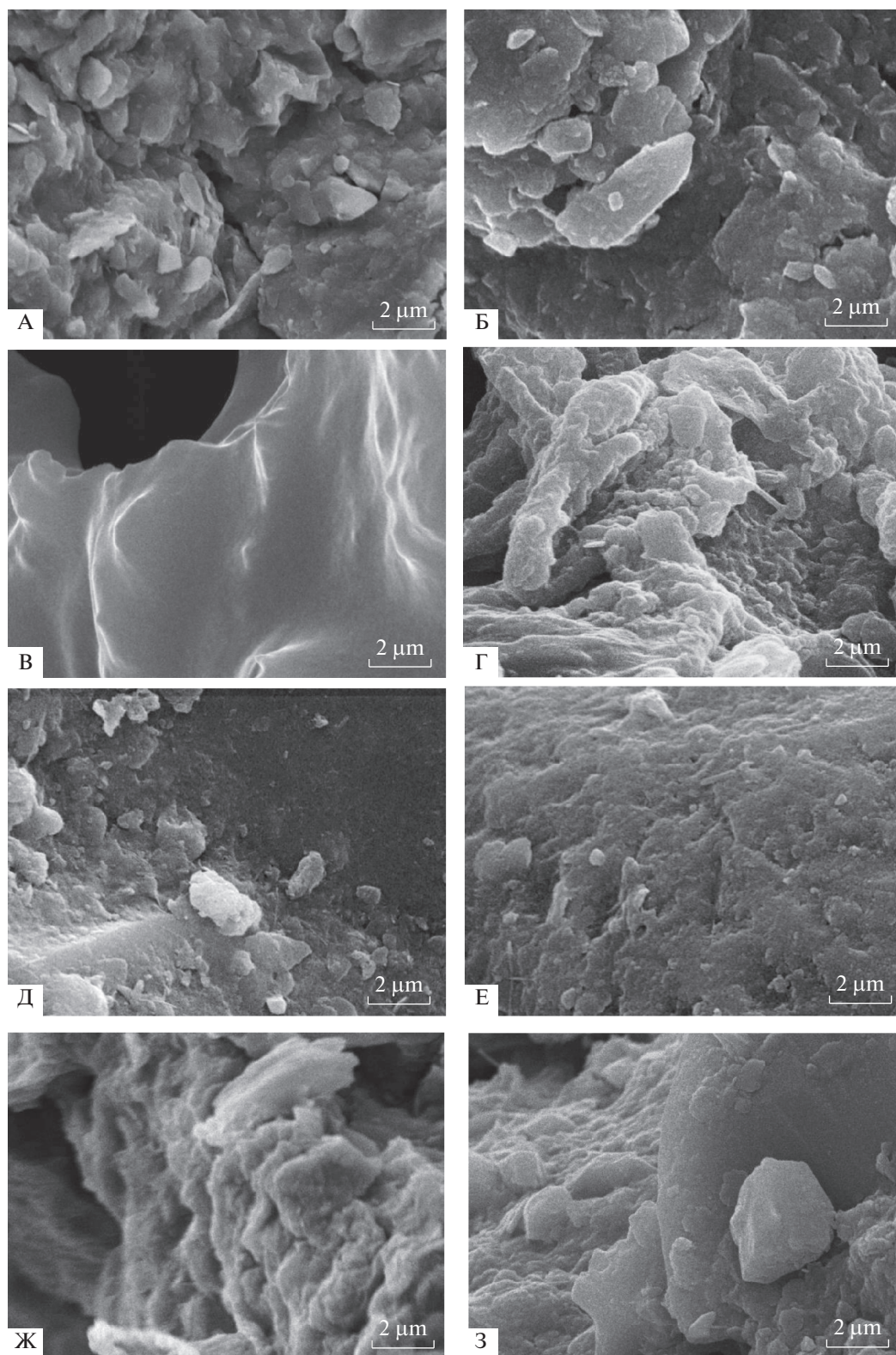
Образцы	Горизонт (глубина)	Параметр аппроксимации		$W_a, \%$	МГ, %	$S_{\text{полн}}, \text{м}^2/\text{г}$
		А	В			
Образцы, 2012	А пах	8.34	3.64	1.63	8.13	91.67
	Смесь	9.27	4.13	2.01	9.90	116.58
	Торф	58.46	20.44	9.01	57.79	560.36
	Песок	0.50	0.28	0.14	0.49	15.32
Вариант 1, 2016	А пах (0–6)	6.21	5.38	1.93	8.06	61.05
	А пах (6–12)	6.75	5.42	1.99	8.61	63.17
	А пах (12–18)	6.38	5.02	1.87	7.94	42.09
	А пах (18–24)	6.51	5.05	1.92	8.20	53.87
Вариант 2, 2016	А пах (0–6)	7.18	6.18	2.00	8.96	70.35
	Торф (6–12)	15.29	14.10	4.79	20.96	161.64
	Песок (12–18)	0.76	0.58	0.16	0.80	6.31
	А пах (18–24)	5.86	5.02	1.70	7.22	58.38
Вариант 3, 2016	Смесь (0–6)	4.91	3.50	1.48	6.67	37.01
	Смесь (6–12)	3.98	3.40	1.42	5.80	31.00
	Смесь (12–18)	8.75	6.65	1.91	9.31	69.28
	А пах (18–24)	5.85	4.15	1.47	6.88	51.11

