

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА В ГУМУСОВОЙ МАТРИЦЕ ПОЧВЕННЫХ ГЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ

Федотов Г.Н., Шоба С.А.

Институт экологического почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова

В работе изучено влияние влажности почв на изменение электрического сопротивления водных вытяжек из почв и почвенных паст.

Проведенные исследования подтвердили предположение о закреплении электролитов в гидрофильных областях гумусовой матрицы сухих почв и их переходе в раствор при структурном переходе при взаимодействии воздушно-сухих почв с водой.

Проведена проверка влияния энергетических воздействий на структурный переход. Показано, что при изучении структурного перехода необходимо избегать всех операций, которые приводят к росту числа и величины флуктуаций энергии в системе.

Проведенные исследования почв показывают, что компоненты минеральной матрицы связаны между собой почвенными гелями на основе органо-минеральных и гумусовых соединений [1]. Последние состоят из фрактальных кластеров супермолекул гумусовых веществ (Ф-кластеров) [2-6].

Из общих (известных) представлений о строении гумусовых веществ (ГВ) следует [7], что в частицах гумусовых соединений наблюдается чередование полярных и неполярных участков, обладающих разной степенью гидрофильности. Это было подтверждено методом хроматографии гидрофобного взаимодействия [8].

Вокруг гидрофильных участков поверхности, содержащих карбоксильные группы, как вытекает из коллоидной химии [9], должны существовать в водной среде ионные атмосферы, перекрывание которых термодинамически невыгодно. Гидрофобные же области первичных частиц ГВ должны стремиться контактировать между собой, уменьшая свой контакт с водой и увеличивая тем самым трансляционную энтропию воды и системы в целом. В результате из-за мозаичности поверхности частиц ГВ, отталкивания ионных атмосфер полярных участков частиц ГВ и взаимодействия между собой гидрофобных участков, по-видимому, и возникают фрактальные образования из первичных частиц ГВ – Ф-кластеры. При увеличении их концентрации из-за низкой степени заполнения объема Ф-кластеров частицами ГВ (наличия в них большого количества пустот) Ф-кластеры должны взаимопроникать друг в друга и взаимодействовать между собой через оставшиеся на поверхности частиц ГВ гидрофобные участки. Это делает процесс взаимодействия между Ф-кластерами термодинамически выгодным [6, 10].

Рассмотрение процесса удаления воды из влажных почв, строение которых основано на представленной выше модели, позволило сделать вывод о том, что в гумусовой матрице почвенных гелей во влажной почве существование системы обеспечивают гидрофобные связи между первичными частицами ГВ, а в сухой почве – гидрофильные связи между первичными частицами ГВ. Из этого следовало, что в почвах в определенном интервале влажности должна происходить структурная перестройка (структурный переход) в гумусовой матрице почвенных гелей, влияющая на свойства почв [10].

Целью работы являлась проверка влияния структурного перехода, проходящего в процессе взаимодействия воздушно-сухих почв с водой, на удельное электросопротивление почв и почвенных растворов.

При проведении исследований использовались образцы, отобранные из гумусовоаккумулятивных горизонтов дерново-подзолистой супесчаной почвы разной степени окультуренности Клинско-Дмитровской гряды в Дмитровском районе Московской области, а также образцы, отобранные из гумусово-аккумулятивного горизонта серой лесной почвы Владимирского ополья (экспериментальный участок Владимирского научно-исследовательского института сельского хозяйства) и чернозема типичного под целинной разнотравно-луговой степью (Курская область, Центральный чернозёмный биосферный заповедник имени профессора В.В. Алёхина).

Изучали почвенные пасты и водные вытяжки из почв. Пасты готовили, смешивая 60 г воздушно-сухой почвы со 100 г воды и помещая пасту в герметичную измерительную ячейку. При приготовлении почвенных вытяжек 20 г воздушно-сухих почв добавляли к 100 г воды. По прошествии заданного времени вытяжки отфильтровывали и определяли их удельное электросопротивление. Механические воздействия (перемешивание), как способные оказывать влияние на структурный переход, старались минимизировать. Для ускорения процесса структурного перехода все эксперименты проводили при 40° С.

Для измерения четырехэлектродным методом электросопротивления почв и почвенных вытяжек, полученных из почв, использовали прибор «LandMapper-02». Ошибка опыта не превышала 10-15 % измеряемой величины.

