

## О РОЛИ НАНОСКОПИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ В МИКРОАГРЕГАТООБРАЗОВАНИИ ПОЧВ

Б.П. Градусов

*Почвенный институт им. В.В. Докучаева, г. Москва*

*Агрегатообразование осуществляется механизмом взаимозахвата между наноскопическими раздвинутыми силикатными слоями (частицами) смектитов, а также органическими соединениями. Водостойчивость агрегатов в черноземах определяется размещением органических соединений в межчастичковом пространстве смектита, которое утрачивает свойства полупроницаемой перепонки, что предотвращает расклинивающее осмотическое действие молекул воды. В дерново-подзолистых почвах большая часть наноскопического смектита разрушается на ранней стадии почвообразования при взаимозахвате с кислыми органическими соединениями.*

**Ключевые слова:** агрегатообразование, наноскопические частицы, органические вещества почвы, смектиты.

**Введение.** Еще в 1921 году А.Н. Соколовский [11] предложил метод выделения активного и пассивного ила из почв, положив начало экспериментальному изучению генезиса неоднородности тонкодисперсной части почв. Они были развиты А.Ф. Тюлиным [13]. Одно из наиболее обстоятельных исследований агрегатообразования в черноземах [7] показало сложный характер процесса в зависимости от величины макроагрегатов. Наиболее интенсивно в агрегатообразование вовлечены фракции ила и тонкой пыли. Н.М. Бреус и М.Б. Куцыкович [1] отметили сложность связей между глинистыми минералами и гумусом в типичных черноземах. В глинистых разностях этих почв связь носит отрицательный характер, в легкосуглинистых - положительный.

В течение последних десяти лет в почвоведении возрос интерес к роли минеральных и органических компонентов в агрегатообразовании [3, 16, 17]. Ниже обращено внимание на наноскопические аспекты агрегатообразования и значение макропроцесса взаимозахвата смектитового компонента и гумуса.

Одной из основных причин трудностей изучения агрегатообразования является представление о невозможности вхождения гумусовых соединений в межслоевое пространство смектитовых минералов [2].

Задача учения об агрегатообразовании заключается в уяснении роли наноскопического состояния смектитовых минералов в этом процессе.

**Микроагрегированность суглинков и почв.** Наиболее массовые и общепринятые характеристики агрегированности почв – микроагрегатный и гранулометрический составы. В табл. 1 представлены соответствующие данные для почвообразующих суглинков и верхних горизонтов дерново-подзолистой почвы и типичного чернозема.

### 1. Микроагрегатный и гранулометрический состав двух почв

Порода, горизонт	Вид состава	Содержание, %						КС <sup>1)</sup>	ИЭ <sup>2)</sup>
		фракции, мм							
		<0,001	0,001- 0,005	0,005- 0,01	0,01- 0,05	0,05- 0,25	0,25- 1,0		
<b>Дерново-подзолистая суглинистая</b>									
Суглинок	ма <sup>3)</sup>	4	14	10	50	18	4	28	63
	гран <sup>4)</sup>	31	11	13	27	12	4		68
А2	ма	2	7	9	63	18	1	58	79
	гран	9	6	11	61	11	1		90
<b>Чернозем типичный мощный</b>									
Суглинок	ма	4	0	3	37	55	0	22	69
	гран	27	15	10	43	3	0		61
А1	ма	0	0	4	28	67	1	16	74
	гран	30	15	8	44	0	0		63
1)		КС – кластерное сходство.							
2)		ИЭ – информационная энтропия.							
3)		ма – микроагрегатный состав почвы.							
4)		гран – гранулометрический состав почвы.							

Микроагрегатный и гранулометрический составы почвообразующих суглинков центральной фации Русской равнины характеризуются однотипными распределениями частиц.

Верхние горизонты почв существенно различны: в подзолистом горизонте «зрелых» дерново-подзолистых почв практически нет слабосвязанных микроагрегатов. Горизонт А1<sub>1</sub> чернозема микроагрегирован в высокой степени, но прочность связи частиц разная, частично низкая. Это следует из примерно одинакового выхода илистых частиц в гранулометрическом составе по всему профилю типичного чернозема. Однако даже в типичных черноземах часто наблюдается понижение количества ила в А1<sub>1</sub>.

