

УДК 631.4

АНАЛИЗ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПОВЫШЕНИИ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ПОЧВ

© 2024 г. Г. Н. Федотов*, член-корреспондент РАН С. А. Шоба,
И. В. Горепекин, Д. А. Тарасенко

Поступило 20.06.2024 г.

После доработки 22.07.2024 г.

Принята к публикации 24.07.2024 г.

Одним из приемов повышения водоустойчивости и эрозионной стойкости почв является использование полимеров-структуров. Считается, что механизм их действия основан на укреплении связей между частицами глинистых минералов. Такой подход игнорирует существование на поверхности минеральных частиц органоминеральных гелей, которые могут оказывать влияние на эффективность действия полимеров. Цель работы состояла в исследовании взаимодействия ряда веществ-структуров, используемых для повышения водоустойчивости и эрозионной стойкости, с компонентами почв. В модельных опытах по взаимодействию полимеров с компонентами почв использовали суспензии гумата и бентонита. Верификацию результатов проводили на выщелоченном черноземе. Эффективность полимеров оценивали методом лезвий, используемым для определения водоустойчивости почв, а взаимодействие частиц в суспензиях в модельных опытах оценивали методом лазерной дифрактометрии. Установлено, что в растворах гуматов с полимерами размер образующихся в растворах частиц возрастает с повышением гидрофобности полимеров. В суспензиях бентонита с полимерами такой однозначной связи обнаружено не было. Верификация результатов модельных опытов на черноземе показала, что водоустойчивость агрегатов возрастает с увеличением гидрофобности используемого для обработки полимера. Для дополнительной проверки роли органического вещества в обеспечении водоустойчивости почв была проведена оценка возможности использования разноименно заряженных гуминовых веществ и золя железа для повышения водоустойчивости почв. Проведенные эксперименты показали, что использование золя железа увеличивает водоустойчивость чернозема. Причем с повышением pH раствора золя железа с 1.7 до 6.1 величина эффекта возрастает с 11 до 59%. Результаты исследования позволяют заключить, что смещение акцента с усиления сцепления между минеральными частицами на укрепление органических и органоминеральных взаимодействий следует рассматривать как резерв повышения эффективности составов для поддержания структуры почв.

Ключевые слова: органическое вещество почв, гуминовые вещества, глинистые минералы, водоустойчивость почв, полимеры-структуры

DOI: 10.31857/S2686739724120187

Потеря плодородного слоя зависит от целого ряда свойств почвы – содержания органического вещества, гранулометрического состава, степени насыщенности обменными катионами, агрегатного состава и ряда других [1]. Эти свойства определяют противоэрозионную стойкость почв, которая характеризует способность почвы противостоять смывающему действию потока воды и капель дождя. Количественно она

выражается величиной критической размывающей скорости потока, которая, согласно существующему мнению, непосредственно определяется двумя показателями почвы: размером водопрочных агрегатов и сцеплением их друг с другом. Остальные свойства почв влияют на противоэрозионную стойкость косвенно, через эти параметры [1].

Определение критической размывающей скорости потока для конкретной почвы проводят непосредственно в полевых условиях, либо в лабораторных модельных экспериментах на эрозионных гидротках. Эти методы имеют низкую производительность. Однако наличие корреляции между эрозионной стойкостью и во-

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения
Москва, Россия

*E-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

доустойчивостью почв, показанной в работе [2], значительно повышает возможности разработки мелиорирующих составов.

В практике повышения противоэрозионной устойчивости почв, нашли широкое применение полимеры-структурообразователи — структоры [3–5]. Установлено, что применение различных полимеров способствует повышению агрегированности почв и межагрегатного сцепления. Это, в свою очередь, влияет на увеличение размывающей скорости и соответственно повышение противоэрозионной стойкости почвы. Считают, что механизм действия полимеров основан на их закреплении на частицах глинистых минералов и связывании последних друг с другом [3–5]. Такой подход не учитывает существующие представления о строении почв — расположение на поверхности минеральных частиц слоя органо-минерального геля [6].

Цель работы — исследование взаимодействия ряда веществ-структуров, используемых для повышения водоустойчивости и эрозионной стойкости, с компонентами почв.

В качестве полимеров-структуров в работе использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ), полиакриламид (ПАА) и поливиниловый спирт (ПВС). Также в качестве структурора использовали золь гидроксида железа, который готовили методом ионного обмена из раствора хлорида железа, используя анионит в ОН-форме.