Из результатов, полученных при изучении водных вытяжек (рис. 1 и 2), следует, что для всех почвенных образцов наблюдается увеличение концентрации носителей зарядов в водных вытяжках в процессе взаимодействия воздушно-сухих почв с водой. Можно также заключить, что дерново-подзолистая неокультуренная почва содержит минимальное количество носителей зарядов из всех изученных почв, а средне окультуренная дерново-подзолистая почва, по каким-то причинам, содержит повышенное количество электролитов.

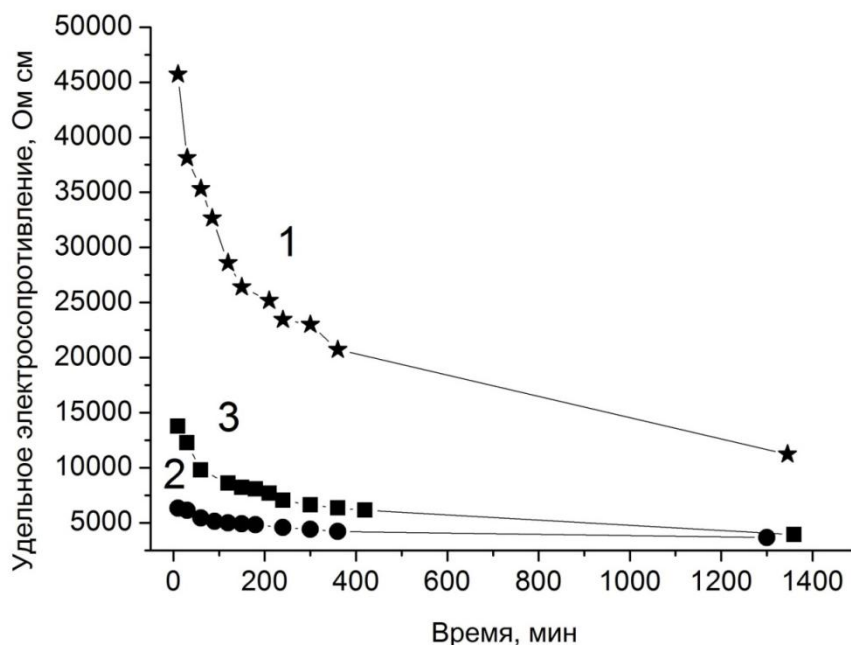


Рис. 1. Удельное электрическое сопротивление водных вытяжек из дерново-подзолистых почв (1 – неокультуренная; 2 – среднеокультуренная; 3 – окультуренная)

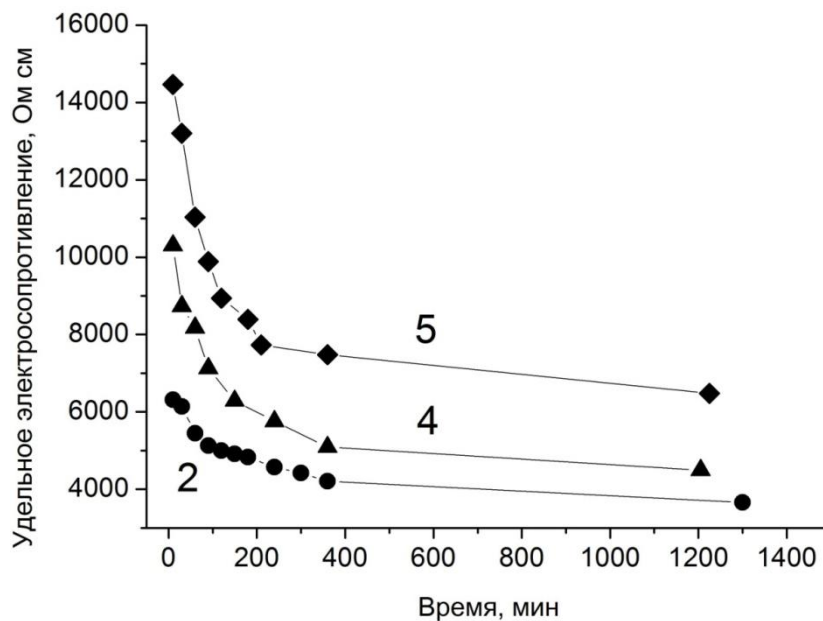


Рис. 2. Удельное электрическое сопротивление водных вытяжек из почв (2 – дерново-подзолистая среднеоккультуренная; 4 – серая лесная; 5 - чернозем)

Следует отметить, что экспериментальные данные по изучению изменения во времени электрического сопротивления почвенных паст, приготовленных из воздушно-сухих почв, дают более сложную картину (рис. 3 и 4).