Соответственно этому различны значения обобщающих показателей: кластерного сходства и энтропии составов суглинка и горизонтов А. В черноземе оба показателя близки. В дерново-подзолистой почве горизонт А2 характеризуется более высокими значениями и сходства, и энтропии микроагрегатного и гранулометрического распределений по сравнению с породой.

Чем же определяются указанные особенности горизонтов А почв?

В табл. 2 помещены значения ряда показателей, определяющих микро- и агрегированность почв.

### 2. Показатели компонентов твердой фазы, определяющих агрегатообразование в горизонтах А1 или А1А2 почв зонального ряда

Почвы	Ил, %	Гумус, %	Наночастицы, сметитовый компонент ила, % на почву	Частицы определяющего типа	Группы почв по процессам формирования активной композиции
Подзолистая Московская обл.	3	3,3	5	домены >> кристаллиты	1 элювиальный двустадиальный
Дерново-подзолистые слабо- и средне- окультуренные <sup>1)</sup>	14	2,14	16	домены >> кристаллиты псевдокристаллиты	
Дерново-подзолистые высокоокультуренные <sup>1)</sup>	13	3,47	3	домены >> кристаллиты	
Черноземы типичные и выщелоченные	25	5,35	37	домены > псевдо кристаллиты	2 агрегационно- наноразмерный одностадиальный
Черноземы типичные, выщелоченные оподзоленные <sup>1)</sup>	32	6,11	36	домены > псевдокристаллиты	
Чернозем типичный, ЦЧЗ	30	9,8	55	псевдокристаллиты > домены	
Черноземы южные <sup>1)</sup>	38	5,03	52	псевдокристаллиты >> домены	
Серозем типичный, Узбекистан	16	1,7	10	домены	3 остаточный глинистый одностадиальный
Красная ферраллитная, Конго, Браззавиль	48	0,9	0	кристаллиты	4 остаточный- оксидно- глинистый одностадиальный

<sup>1)</sup> средние значения по материалам И.В. Кузнецовой, В.И. Даниловой (1991). Данные минералогического состава получены в лаб. минералогии и микроморфологии Почвенного института им. В.В. Докучаева.

В почвах зонального ряда все компоненты, определяющие агрегатобразование, изменяются резко. Сказанное относится и к органической и минеральной их части, включая форму и размеры частиц илистой фракции. Особенно сильно от почвы к почве более, чем на порядок, изменяется количество смектитового компонента. Менее интенсивно изменяется содержание гумуса. Это отражает влияние биоклиматических и литогенных факторов, а также длительность почвообразования. Наибольшими значениями показателей характеризуется вся группа черноземов Восточно-Европейской равнины.

В горизонтах А почв распределение наноскопического компонента отражает различия онтогенеза почв. Отсутствие или очень низкое содержание смектита в А2 обусловлено влиянием подзолистого макропроцесса, в черноземах распределение смектитового компонента отражает макропроцесс агрегатобразования.

**Сонахождения наноскопического смектита и гумусовых соединений при почвенном агрегатообразовании.** Из опыта формирования композитов смектита и органических соединений следует, что важными условиями нахождения органических соединений среди, в том числе между, силикатными слоями смектита являются: условия увлажнения горизонтов, повышение гидрофобности кремнекислородных поверхностей силикатных слоев, увеличение органофильности [18]. Последнее может быть достигнуто внесением аммонийного катиона или соответствующего радикала органических веществ в систему.

Содержание аммонийного азота в почвах низкое [8]. Однако он относится к воспроизводимым компонентам биотического опада и продуктам его разложения. Поэтому влияние оказываемого им эффекта на повышение органофильности существенно для размещения органических соединений среди силикатных слоев смектита.

Новые представления об агрегатообразовании в почвах развиты недавно Е.В. Шеиным и Е.Ю. Милоновским [16]. Органические молекулы неоднородны (амфифильны): один их конец обладает гидрофильными, другой - гидрофобными свойствами. К поверхности частиц минералов эти молекулы присоединяются гидрофобными концами, гидрофильные концы обращены в почвенный раствор. По мнению авторов, такая структура взаимодействий частиц минералов и органических веществ объясняет устойчивость агрегатов к расклинивающему осмотическому давлению воды на силикатные слои.

Оба компонента в почвах ограничены: смектит содержанием в почвообразующем суглинке, гумус – количеством органического опада. Принципиальная разница компонентов заключается в том, что смектит изменяется необратимо, а гумус циклически воспроизводится. В годовом цикле характерное время разрушения смектита гораздо больше, чем время разрушения органических веществ опада. Однако воспроизводимость гумуса делает время его изменений неопределенным и столь длительным, сколь долго существует данный биоценоз.

