

УДК 631.445.53:631.423

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ В ПОЧВАХ СОЛОНЦОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Н. П. ПАНОВ, Б. А. РЫБАКОВА, Е. М. ШАФИРЯН, Н. А. ГОНЧАРОВА,

А. И. ОКОНСКИЙ

(Кафедра почвоведения)

В статье обсуждаются проблемы, возникающие при изучении поведения подвижных соединений кремния в солонцовых почвах и их роли в солонцовом процессе. Разработан метод разделения подвижных соединений кремния, свободных (минеральных) форм и связанных с органическим веществом в почвах солонцовых комплексов каштановой и черноземной зон с применением активированного угля ОУ марки А.

В связи с расширением фонда посевных площадей все большее значение приобретает возможность использования почв, отличающихся неблагоприятными водно-физическими и физико-химическими свойствами. Это предполагает разработку научно обоснованных мелиоративных приемов их улучшения на основе результатов глубокого всестороннего изучения протекающих в почвах процессов, раскрытия механизмов формирования неблагоприятных их свойств в целях управления данными процессами.

Одним из сложных в мелиоративном отношении объектов являются солонцовые почвы, которые представляют собой основной резерв посевных площадей под кормовые и продовольственные культуры в аридной зоне СССР. Генезису, мелиорации и исследованию их свойств посвящено немало работ. Однако ряд физико-химических процессов остался еще непознанным, что препятствует эффективному использованию солонцов под пашню. Недостаточно изучены поведение подвижных соединений кремния в этих почвах и их роль в явлениях солонцеватости. Ограничены также сведения о формах соединений кремния в почвах солонцового типа, в механических фракциях, растворах, обуславливающих формирование почвенного профиля, формах передвижения и аккумуляции соединений кремния, природе связи различных форм кремния с органической и минеральной частью почвы, влиянии их на свойства почв.

В биосфере кремний встречается лишь в виде кислородных соединений, поэтому правильнее говорить о миграции кремнезема (SiO_2) как элементарной миграционной единице кремния. Кремнезем растворяется в воде, образуя истинный раствор только до определенной концентрации (растворимости). Данные о растворимости кремнезема в воде систематизированы в обзорах [1, 4, 5, 8, 9, 15]. Установлено, что растворимость кремнезема в интервале температур 10—20°C составляет 100—120 мг/л. В нейтральной среде растворимость минимальная, в сильнокислой и сильнощелочной резко возрастает.

В природных условиях при гидролизе некоторых глинистых минералов, полевых шпатов, амфиболов значения рН на границе твердой и жидкой фаз могут достигать 9—11 [10]. Эти щелочные барьеры мало исследованы, но они, видимо, оказывают влияние на состояние кремнезема, его растворимость и миграцию.

Как отмечалось выше, кремнезем наиболее энергично переходит в растворимое состояние в условиях щелочной среды, что обуславливает его интенсивную водную миграцию в солонцах. Однако данных о формах водной миграции и особенно связи растворенной кремниевой кислоты с органическими веществами вод и почв недостаточно.

В единичных работах [12, 13], посвященных миграции кремния с почвенным раствором в солонцах южных регионов и целинных почвах солонцового комплекса Поволжья, указывается, что в этих почвах миграция кремния и органического вещества больше, чем в кашта-

новых. Допускается, что миграция кремния осуществляется в форме силикатов щелочных элементов либо в органоминеральной форме.

В работах отечественных и зарубежных ученых в последние годы все чаще встречаются термины «кремнийорганические» и «металл-кремнийгумусовые» соединения [6, 11]. Их рассматривают как самостоятельную форму кремниевой кислоты, но сведений о выделении и исследовании этих соединений нет.

В целях установления связи органического вещества с неорганическими компонентами определялось содержание ионных форм кремния и железа в природных водах южной Якутии [2] в присутствии органического вещества и после его разрушения. Их содержание значительно повышалось после разрушения органических соединений. На основании таких косвенных определений авторы пришли к выводу, что эти элементы, вероятно, связаны с высокомолекулярными органическими кислотами.