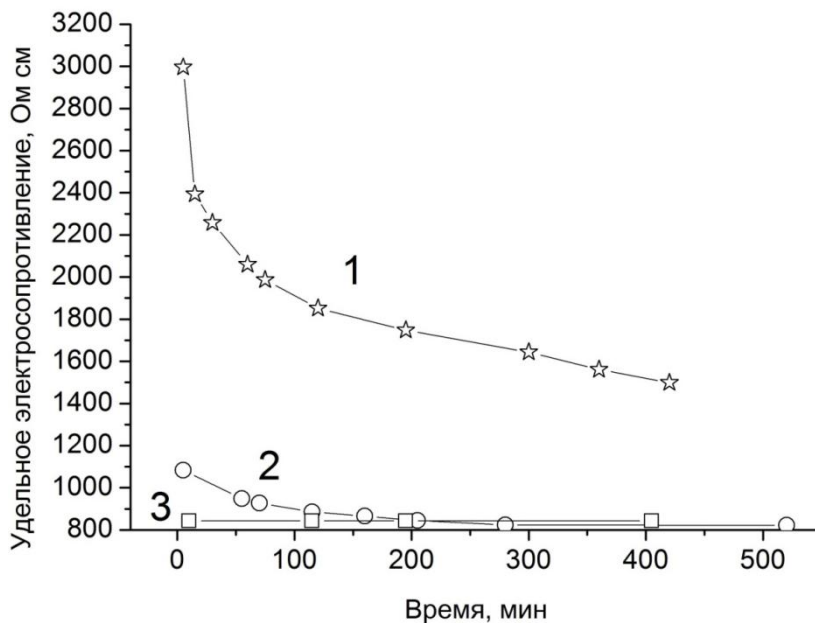


Рис. 3. Удельное электрическое сопротивление паст на основе дерново-подзолистых почв (1 – неоккультуренной; 2 – среднеоккультуренной; 3 – окультуренной)

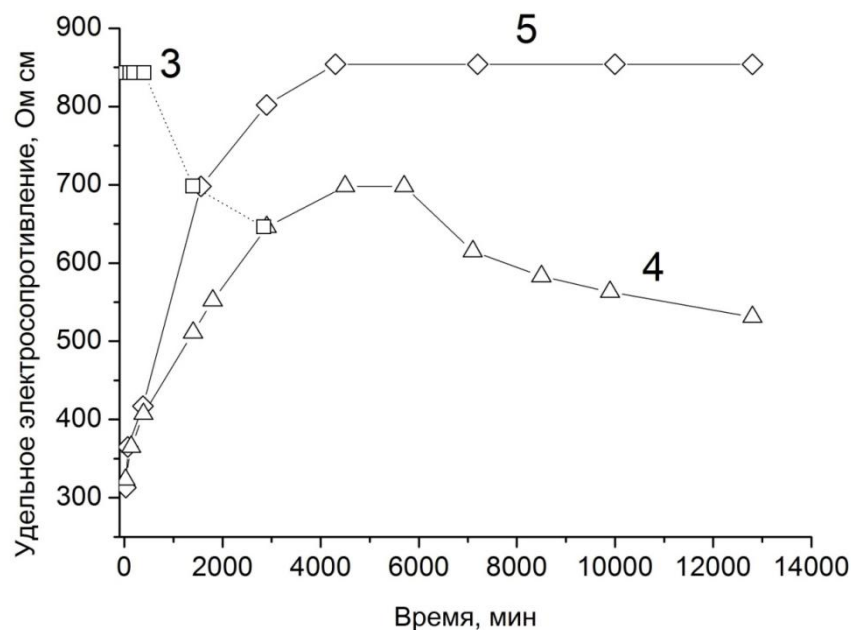


Рис. 4. Удельное электрическое сопротивление паст на основе различных почв (3 – дерново-подзолистой окультуренной; 4 – серой лесной; 5 - чернозема)

Для неокультуренной и средне окультуренной дерново-подзолистой почв удельное электрическое сопротивление паст уменьшается во времени аналогично наблюдаемому для почвенных вытяжек (рис. 3). Однако, для почв, содержащих большие количества гумуса, наблюдается иная картина. По мере роста содержания гумуса в образцах почв и уменьшения степени его фульватности в ряду «окультуренная дерново-подзолистая почва – серая лесная почва – чернозем» наблюдается либо постоянство удельного электрического сопротивления почвенных паст во времени, либо его рост (рис. 4). Для окультуренной дерново-подзолистой почвы в течение первых 10 часов удельное электрическое сопротивление почвенной пасты не изменяется и только затем начинает уменьшаться. Для серой лесной почвы в течение первых 4 суток хорошо заметен рост удельного электрического сопротивления, который затем сменяется снижением. Для чернозема в течение первых 4 суток наблюдается рост, за которым уже не следует снижение.