Для моделирования взаимодействия веществ-структуров с органическим веществом почв в работе использовали водные растворы гумата из бурого угля, приготовленные из гумата калия ООО «Агротехнологии».

Для определения размера частиц в растворах гумата с полимерами образцы готовили следующим образом. В растворы полимеров с концентрацией 0.02% добавляли такую навеску гумата, чтобы обеспечить соотношение полимер: гумат 1:5. Далее растворы гумата с полимерами центрифугировали при 2000 об/мин, что позволяло отделить посторонние примеси.

Изменение размера частиц в суспензии гумата при изучении их взаимодействия с полимерами проводили с использованием лазерного дифрактометра.

В модельных опытах по изучению взаимодействия веществ-структуров с минералами группы монтмориллонита в работе использовали бентонит кальция, изготовленный по ОСТ 18-49-71.

Готовили 5%-й раствор бентонита при активном перемешивании, после чего полученный раствор центрифугировали при 2000 оборотах в течение 10 минут. Надосадочную жидкость отделяли от осадка и высушиванием на песчаной бане определяли полученную концентрацию раствора бентонита, которая составила 8.8 г/л. Далее готовили растворы полимеров с концентрацией 0.02%. В растворы полимеров добавляли раствор бентонита таким образом, чтобы в образце соотношение полимер: бентонит составляло 1:5.

Изменение размера частиц в суспензии бентонита при изучении их взаимодействия с полимерами проводили с использованием лазерного дифрактометра.

Для верификации результатов модельных опытов в работе использовали чернозем выщелоченный из Орловской области. В опытах с полимерами на каждый агрегат размером 4.5–5 мм наносили по 10 мкл раствора с концентрацией 0.02%. Далее образцы в чашках Петри помещали в эксикатор, выдерживали в течение недели, а затем оценивали их водоустойчивость.

Водоустойчивость почв определяли в соответствии с методом, описанным в работе [7]. Эксперименты проводили в шестикратной повторности с последующим расчетом доверительных интервалов при 95%-й доверительной вероятности.

Для приготовления золь гидроксида железа использовали 6-тиводный хлорид железа (III). Раствор соли обрабатывали анионитом в -ОН-форме для образования золь гидроксида железа (III). При приготовлении золь с разными значениями рН использовали разное количество анионита. Приготовление проводили при интенсивном перемешивании для обеспечения равномерности распределения анионита. Величину рН контролировали при помощи иономера И-500 Аквилон.

Для предотвращения осаждения гидроксида железа (III) при слабокислом и нейтральном рН в золь вводили стабилизатор. В качестве стабилизатора использовали 0.02%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС). Соотношение стабилизатора и золь гидроксида железа (III) составляло 1:100.

Далее на агрегаты чернозема, не подвергавшиеся высушиванию, наносили по 10 мкл золь гидроксида железа, после чего обработанные образцы выдерживали в эксикаторе с насыщенными парами воды в течение 7 суток. Затем определяли водоустойчивость полученных образцов по методу лезвий.

В работе [8] было показано, что водоустойчивость почвенных агрегатов обусловлена гидрофобными связями в почвенных органо-минеральных гелях, которые покрывают и связывают почвенные частицы между собой.

Для проверки взаимодействия органической составляющей почв с полимерами был проведен модельный эксперимент по взаимодействию гуматов с полимерами, молекулы которых обладают разными гидрофильно-гидрофобными свойствами. Мы предполагали, что в водном растворе дифильные гуматы будут взаимодействовать с дифильными полимерами за счет гидрофобных взаимодействий. Это должно приводить к увеличению размера частиц в растворах. Причем с увеличением гидрофобности полимера должен возрастать размер частиц в растворах.

Полученные данные свидетельствуют о том (рис. 1), что наибольший размер частиц характерен для суспензий гуматов с ПВС – самым гидрофобным среди изученных полимеров. В варианте с самым гидрофильным полимером – ПЭГ частицы имеют наименьший размер, вариант с ПАА занимает промежуточное положение.

Для проверки взаимодействия минеральной составляющей почв с полимерами-структурами был проведен модельный эксперимент по взаимодействию бентонита с теми же полимерами, которые использовали в опытах с гуматами. В этом случае рабочая гипотеза состояла в том, что для гидрофильного бентонита ведущую роль в образовании агрегатов должны играть гидрофильные связи, т.е. самый крупный размер

частиц должен наблюдаться в варианте с самым гидрофильным полимером – ПЭГ.