Суть косвенных определений заключается в следующем: 1) устанавливается содержание элемента в присутствии органического вещества на основании колориметрических данных; оно соответствует содержанию элемента в свободном состоянии, не связанного с органическим веществом; 2) органическое вещество разрушается и вновь определяется содержание элемента — это общее содержание элемента в исследуемом объекте. По разности рассчитывается содержание элемента, связанного с органическим веществом.

Подобным образом изучался химический состав природных вод бассейна реки Выг [3]. По мнению авторов, в том случае, когда органическое вещество не разрушается, железо прочно связано в комплексы соединения, в том числе металлгумусовые, и его содержание нельзя установить. Количество определяемой кремнекислоты составляет 25%, кальция — 50%. Сумма определяемых ионов после разрушения органического вещества вод увеличивается в 1,5 раза.

Исследование водорастворимого гумуса малых рек, впадающих в Рыбинское водохранилище, показало [16], что в кислой среде кремний, очевидно, присутствует в виде монокремниевой кислоты H_4SiO_4 . Высказывается предположение, что реакция между силикатами и фульвокислотами может идти по двум направлениям: с одной стороны, по линии простого солеобразования, с другой — между гидроксильными группами силиката и амидными группами фульвокислот.

В перечисленных работах лишь указываются эффекты, наблюдаемые в анализируемых объектах, без детального их исследования, поскольку для этого прежде всего необходимо отделение кремнийгумусовых соединений от других соединений кремния, которое не проводилось. К тому же объектом исследования были поверхностные воды, невысокое содержание органического вещества в которых позволяло определить кремний в присутствии гумусовых веществ.

Применительно к такому сложному объекту, как почва, содержащая большое количество органического вещества, что препятствует колориметрическому определению кремния, описанная выше схема оказалась неприемлемой. Поэтому нами была предпринята попытка разработать метод анализа содержания подвижного кремния в почвах, который позволил бы раздельно определять количество кремния, связанного с органическим веществом, и кремния, находящегося в свободном состоянии. Это важно с точки зрения возможности проведения дальнейших исследований подвижных соединений кремния в почвах. Цель нашего исследования — обоснование и реализация методического подхода к разделению соединений кремния, минеральных его форм и связанных с органическим веществом почв солонцового комплекса.

Методика

В качестве объектов исследований использованы образцы почв солонцовых комплексов каштановой зоны (Прикаспийская

низменность) и черноземной зоны (Алтайский край).

Раствор кремниевой кислоты приготавли-

Т а б л и ц а 1
Зависимость оптической плотности
от концентрации кремния
при постоянном количестве угля
(λ , =660—800 нм, $l=0,5$ см)

Концентрация кремния, г/мл	Оптическая плотность	
	в присутствии угля	в отсутствие угля
5×10^{-7}	0,352	0,350
$1,0 \times 10^{-6}$	0,591	0,600
$1,5 \times 10^{-6}$	0,822	0,830
$2,0 \times 10^{-6}$	1,075	1,078
$2,5 \times 10^{-6}$	1,087	1,084
$3,0 \times 10^{-6}$	1,094	1,096
$4,0 \times 10^{-6}$	1,099	1,098

ливали сплавлением диоксида кремния с содой, выщелачиванием сплава горячей водой и подкислением раствором HCl до pH 1—1,5. Раствор стандартизирован гравиметрическим методом. Раствор фульвокислот концентрации 1×10^{-2} М получали путем растворения навесок препаратов, выделенных из горизонта В_h гумусово-иллювиального подзола (зольность препаратов 0,3 %), раствор КОН 5 % концентрации — путем растворения соответствующей навески препарата в воде.

Активированные угли (ОУ марки А, Сарановый, АГ-5 и СКТ) использовали для разделения минеральных и связанных с органическим веществом форм кремния, выделенных из почв.