Полученные результаты по уменьшению электросопротивления водных вытяжек хорошо объясняются, исходя из приведенных выше представлений об изменениях в гумусовой матрице почвенных гелей при удалении из нее воды. При высушивании почв ионы почвенного раствора должны концентрироваться в гидрофильных областях. При взаимодействии воздушно-сухих почв с водой в гумусовой матрице начинается структурная перестройка. «Спрятанные» внутри гидрофобной матрицы гидрофильные области должны постепенно вступать в контакт с водой, отдавая в раствор ионы и уменьшая удельное электрическое сопротивление раствора. Таким образом, полученные при изучении водных вытяжек результаты однозначно подтверждают наши представления о структурном переходе.

Попытаемся объяснить наблюдаемые результаты по изменению во времени электрического сопротивления почвенных паст.

Хорошо известно, что электрическое сопротивление влажных почв определяется не только наличием ионов в почвенном растворе [11], но и поверхностной проводимостью [12, 13]. Прохождение структурного перехода должно приводить к росту площади контакта гидрофильных участков гумусовой матрицы с водой и, как

следствие, к росту поверхностной проводимости, а также к высвобождению и выходу в раствор солей с ростом электропроводности свободного раствора. Однако, необходимо также отметить, что большая часть почвенного раствора не является свободной, а входит в состав гумусовой матрицы почвенных гелей. Причем в результате взаимодействия воздушно-сухих почв с водой происходит набухание гумусовой матрицы и увеличивается количество почвенного раствора, входящего в ее состав. Было экспериментально показано [14], что в процессе набухания почвенных гелей при взаимодействии с водой и уменьшения в почвах доли свободного почвенного раствора заметно замедляется скорость диффузии ионов в почвах.

Следовательно, при взаимодействии воздушно-сухих почв с водой одновременно происходит несколько процессов. Во-первых, структурный переход в гумусовой матрице почвенных гелей и выход в почвенный раствор электролитов из гидрофильных, являющихся до структурного перехода недоступными областей гумусовой матрицы. Во-вторых, увеличение количества гидрофильных участков в гумусовой матрице, обеспечивающих увеличение поверхностной проводимости. В-третьих, вхождение почвенного раствора в гумусовую матрицу с замедлением скорости диффузии и, как следствие, подвижности ионов в этой части почвенного раствора. Можно предположить, что полученные сложные зависимости для удельного электросопротивления почвенных паст, приготовленных из почвенных образцов, содержащих увеличивающиеся количества гумуса, отражают увеличение роли последнего из перечисленных выше процессов – вхождения почвенного раствора в гумусовую матрицу при росте содержания ГВ в почвах.

Таким образом, изучение изменения удельного электрического сопротивления водных вытяжек из почв не осложнено влиянием дополнительных факторов и позволяет получать более однозначную информацию о структурном переходе в гумусовой матрице почвенных гелей.

Остановимся еще на одном важном аспекте структурного перехода – рассмотрим возможность влияния на него различных энергетических воздействий. Вполне очевидно, что любая «закачка» энергии в систему должна ускорять структурный переход, увеличивая величину флуктуаций энергии, позволяющих преодолеть активационный барьер перестройки структуры.

Нами была проведена экспериментальная проверка возможного влияния перемешивания, центрифугирования и УЗ-обработки почвенных суспензий на прохождение структурного перехода в почвенных образцах (табл. 1).

В качестве параметра, определяющего степень завершенности процесса структурного перехода, использовали удельное электрическое сопротивление почвенных суспензий. Исследования были проведены на образцах некультуренной дерново-подзолистой почвы, изменения удельного электрического сопротивления почвенных вытяжек из которой были наиболее велики.