Почвенная функционально-генетически важная особенность наночастиц заключается в подвижности (лабильности) их структуры благодаря способности изменяться при изменении увлажнения и обменного катиона [19]. Соответственно этому изменяется высота частиц по направлению *c*, заряд на поверхности слоя и число силикатных слоев в частице. Силикатные слои способны смещаться и в плоскости *ав*. При низких уровнях увлажнения (примерно соответствующих влажности максимальной гигроскопичности) число слоев водных молекул уменьшается до двух и одного, а при высоких уровнях, наоборот, число водных слоев между слоями увеличивается. В результате этого утрачивается физическая связь между силикатными слоями. В нативном состоянии почв расстояния между силикатными слоями становятся соизмеримыми с размерами некоторой части органических веществ. Благодаря этому у наноразмерных частиц глинистых минералов, сгустков минеральных коллоидов из гидроксидов малоподвижных элементов и органических

соединений, образующихся при разложении опада и функционировании биоса, возникает способность к взаимозахвату.

При этом можно различать два типа изменений состояния систем наночастица – вода в почвах: 1) исторический (онтогенетический) направленный тренд от условий высокой влажности осадка к условиям низкого увлажнения верхнего горизонта почв во времени (при положительной неотектонике, опускании базисов эрозии и уровня грунтовых вод), 2) циклические воспроизводимые суточно-сезонно-годовые и многолетние изменения.

Если второй из указанных типов изменений давно рассматривается в почвенной литературе [9], то первый – требует пояснений.

Согласно В.А. Ковде [6], многие почвы крупных равнин бореального пояса в условиях положительной неотектоники находятся или сравнительно недавно находились на гидроморфной или палеогидроморфной стадии почвообразования. С седиментологической точки зрения почвообразующие осадки находились на стадии ранних субаквальных диагенетических изменений. В этих условиях их наночастицы представлены раздвинутыми кремнекислородно-алюмогидроксильными слоями или частично в состоянии утраты физической связи между последними.

С увеличением длительности и интенсивности субаэрального режима в структуре части самых тонких частиц при обменном комплексе, заселенном кальцием, происходили гистерезисные изменения, результатом которых было увеличение числа близко расположенных друг к другу силикатных слоев минерала и понижение способности к новому расширению межслоевого (межчастичкового) пространства и поглощению большого количества воды.

Такие изменения имеют место в черноземных и солонцовых почвах Донской низменности, в Барабинской и Кулундинской степи [12, 15]. Они происходят и в переувлажненных «снизу» дерново-подзолистых суглинисто-глинистых почвах.

Важно подчеркнуть, что в состоянии взаимозахвата смектитовые и гумусовые частицы защищают друг друга от разложения

**Сравнительный анализ агрегатообразования в онтогенезе дерново-подзолистых и черноземных почв.** История и типы сонахождения и взаимопроникновения двух групп веществ – смектита и органических соединений - различны в зональной последовательности почв центральной фации равнины от дерново-подзолистых к серым лесным почвам и к черноземам.

#### *Агрегатообразование в черноземах.*

В черноземах с нейтральными растворами и слабым периодическим промывным водным режимом смектит более устойчив и его содержание по профилю остается примерно постоянным или медленно уменьшается в течение всего онтогенеза [3, 5, 14]. Раздвинутые силикатные слои находятся в смесях с частицами гумусовых веществ. При сокращении расстояний между слоями органические соединения оказываются между ними. За некоторым пределом органические вещества ограничивают изменение количества водных молекул

между слоями смектита. Промежутки между слоями утрачивают свойства полупроницаемых мембран, что закрывает доступ в межслоевое пространство новых молекул воды и органических веществ, сообщая частицам смектита дополнительную устойчивость. Высокая устойчивость агрегатов в А1 черноземов - результат стабилизации межслоевого (межчастичкового) пространства структуры смектитов и их комплексов с гумусом. Возможно, этому способствует некоторая упорядоченность органических соединений в межслоевом пространстве благодаря амфифильности их структуры.

#### ***Агрегатообразование в дерново-подзолистых суглинистых почвах.***

Гораздо сложнее складываются условия и процессы агрегатообразования в подзолистых почвах. Они происходят в две стадии.