тельная часть которых может состоять из подвижных гумусовых веществ, соединений железа и алюминия [10] и геометрически представлять собой пленки. При определении изотерм сорбции и удельной поверхности почв целостность микроагрегатов не нарушается, а значит, воздействие пленок на сорбционные свойства почв в полной мере сохраняются. Можно высказать предположение, что в большей степени сравнительному анализу характеристик дисперсности почв будут отвечать удельная поверхность и микроагрегатный состав. Однако это требует дополнительных экспериментальных подтверждений.

Важная точка на изотерме десорбции воды, на которую, согласно Воронину [3], оказывает большое влияние структура твердой части почвы, — это влажность адсорбционной пленки ( $W_a$ ). Она соответствует тому количеству воды, когда заканчивается формирование поверхности раздела вода–воздух и начинается капиллярная конденсация влаги. Воронин [3] считал ее одновременно и энергетической константой, как энергетической границы адсорбционного слоя с резко измененными свойствами воды. В табл. 1 представлены величины  $W_a$ , показавшие закономерно высокие значения для торфа и низкие — для песка. Несмотря на очень близкое расположение изотерм гор. А пах и смеси, влажность адсорбционной пленки смеси выше, что хорошо согласуется с представлениями [3] о вкладе межчастичных взаимодействий в данную величину. Вероятно, в данном субстрате, обогащенном торфом, увеличилось разнообразие представленных в нем частиц и их взаимодействий. Через 4 года функционирования гор. А пах в составе вариантов 1 и 2

произошло некоторое увеличение значений  $W_a$  на фоне снижения полной удельной поверхности. В торфяном слое и в смеси уменьшение величины  $W_a$  согласуется с уменьшением удельной поверхности, но изменения не столь значимы. Интересно отметить, что для пахотного горизонта к 2016 г. наименьшее снижение удельной поверхности и наибольшее увеличение  $W_a$  обнаружено для слоя, расположенного на поверхности торфа. Это согласуется с изменением содержания органического углерода, увеличившегося с 2.24 до 3.55% [15].