Сорбцию гумусовых веществ углями изучали в модельных опытах статическим методом: навеску угля (0,1 г) помещали в склянки с притертыми пробками и приливали раствор определенного состава (5 мл раствора фульвокислот концентрации 1×10^{-2} М, рассчитанные количества H₂SO₄ и КОН для установления pH, общий объем 25 мл) и встряхивали его до полного осветления. Время встряхивания определяли экспериментально в предварительных опытах. В состав раствора фульвокислот соответствующей концентрации входили все компоненты, кроме угля. Его оптическая плотность при $\lambda = 420$ нм соответствовала 100 % содержанию фульвокислот в

равновесном растворе. Концентрацию фульвокислот в последнем определяли после отфильтровывания угля по результатам измерения оптической плотности растворов при $\lambda = 420$ нм на ФЭК-56 М; толщина слоя, измеренная по отношению к воде, составляла 0,5 см. При проведении сорбции кремния углем ОУ марки А в химические стаканы объемом 50 мл помещали определенное количество стандартного раствора кремния (от 0,5 до 6 мл, концентрация 1×10^{-4} г/мл), устанавливали pH 1—2 (объем раствора 25 мл), вносили уголь (0,05 г) и перемешивали в течение часа. Отфильтровывали в мерные колбы на 100 мл, уголь на фильтре промывали дистиллированной водой, подкисленной до pH 1—2. Концентрацию кремния определяли, используя фотометрическую реакцию с молибденом в кислой среде. Мономер-димерные формы (минеральные) подвижных соединений кремния не сорбируются активированным углем ОУ марки А, о чем свидетельствуют данные табл. 1.

Содержание кремния в почве определяли гравиметрическим и фотометрическим методами. В первом случае щелочные вытяжки из почв после разрушения органического вещества или фильтрат после угля упаривали в фарфоровых чашках на водяной бане досуха, высушивали в течение 1,5—2,0 ч, периодически подливая концентрированную HCl. Кремниевую кислоту растворяли в воде, фильтровали, промывали горячей водой, содержащей HCl, высушивали, озоляли, прокаливали до постоянной массы. Осадок обрабатывали концентрированной HCl, высушивали досуха, прокаливали. По разности определяли содержание кремния. Во втором случае использовалась фотометрическая реакция образования с молибденом гетерополиокислоты H₄ [Si(Mo₂O₁₀)₄], восстановленной в присутствии восстановителей в синюю форму, максимум светопоглощения которой лежит при $\lambda = 660—800$ нм. В мерные колбы объемом 100 мл помещали стандартный раствор кремния объемом от 0,5 до 6,5 мл (концентрация 1×10^{-4} г/мл), 2 мл 10 % раствора H₂SO₄, 5 мл 10 % молибдата аммония, 4 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, через 20 мин 5 мл 5 % раствора соли Мора. Через час проводили колориметрирование.

Результаты

При разложении навесок обнаружено, что в щелочную вытяжку из почв переходит значительное количество гумусовых веществ, что не позволяет использовать принятый метод исследования соединений кремния. Получить сопоставимые данные о содержании кремния без разрушения органического вещества почвы, как и о содержании соединений кремния, не связанных с последним, не удастся. Для того чтобы получить данные об общем содержании кремния, разрушали гумусовые вещества в щелочной вытяжке почв путем нагревания раствора в присутствии азотной кислоты и перекиси водорода до полного исчезновения окраски раствора. Как выяснилось, колориметрический метод определения количества кремния в этом растворе непригоден. Вероятно, следы азотной кислоты и перекиси водорода влияют на состояние восстановленной синей формы кремнемолибденовой кислоты. Поэтому для определения содержания кремния использовали гравиметрический метод. Выяснилось, что из всех форм подвижного крем-

ния в почвах в присутствии значительных количеств гумусовых веществ можно определить только общее содержание кремния.

Для отделения кремния, связанного с гумусовыми кислотами, мы сочли возможным использовать сорбцию активированными углями.

В целях определения металлкремнийгумусовых веществ из почвенных вытяжек и интерпретации полученных данных необходимо располагать сведениями о сорбции углями самих гумусовых веществ и кремния.