Из полученных данных следовало, что центрифугирование оказывает незначительное влияние на структурный переход. Влияние перемешивания зависит от скорости вращения мешалки. При скорости вращения 200-1200 оборотов в минуту структурный переход в образце изучаемой почвы, в основном, завершается за 5-15 минут. Влияние УЗ обработки¹ определяется временем и интенсивностью озвучивания. При малых интенсивностях (20 % мощности) ускорения структурного перехода не наблюдается, а при 50 % мощности он происходит в течение первых минут.

¹ Озвучивали суспензии из 20 г воздушно-сухой почвы, внесенной в 100 г дистиллированной воды, на УЗ-генераторе Branson Digital Sonifier Sound Enclosure S-250 D.

Табл. 1. Влияние различных воздействий на удельное электросопротивление суспензий на основе неокультуренной дерново-подзолистой почвы

Вид, условия и время воздействия	Удельное электросопротивление, Ом×см
Без воздействия, 15 мин	61700
Без воздействия, 30 мин	34600
Без воздействия, 90 мин	23400
Без воздействия, 330 мин	18300
Перемешивание, 200 об/мин – 15 мин	20000
Перемешивание, 1200 об/мин – 5 мин	19000
Перемешивание, 1200 об/мин – 15 мин	18000
Центрифугирование, 8000 об/мин – 15 мин	38400
Центрифугирование, 8000 об/мин – 30 мин	29000
УЗ обработка, 50% мощности – 2 мин	17500
УЗ обработка, 50% мощности – 5 мин	17400
УЗ обработка, 20% мощности – 2 мин	42200

Следует отметить, что контроль изменения электросопротивления суспензий в ряде случаев может оказаться полезным для определения минимально необходимого времени и интенсивности воздействия УЗ при подготовке почвенных суспензий для определения гранулометрического состава почв. Связано это с тем, что корректно гранулометрический состав почв, изучая воздушно-сухие почвенные образцы, можно определить только по завершении в гумусовой матрице почвенных гелей структурного перехода. Однако данный метод неприменим на почвах, содержащих большие количества электролитов.

ВЫВОДЫ

1. Изучение удельного электрического сопротивления почвенных объектов подтвердило предположение о закреплении электролитов в гидрофильных областях гумусовой матрицы сухих почв и их переходе в раствор при структурном переходе при взаимодействии воздушно-сухих почв с водой.
2. Проведена проверка влияния энергетических воздействий на структурный переход. Показано, что при изучении структурного перехода необходимо избегать всех операций, которые приводят к росту числа и величины флуктуаций энергии в системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-04-00140).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюлин А.Ф. Органно-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. – М.: АН СССР, 1958. – 52 с.
2. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Иванов В.К., Путляев В.И., Куклин А.И., Исламов А.Х., Гаршев А.В., Пахомов Е.И. Фрактальные структуры коллоидных образований в почвах // Доклады Академии Наук РФ. 2005, т. 404, № 5, С. 638-641.
3. Österberg R., Mortensen K. Fractal dimension of humic acids. A small angle neutron scattering study // European Biophysics Journal. 1992. 21(3): 163-167.
4. Österberg R., Mortensen K. Fractal geometry of humic acids. Temperature-dependent restructuring studied by small-angle neutron scattering // Humic substances in the global environment

- and implication on human health // Ed. by N. Senesy, T. Miano. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 256-257.
5. Österberg R., Mortensen K.M., Ikai A. Direct observation of humic acid clusters, a nonequilibrium system with fractal structure // *Naturwissenschaften*. 1996. №82. P. 137-139.
 6. Федотов Г.Н., Добровольский Г.В. Возможные пути формирования наноструктуры в почвенных гелях // *Почвоведение*, 2012, № 8, С. 908-920.
 7. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд. МГУ, ISBN 5-211-00934-7. 1990. 325 с.
 8. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. – 186 с.
 9. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
 10. Федотов Г.Н., Добровольский Г.В., Шоба С.А. Определение водостойчивости почв и структурный переход в гумусовой матрице почвенных гелей // *Доклады академии наук*, 2013, т. 450, № 5, С. 617-620.
 11. Снакин В.В., Присяжная А.А., Рухович О.В. Состав жидкой фазы почв. – М.: РЭФИА, 1997. – 325 с.
 12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
 13. Поздняков А.И. Полевая электрофизика почв. – М: Изд-во МАИК «Наука / Интерпериодика», 2002. – 187 с.
 14. Федотов Г.Н., Поздняков А.И., Жуков Д.В., Пахомов Е.И. Органо-минеральные гели в почвах: экспериментальные факты и гипотезы // *Почвоведение*, 2004, № 6, С. 691-696.