Для обоснования вклада микроструктурных характеристик почв в гидросорбционные свойства почв рассмотрим поверхности тонких срезов почвенных монолитов образцов 2012 и 2016 гг. Они были получены при больших увеличениях методом сканирующей электронной микроскопии при увеличениях от 30 до 15000. На рис. 2 представлены изображения, полученные при увеличении в 9000 раз, то есть представляющие масштаб в 1000 раз превышающий размер молекул воды. Гор. А пах в 2012 г. имел сомкнутое, плотно упакованное строение поверхности с визуально выделяемыми микроагрегатами и элементарными почвенными частицами. В образце, отобранном в 2016 г. из гор. А пах, расположенного на слое торфа (вариант 2), отчетливо выделяются микроагрегаты и межагрегатное поровое пространство. Обнаруживаются и отдельные фрагменты торфа, вероятно, попавшие в данный слой в результате механического воздействия почвенной зообиоты. Весьма интересную поверхность имел исходный торф (рис. 2, Б). Только при увеличении от 1000 раз отчетливо выделяется ровный, опалесцирующий при электронной микро-



**Рис. 2.** Изображение поверхности частиц при увеличении  $\times 9000$ : исходный гор. А пах 2012 г. (А); гор. А пах 2016 г., вариант 2 (Б); исходный торф, 2012 г. (В); торф 2016 г., вариант 2 (Г); исходный песок, 2012 г. (Д); песок 2016 г., вариант 2 (Е); исходная смесь 2012 г. (Ж); смесь 0–6 см 2016 г., вариант 3 (З).

скопии, слой (пленка), создающий впечатление некой воскоподобной массы. Он покрывал поверхность твердой фазы торфа, сильно сглаживая рельеф, а его свечение при микроскопировании свидетельствует об органической природе. Такая картина наблюдалась для всех полей зрения. К 2016 г. он практически полностью исчез, сохранившись фрагментарно лишь в самых рельефных полостях. Поверхность торфа к 2016 г. значительно обнажилась и представляла собой сильноразложившиеся растительные останки, не позволяющие диагностировать их видовой состав. По-видимому, высокая сорбционная способность исходного торфа обусловлена вхождением в его состав органических пленок, покрывавших поверхность частиц. В пользу их органической природы и значительной толщины говорят и результаты элементного состава торфа по четырем точкам при проведении съемки методом электронной микроскопии [22]. Они показали, что средняя концентрация углерода на поверхности твердой фазы торфа снизилась с 69.8 до 35% (на 34.8%), а по результатам валового анализа с 42.7 до 17.5% (на 25.2%). Это согласуется с классической работой Солопова [14] о влиянии дисперсности на структуру и физико-механические свойства торфа. Им было обнаружено, что низинный торф, независимо от степени разложения и дисперсности, обладает раздельно частичной структурой, его поверхность покрыта не «водяными пленками, а коллоидными пленками гуминовых веществ, обеспечивающих связность полидисперсных торфяных систем» [14, с. 66]. Таким образом, несмотря на значительное сглаживание и упрощение строения поверхности торфяного субстрата, органические пленки, вероятно, обладали высокой сорбирующей способностью. Их исчезновение к 2016 г. привело к сильному смещению изотерм сорбции в область низких значений влажности и уменьшило удельную поверхность торфа, несмотря на визуально наблюдаемый рост шероховатости его поверхности.

Интересно проявил себя слой песка в слоистой конструкции, он приобрел мельчайшие фрагменты вышерасположенного слоя торфа. Результаты элементного состава поверхности песка показали, что в 2016 г. выявляются высокие концентрации углерода (5.69–7.36%), хотя по данным валового анализа его количество составило всего 0.93%. Это может быть обусловлено появлением органических пленок на поверхности песчаных зерен и вхождением в его состав частиц торфа, что и привело к небольшому смещению изотерм десорбции песка.

Начальная микроструктура смеси отличалась визуально выделяемыми фрагментами слагающих ее субстратов и их отчетливо плотным расположением друг относительно друга. Это согласуется с высокой величиной влажности адсорбционной пленки  $W_a$ , включающей и влагу, формирующуюся

при межчастичном взаимодействии. Через 4 года функционирования в составе варианта 3 конструкторема наблюдается относительное снижение шероховатости рельефа поверхности, и, как следствие, уменьшение величины  $W_a$ , в свою очередь, уменьшение органических пленок, вероятно, повлияло на снижение удельной поверхности.