Была изучена сорбция фульвокислот углем из водных растворов в зависимости от pH среды. Предварительно была выяснена зависимость сорбции от времени. Для этого в химические стаканы объемом 50 мл помещали 5 мл раствора фульвокислот при концентрации 1×10^{-2} М, разбавляли до 20 мл водой и вносили одинаковые навески углей. Обнаружено, что растворы фульвокислот полностью осветляются при 10—15-минутном перемешивании их с углем ОУ марки А. Угли СКТ и АГ-5 осветляют растворы очень медленно, причем полного осветления не происходит. Сарановый уголь практически не сорбирует фульвокислоты, окраска раствора над углем не изменяется. Таким образом, равновесие в водных растворах на угле ОУ марки А, в отличие от других, устанавливается довольно быстро, поэтому мы использовали его в дальнейшей работе.

Была изучена сорбция гумусовых соединений углем ОУ марки А из водных растворов в зависимости от pH среды. Методика эксперимента описана выше. Оказалось, что в интервале pH 1—10 количество фульвокислот, сорбированных углем, постепенно уменьшается в щелочной области. При pH 1—1,5 она составляет 100 %. При pH 2 начинает уменьшаться, приближаясь к слабокислой среде (pH 5—6), значительно уменьшается и практически отсутствует в щелочной среде. Такое сорбционное поведение исследуемого угля согласуется с данными о его структуре [7]. Уголь ОУ марки А характеризуется полидисперсной пористой структурой и применяется для сорбции высокомолекулярных и коллоидных систем.

Применяя уголь ОУ марки А для выделения металлкремнийгумусовых соединений из щелочных вытяжек почв, необходимо было проверить поведение кремния при контакте раствора с углем. В модельных опытах не обнаружено сорбции кремния углем (табл. 1). Масса угля (ОУ марки А) также не влияет на концентрацию кремния в растворе ($C_{SiO_2} = 10^{-6}$ г/мл, $\lambda = 660—800$ нм, $J = 5$ см):

Масса угля, г	Оптическая плотность
0,0000	0,56
0,0023	0,61
0,0064	0,57
0,0112	0,59
0,0340	0,54
0,0740	0,55
0,1020	0,60
0,1500	0,54

Таким образом, уголь ОУ марки А не сорбирует кремниевую кислоту из водных растворов и может быть использован для извлечения металлкремнийгумусовых соединений из почвенных вытяжек.

Весь полученный материал позволил разработать методику систематического анализа щелочной и водной вытяжек почвы в целях определения подвижного кремния в почвах солонцового типа для изучения интенсивности миграции кремния.

Методика. Щелочную вытяжку (5 % KOH) почвы по Гедройцу [14] подкисляют раствором H_2SO_4 до pH 1—2, вносят 0,05—0,1 г активированного угля ОУ марки А. После перемешивания раствора в течение 15—20 мин уголь отфильтровывают, промывают на фильтре водой, подкисленной до pH 1—2 раствором H_2SO_4 . Фильтр с углем высушивают, озолят и прокаливают до постоянной массы. Остаток в тигле сплавляют с Na_2CO_3 , сплав выщелачивают водой с H_2SO_4 .

В растворе определяют содержание кремния фотометрическим методом. Методика проверена на образцах исследуемых почв. Результаты определения содержания мономер-димерных форм кремния в щелочной (5 % КОН) вытяжке почвы (мг/100 г) представлены ниже:

Почва	Не связаны с гумусовыми веществами	Связаны с гумусовыми веществами
Каштановая:		
гор. А ₁	228,3	11,9
» В ₁	337,2	2,5
Солонец:		
гор. А ₁	534,6	14,5
» В ₁	231,7	11,2

Итак, в щелочной вытяжке исследуемых почв содержится достаточное количество мономер-димерных форм кремния, при этом основ.