**Первая стадия.** При высоком уровне увлажнения раздвинутые слои смектитового типа захватывают органические соединения. Однако обильные кислые растворы и кислые органические вещества в условиях интенсивного промывного водного режима приводят на ранней стадии к замещению алюминия и магния октаэдрических сеток смектита на оксоний с последующим разложением всей структуры. Разрушается и органическое вещество, успевшее разместиться между силикатными слоями исходных частиц смектита.

Когда, содержание ила опускается до 15-20 %, что фиксируется однозначно по снижению соответственно этому количества оксида алюминия до 10-12 %, в гумусовом горизонте не остается смектитовых частиц, тем более низкозарядных, способных переходить в наноскопическое состояние. Система веществ подзолистого горизонта «выбирает» новый канал эволюции и переходит на вторую стадию онтогенеза.

**Вторая стадия** характеризуется сонахождением «ненаноскопических» жестких частиц гидрослюды, хлоритов и каолинита в составе илистой фракции и процессом разрушения (кислотного гидролиза) этих частиц. Согласно результатам предыдущих исследований [3, 4, 17], в дерново-подзолистых почвах на этой стадии в горизонтах А2 и А1 форма нахождения гумуса грубодисперсных частиц преобладает над гумусом илистой формы нахождения. Частично как гумус фиксируют присутствие органических соединений детрита.

Большая часть наблюдаемых дерново-подзолистых почв центральной части равнины на покровных суглинках под лесом находится на второй стадии онтогенеза.

#### **Заключение.**

1) В природных условиях между низкозарядными раздвинутыми силикатными слоями смектитов и слюда-смектитов, а также органическими соединениями – продуктами разложения биогенного опада, осуществляется механизм взаимозахвата и агрегатообразования. 2) Механизм взаимозахвата силикатных слоев и органических соединений – снимает вопрос о возможности (невозможности) «вхождения гумуса в межслоевое пространство». Гумус непременно оказывается среди силикатных слоев. 3) В формах сонахождений в черноземах осуществляется защитная функция смектитовых силикатных слоев по отношению к размещенным между ними соединениям органических

веществ. Эти соединения представляет собой наиболее зрелую и устойчивую часть гумуса черноземов.

Водоустойчивость агрегатов в черноземах определяется размещением органических соединений в межчастичковом пространстве смектита, происходящем в его нанодисперсном состоянии. В этом случае межслоевое пространство утрачивает свойства полупроницаемой мембраны, что предотвращает расклинивающее осмотическое давление молекул воды и набухание структуры. Агрегатообразование в дерново-подзолистых почвах – более сложный процесс, зависящий от количества и состояния наноскопического смектита, наследуемого от почвообразующего суглинка и разрушаемого на ранних стадиях почвообразования, органических соединений - продуктов разложения биотического опада, а также кислотной агрессивности почвенного раствора. В наблюдаемых дерново-подзолистых почвах агрегатное состояние сформировано в две стадии. На первой стадии при наличии смектита механизмом взаимозахвата формировались агрегаты раздвинутых силикатных слоев и органических соединений в межчастичковом пространстве минерала. Вследствие кислого характера растворов и органических веществ происходило разрушение смектитового компонента. На второй стадии, когда смектит был разрушен, механизм взаимозахвата замещается механизмом коагуляции гумусовых веществ на поверхность крупных частиц и в точках соприкосновения зерен кварца и полевых шпатов или формированием самостоятельных выделений.

В черноземах смектит устойчив и воспроизводство композиции его силикатных слоев с размещенными между ними частично упорядоченными, вследствие амфифильности, органическими соединениями происходит в течение всего онтогенеза, если не изменяется биоценоз. Можно предположить также, что устойчивая при сельскохозяйственном использовании часть гумуса черноземов прочно закреплена между смектитовыми силикатными слоями.

Учитывая важное значение агрегатообразования в генезисе почв, а также в свойствах, определяющих их плодородие, целесообразно рассматривать агрегатообразование как макропроцесс почвообразования в системе понятий А.А. Роде [10].

Понятно, что излагаемое здесь представление об агрегатообразовании является только рабочей гипотезой, которая ограничена рядом существенных с точки зрения агрегатообразования явлений, связанных с механизмом взаимозахвата между смектитом и органическими соединениями в онтогенезе двух основных типов почв. Неучтен целый ряд факторов агрегатообразования, свойств других фаз почвы, процессов, от которых зависит характер и свойства микроагрегатного состояния. Так, в нашей схеме не рассмотрены особенности органических соединений в почвах разных типов, химические реакции связывания органических и минеральных соединений, значение обменных катионов и состава растворов.