Понимая условность геометрических образов слоев влаги, как указывал Воронин [3], современные методы визуализации микростроения почв позволяют вести анализ изменений рельефа поверхности почв по сравнению с ее сорбирующей способностью. При расчете величин удельной поверхности принято условно считать, что она соответствует влажности монослоя, формирующегося на поверхности твердой фазы почв. Она отражает дисперсность твердой фазы почв и ее энергетику ее поверхности. Проведенные исследования микростроения и сорбционной способности поверхности твердой фазы различных субстратов показали, что формирование органических пленок ведет к увеличению вклада энергетической составляющей в процесс сорбции. Одним из возможных путей увеличения количества сорбированной влаги может быть набухание органических пленок и, соответственно, рост связанной влаги. Например, для торфа удельная поверхность уменьшилась в 3.5 раза, величина  $W_a$  в 1.9 раз, а для смеси в 3.1 и 1.4 раза соответственно.

Для сравнительного анализа кривых десорбции была использована аппроксимационная модель Харитоновой с соавт. [21] с разбиением изотерм на две области взаимодействия твердой фазы почв с водяным паром и адсорбированной пленочной влаги с водяным паром. Расчеты параметров модели для данных образцов показали, что характер трансформации параметра  $B$  близок изменению  $W_a$  (табл. 1), но имеет свои особенности, связанные с его абсолютными значениями. В начальный период для исходных образцов он превышал влажность адсорбции в 2 раза, а затем разница между ними увеличилась в несколько раз. По-видимому, отличие между этими двумя величинами обусловлено геометрией поверхности твердой фазы. И если влажность адсорбции – это в большей степени энергетическая константа, видимо, свидетельствующая об ослаблении связи вода–твердая фаза почвы, то параметр  $B$ , вероятно, включает большее количество воды за счет кривизны и неоднородности поверхности почвы.

Параметр  $A$  оказался очень близок значениям максимальной гигроскопичности, особенно для исходных субстратов 2012 г., а для образцов 2016 г. имеет меньшие величины. Можно предположить, что данная разница обусловлена тем, что резкое увеличение влажности в области капиллярной конденсации, в том числе связано с особенностями строения порового пространства, а



не только свойствами поверхности почвы и количеством сорбционных центров. И, если вначале в 2012 г. почва конструктороземов представляла собой насыпную хаотично организованную в пространстве почву, то к 2016 г. наблюдалась большая дифференцированность порового пространства, формирование крупных пор и полостей [15], что снижает образование межчастичной стыковой влаги.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена взаимосвязь геометрии поверхности твердой фазы почв, ее структурных характеристик с функциональной способностью почв сорбировать на своей поверхности влагу. Нахождение в составе конструктороземов разного строения почвенных субстратов ведет к трансформации свойств поверхности твердой фазы, заключающейся в изменении форм и смещении кривых сорбции, фиксируемое через 4 года после начала функционирования конструктороземов. Гумусовый гор. А пах дифференцируется по гидросорбционным характеристикам в соответствии с глубиной его расположения в профиле исследуемых почв: максимальные изменения произошли в поверхностных слоях, особенно в варианте 2, где он подстилается слоем торфа.

Особенно резкое снижение сорбции характерно для торфа, в смеси также наблюдается смещение изотерм сорбции в сторону меньших значений влажности.

Большой вклад в сорбционные характеристики почв оказывают органические пленки, способные сглаживать рельеф поверхности твердой фазы почв. Метод электронной микроскопии позволил выявить их в торфяном субстрате. После 4-летнего функционирования торфа в составе слоистой конструкции на глубине 6–12 см наблюдается обнажение его поверхности, рост шероховатости. Однако резкое снижение параметров аппроксимации по Харитоновой с соавт., уменьшение величин влажности адсорбции и максимальной гигроскопичности на фоне усложнения рельефа поверхности торфа свидетельствует о высокой степени гидрофильности этих пленок.