Таблица 2

Содержание водорастворимых форм кремния и поливалентных катионов в почвах солонцовых комплексов

Горизонты глубина взятия образца, см	РН _{вод}	Щелочность, мг-экв/100 г	Кремний			Fe	Al
			общее количество	минеральные формы	связанный с органическим веществом		
З а в о л ж ь е							
Солонец							
А ₁ , 0—4	7,90	1,13	4,0	4,0	0,0	0,13	0,00
А ₁ , 4—7	7,52	0,53	3,4	3,0	0,4	0,13	0,00
А ₁ А ₂ , 7—10	7,45	0,53	3,8	2,8	1,0	0,30	0,55
В ₁ , 10—11	7,20	0,79	16,9	3,5	13,4	2,57	16,50
В ₁ , 11—13	7,59	0,81	22,6	4,1	18,5	3,33	21,75
В ₁ , 13—25	7,28	1,03	7,9	3,3	4,6	1,37	5,20
В ₁ , 25—33	6,95	1,55	1,5	1,4	0,1	0,01	0,00
В ₂ , 33—40	7,56	0,76	1,1	1,0	0,1	0,00	0,00
В _к , 50—60	7,58	0,63	1,0	1,0	0,0	0,00	0,00
BC, 70—85	7,58	0,71	1,0	0,8	0,2	0,00	0,00
С, 115—125	7,68	0,72	0,6	0,6	0,0	0,00	0,00
Светло-каштановая							
А ₁ , 2—9	7,68	0,63 4,3		3,7	0,6	0,08	0,00
А ₁ , 11—17	7,33	0,57	5,4	3,1	2,3	0,34	1,40
В ₂ , 21—33	7,86	1,28	2,0	1,6	0,4	0,01	0,00
Вк, 40—80	8,38	2,00	1,7	1,2	0,5	0,4	0,00
С, 90—125	7,70	0,83	1,1	0,7	0,4	0,00	0,00
Лугово-каштановая							
А ₁ , 0—25	7,25	0,43 2,8 2,4			0,4	0,23	0,15
В ₁ , 25—46	7,76	1,24	1,6	1,1	0,5	0,05	0,00
В ₂ , 46—82	7,85	1,13	1,6	1,1	0,5	0,00	0,00
BC, 82—120	7,87	1,17	1,9	1,4	0,5	0,02	0,00
С, 120—130	7,87	1,13	1,9	1,3	0,6	0,00	0,00
А л т а й с к и й к р а й							
Солонец черноземный							
А ₁ , 0—3	8,23	1,61 2,0 2,0			0,0	0,04	0,00
А ₁ , 3—6	8,03	1,48	1,8	1,8	0,0	0,03	0,60
В ₁ , 7—14	8,45	4,42	30,5	3,8	26,7	4,94	аз,45
В ₂ , 14—19	7,98	1,68	2,5	2,0	0,5	0,17	1,35
В _к , 19—31	7,87	1,65	1,3	1,3	0,0	0,03	0,50
С, 39—57	8,38	2,85	1,1	1,1	0,0	0,04	1,80
Чернозем							
А ₀ , 0—2	8,20	1,94	2,1	1,9	0,2	0,04	0,00
А ₁ , 2—11	7,87	2,23	2,3	2,3	0,0	0,07	0,00
А ₁ , 11—20	7,75	1,11	1,2	1,2	0,0	0,07	0,00
В ₁ , 21—30	7,91	1,33	1,0	1,0	0,0	0,03	0,00
В _к , 30—41	8,12	1,58	0,9	0,9	0,0	0,03	0,00
С, 43—62	8,11	1,53	0,8	0,8	0,0	0,04	0,00

ная их масса не связана с органическим веществом, а находится в свободном состоянии.

Параллельно изучался состав водной вытяжки почв солонцовых комплексов (табл. 2).