Рассмотренные выше материалы и соображения все же позволяют обратить внимание на значение механизмов взаимодействия наноскопических

компонентов почв как минеральных (сметитовый), так и органических в структурообразовании в почвах.

#### **Литература:**

1. Бреус Н.М., Куцыкович М.Б. Минералогический состав илистой фракции черноземов типичных лесостепи УССР // Почвоведение. 1975, № 12. - С. 125 – 136.
2. Горбунов Н.И., Орлов Д.С. Природа и прочность связи органических веществ с минералами почв // Почвоведение. 1977. № 7. - С. 89-100.
3. Градусов Б.П. Генезис агрегатно-дисперсного состояния типичного чернозема // Черноземы России: экологическое состояние и современные почвенные процессы. Воронеж. 2006. - С. 205 – 208.
4. Градусов Б.П., Градусова О.Б. Гумус и смектит как функционально-гомологические компоненты водноагрегированного ила зонального ряда почв // Минералогия и жизнь. Сыктывкар. 2000. - С. 25-27.
5. Градусов Б.П., Чижикова Н.П. Роль минеральной части в формировании и воспроизводстве почвенной структуры // Физико-химия почв и их плодородие. М. 1998. - С.146 – 151.
6. Ковда В.А. Основы учения о почвах. М. Наука. 1973. Т. 1.- С. 447.
7. Медведев В.В. Механизмы образования макроагрегатов черноземов // Почвоведение. 1994. № 11. - С. 24 – 30.
8. Могилевкина И.А. Фиксация аммония почвами и доступность фиксированного аммония растениям. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук. М. 1965. - 17 с.
9. Роде А.А. Факторы почвообразования и эволюция почв. М. 1947. - 141с.
10. Роде А.А. Система методов в почвоведении. Новосибирск. 1971. Изд. Сибирского отделения АН СССР. 1971. - 92 с.
11. Соколовский А.Н. Из области явлений, связанных с коллоидной частью почвы // Известия Петровской с.-х. академии. Вып. 1-4. 1921. - С. 85-91.
12. Травникова Л.С., Самойлова Е.М. Минералогический состав луговых почв Тамбовской области // Почвы и продуктивность растительных сообществ. М. Изд. МГУ. 1974. Вып.2. - С. 204 - 227.
13. Тюлин А.Ф. Коллоидно-химическая характеристика отдельных фракций почв // труды юбилейной сессии, посвященной столетию со дня рождения В.В. Докучаева. М. Изд. АН СССР. 1949. - С. 194-203.
14. Чижикова Н.П. Минералогический состав илистой фракции черноземов // Черноземы СССР. Т.1. М. 1974.
15. Чижикова Н.П., Градусов Б.П. Влияние орошения местными водами на химико-минералогический состав высокодисперсной части чернозема // Бюллетень Почвенного института. 1972. Вып. 5. - С. 117-125.
16. Шейн Е.В., Милановский Е.Ю. Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // Почвоведение. 2003. № 1. -С. 53-61.
17. Gradusov B.P. Global laws of genesis and geography nanoscopic the near order minerals in soilforming rocks and soils // World Congress of soil science. Philadelphia. USA. 2006. Pp. 95-96.
18. Song L.,Hu Y.,Wang Sh. Study on the solvothermal preparation of polyethylene organophilic montmorillonite nanocomposites // J. Vfter. Chem. 2002. № 12. Pp. 3152-3155.
19. Tessier D. Identification of clays – Data from investigations with strongly hydrated systems // Methodology in soil-K research. Wien. 1987. Pp. 45 – 65.

#### **ABOUT A ROLE OF NANOSCOPIC MINERALS IN AGGREGATION OF SOILS**

**B.P. Gradusov**

Soil institute by name V.V. Dokuchaev, Moscow

Aggregation is carried out by the mechanism of coseizure between nanoscopic moved apart silicate layers (particles) of smectite, and also organic substances. Waterproof of aggregates in chernozems is determined by accommodation of organic matter in interparticle space of smectite, which loses properties halfpenetrate membrane, that prevents dividid osmotic action of molecules of water on structure. In sod-podzolic soils the most part nanoscopic smectite collapses at an early stage of soilformations at coseizure with acid organic matter.

**Key words:** aggregation, nanoscopic particles, soil organic matter, smectite