В песчаном слое в отличие от торфяного, наоборот, наблюдается формирование тонких пленок органической природы, диагностируемое повышенными значениями концентрации углерода на поверхности твердой фазы на фоне низких массовых значениях по результатам валового анализа. Это привело к некоторому смещению изотерм десорбции паров воды песка, росту значений параметров аппроксимации его кривых и увеличению максимальной гигроскопичности.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 19-04-01298 и 18-34-00801.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайгель А.Э.* Агрофизические свойства почвенных конструкций разного строения и их трансформация в первые годы функционирования в условиях города Москвы. Дис. ... канд. биол. наук. М., 2017. 137 с.
2. *Воронин А.Д., Витязев В.Г.* К оценке величины внешней и внутренней удельных поверхностей твердой фазы почв по изотерме десорбции паров воды // Почвоведение. 1971. № 10. С. 50–57.
3. *Воронин А.Д.* Структурно-функциональная гидрофизика почв. М., 1984. 204 с.
4. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы. М.: Техтеоргиз, 1950. 492 с.
5. *Глобус А.М.* Экспериментальная гидрофизика почв. Ленинград, 1969.
6. *Глобус А.М.* Почвенно-гидрофизическое обеспечение агроэкологических математических моделей. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 428 с.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 306 с.
8. *Захарченко В.Н.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1989. 237 с.
9. *Карпачевский Л.О.* Физика поверхностных явления в почве. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 92 с.
10. *Качинский Н.А.* Физика почвы. М.: Высшая школа, 1965. Ч. 1. 323 с.
11. *Роде А.А.* Избранные труды. Т. 3. Основы учения о почвенной влаге. М.: Почвен. ин-т им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии. 2008. 664 с.
12. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Назарова Т.В., Курюшова А.Б., Машика А.В., Еремина А.М.* Влияние органического вещества на водоудерживающую способность почв // Почвоведение. 2004. № 3. С. 312–321.
13. *Смагин А.В.* К термодинамической теории водоудерживающей способности и дисперсности почв // Почвоведение. 2018. № 7. С. 836–851. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18070092>
14. *Солопов С.Г.* Влияние дисперсности на структуру и физико-механические свойства торфа в связи с задачей получения качественного кускового топлива из залежей с пониженной влажностью // Тр. Ин-та торфа. 2010. № 1(54). С. 55–77.
15. *Сусленкова М.М., Умарова А.Б., Бутылкина М.А.* Микроструктура почв разного генезиса и ее трансформация в составе конструктороземов в условиях г. Москвы // Почвоведение. 2018. № 10. С. 1265–1273. <https://doi.org/10.1134/S1064229318100125>
16. *Таргульян В.О., Соколов И.А.* Структурный и функциональный подход к почве: почва-память и почва-момент // Математическое моделирование в экологии. М.: Наука, 1978. С. 17–33.
17. Теории и методы физики почв / Под ред. Шеина Е.В., Карпачевского Л.О. Тула: Гриф и К., 2007. 616 с.
18. *Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голдквская Г.А., Васильчук Ю.К., Зианиров Р.С.* Грунтоведение. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 1024 с.
19. *Умарова А.Б., Иванова Т.И.* Динамика дисперсности модельных дерново-подзолистых почв в мно-