Анализ данных табл. 2 показывает, что распределение кремния по профилю почв солонцовых комплексов носит неоднородный характер и во многом определяется генетическим типом почв. В солонцах значительное количество водорастворимого кремния приурочено к иллювиальному (B_1) горизонту, причем в этом горизонте он в основном представлен металлкремнегумусовыми соединениями, а в других горизонтах солонца — преимущественно минеральными компонентами (силикат натрия, калия, полимерные формы кремнекислоты и др.). В светло-каштановых и лугово-каштановых почвах кремний более равномерно распределяется по профилю. Следует отметить, что содержание кремния, связанного с органическим веществом, во всех горизонтах, за исключением иллювиальных, выше, чем в солонцовых почвах. Это позволяет сделать вывод о возможной миграции кремния в форме металлкремнийгумусовых соединений. Распределение кремния по профилю черноземных почв равномерное, он представлен главным образом минеральными формами.

Заключение

Предложенная методика позволяет извлекать соединения кремния, непосредственно связанные с гумусовыми веществами. Это открывает перспективы для дальнейшей работы в направлении изучения металлкремнийгумусовых соединений.

Время, затраченное на определение содержания подвижных соединений кремния, связанных с минеральной и органической частью почвы, значительно сокращено за счет использования сорбции активированным углем.

Предложенная методика позволяет определить содержание кремния, связанного с гумусовыми веществами, прямым методом и оценить интенсивность миграции легко- и потенциально подвижного кремния в форме металлкремнийгумусовых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Г. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. — М.: Госстройиздат, 1959. — 2. Быкова Е. Л., Никитина И. Б. Взаимосвязь железа и кремния с органическим веществом в природных водах. — Геохимия, 1966, № 10, с. 1258. — 3. В а ж е н и н И. Г., Ц ю р у п а И. Г., А р с е н т ь е в а Е. И. О химическом составе природных вод р. Выг в связи с почвенным покровом центральной Карелии. — Почвоведение, 1972, № 2, с. 44. — 4. В о р о н к о в М. Г., З е л ч а н Г. И., Л у к е в и ц З. Я. Кремний и жизнь. — М.: Знание, 1978. — 5. В о л о с о в А. Г., Х о д а к о в с к и й М. Л., Р ы ж е н к о Б. Н. Равновесие в системе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой). — Геохимия, 1972, № 5, с. 575. — 6. Д р а ч е в а Л. В. Изучение состояния кремнекислоты в модельных и технологических растворах в поверхностных водах. — Автореф. канд. дис. МИХТ, 1975. — 7. К о л ы ш к и н Д. А., М и х а й л о в а К. К. Активные угли. — М.: Наука, 1972. — 8. К н я з ь к о в а И. С. Исследование состояния кремнезема в водных растворах. — Автореф. канд. дис. МГУ, 1974. — 9. М ы ш л я е в а Л. В., К р а с н о щ е к о в В. В. Аналитическая химия кремния. — М.: Наука, 1972. — 10. Н а з а р о в А. Г. Биохимические циклы в биосфере. — М.: Наука, 1976. — 11. П а н о в Н. П., Г о н ч а р о в а Н. А., Р о д и о н о в а Л. П. О роли кремниевых соединений в формировании иллювиальных горизонтов солонцов. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 1, с. 82. — 12. П а н о в Н. П., Г о и ч а р о в а Н. А., К в а ч и П. Подвижные соединения и их роль в образовании иллювиальных горизонтов малонатриевых солонцов. — В сб.: Современные почвенные процессы. М.: ТСХА, 1974, с. 85—100. — 13. А р и н у ш к и н а Е. В. Руководство по химическому анализу почв. — М.: Изд-во МГУ, 1961. — 14. С р е т е н с к а я Н. Г. О состоянии кремния в водных растворах. — В сб.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М.: Наука, 1970, с. 31. — 15. Ф о т и е в А. В. К природе водного гумуса. — Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 198—201.

SUMMARY

The problems arising at studying the behaviour of mobile silicon compounds in solonetz soils and their role in solonetzification process are discussed in the paper. The method of separating mobile silicon compounds, free (mineral) forms and those combined with organic matter in soils of solonetz complexes in chestnut and chernozem zones by applying activated charcoal OU mark A is developed.