- голетнем лизиметрическом эксперименте // Почвоведение. 2008. № 5. С. 587–598.
20. Шейн Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
  21. Харитонова Г.В., Манучаров А.С., Смагин А.В., Витязев В.Г., Дембовецкий А.В. Адсорбция паров воды почвами и почвенными агрегатами. Тула: Гриф и К, 2009. 100 с.
  22. Ясников И.С., Нагорнов Ю.С., Горбачев И.В., Микеев Р.Р., Садовников П.С., Шубчинская Н.Ю., Аминов А.В. Сканирующая электронная микроскопия как метод изучения микроскопических объектов электролитического происхождения // Фундаментальные исследования. 2013. № 1–3. С. 758–764. <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=31024>
  23. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. N.Y., John Wiley & Sons, 1997. 784 p.
  24. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
  25. Bulnes F., Ramirez-Pastor A.J., Zgrablich G. Scaling behavior in adsorption bivariate surfaces and the determination of energetic topography // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 1513–1521.
  26. Farrar D.M. The use of vapor-pressure and moisture-content measurements to deduce the internal and external surface area of soil particles // J. Soil. Sci. 1963. V. 14. № 2. P. 303–321.
  27. Gupta S.C., Larson W.E. Estimating soil water retention characteristics from particle size distribution, organic matter content, and bulk density // Water Resour. Res. 1979. V. 15. P. 1633–1635.
  28. Johannes A., Weisskopf P., Schulin R., Boivin P. To what extent do physical measurements match with visual evaluation of soil structure? // Soil Tillage Res. 2017. V. 173. P. 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.06.001>
  29. Jozefaciuk G. Surface properties and related phenomena in soils and plants // Encyclopedia of Agrophysics. Springer, 2011. P. 877–886.
  30. Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. London: Academic, 1992. Ch. 5–10.
  31. Saxton K.E., Rawls W.J. Soil Water Characteristic Estimates by Texture and Organic Matter for Hydrologic Solutions // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. № 70. P. 1569–1578.
  32. Sokolowska Z., Sokolowski S. Adsorption energy and surface heterogeneity in soils // Encyclopedia of agrophysics. Springer, 2011. P. 2–5.

## Hydrosorption and Microstructural Characteristics of Soil Horizons of Different Genesis and Their Change in Konstructozems

A. B. Umarova<sup>1, #</sup>, M. M. Suslenkova<sup>1</sup>, M. A. Butylkina<sup>1</sup>, O. A. Salimgareeva<sup>1</sup>,  
A. A. Kokoreva<sup>1</sup>, Z. S. Ezhelev<sup>1</sup>, and A. I. Gasina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>#</sup>e-mail: a.umarova@gmail.com

Soil substrates, that are part of model konstructozems of different fabric, created on the territory of Lomonosov Moscow State University in 2012, were investigated. Layered soil construction, comprising consecutively located horizons: Aarable-peat-sand-Aarable, 30 cm thick in total, and a construction made of mixture of these horizons, 18 cm thick and underlain by a layer of Aarable horizon, 12 cm thick, were studied. For control, a variant with homogenized Aarable upper horizon was chosen. The isotherms of water desorption of the initial soil substrates and samples taken from constructions in 2016, were obtained by the method of hygroscopic equilibrium over saturated solutions of salts. Parameters of approximation of isotherms and values of total specific surface of soil substrates according to BET-theory were calculated. A displacement of water desorption isotherms towards lower values of Aarable horizon moisture, depending on the depth of its location in the profile of konstructozems and properties of the boundary layers, was revealed. It caused a decrease of the total specific surface by 20–50% versus the values of 2016. A sharp decrease in sorption was noted for the peat of the layered variant of konstructozems, in which the median value of the total specific surface area decreased from 560 to 162 cm<sup>2</sup>/g, and the maximum hygroscopicity – from 57.8 to 20.96%. By means of scanning electron microscopy, a distinct close-space microaggregation of Aarable horizon was found out, which had a loose consistency to 2016 on the surface of variant 2. The surface of the solid phase in the peat substrate represented an amorphous mass with a smoothed surface relief, the light color of which indicated its organic nature. Peat samples to 2016 practically lost their amorphous coatings so that a porous cellular surface was exposed, and its topography corresponded to the surface of plant residues fragments. A decrease of sorption capacity against the background of stronger roughness and complicated surface topography of most of the studied substrates indicates a high sorption capacity of surface formations of organic nature, over the microaggregates, elementary mineral and peat particles.

*Keywords:* desorption isotherms, soil substrates, soil constructions, physical properties of soil, electron microscopy, pore space of soils, specific surface of soils