Полученные данные опровергли наше предположение (рис. 2): как и в случае с растворами гуматов наибольший размер частиц характерен для суспензий бентонита с ПВС. Это можно объяснить тем, что гидрофильные участки ПВС взаимодействуют с гидрофильными участками бентонита. Гидрофобные участки ПВС оказываются на поверхности частиц бентонита и дальнейшее взаимодействие минеральных частиц осуществляется посредством гидрофобных взаимодействий. Такой механизм предложен для описания роли дифильных гуминовых веществ в обеспечении водоустойчивости почв [9].

Распределение частиц по размеру в вариантах опыта с ПЭГ и ПАА сходно с контролем. Это говорит о том, что вклад гидрофильных связей при сцеплении частиц бентонита и полимеров меньше, чем гидрофобных.

Для верификации данных модельных опытов была определена водоустойчивость чернозема, обработанного различными полимерами. Гипотеза эксперимента состояла в том, что с увеличением гидрофобности полимера водоустойчивость почв, обусловленная гидрофобными связями, должна возрастать.

В ходе экспериментов установлено (табл. 1), что наибольшее значение водоустойчивости – 34.38 мН/агрегат – отмечено в варианте ПВС, что на 43% выше по сравнению с необработанным контролем. После него идут варианты

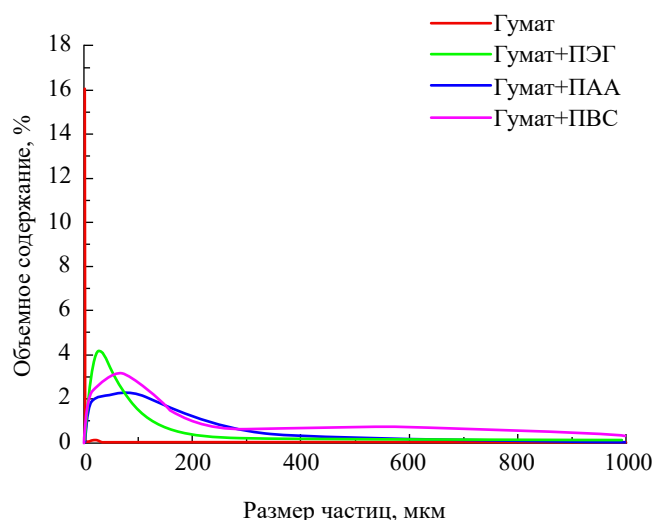


Рис. 1. Влияние добавления полимеров к растворам гуматов на распределение частиц по размеру.

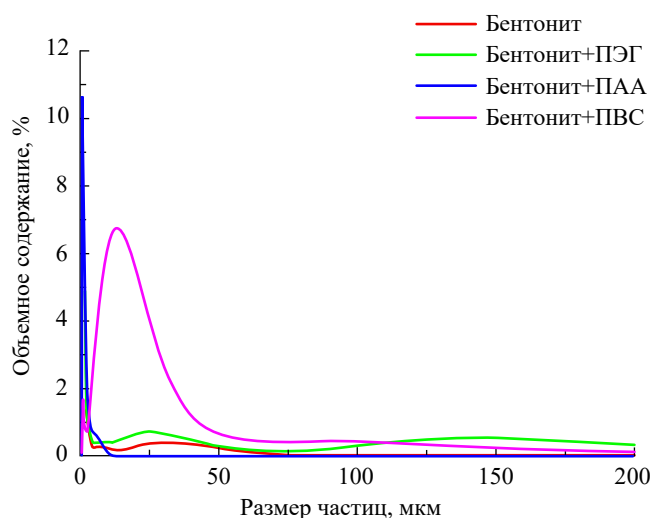


Рис. 2. Влияние добавления полимеров к суспензии бентонита на распределение частиц по размеру.

Таблица 1. Влияние внесения полимеров разной гидрофобности при концентрации 0.02% на водоустойчивость чернозема

Полимер	Водоустойчивость, мН/агрегат
Контроль без обработки	24.11±0.54
Полиэтиленгликоль 300	23.87±0.59
Полиакриламид	28.60±1.03
Поливиниловый спирт	34.38±1.19

с ПАА — 28.60 мН/агрегат и ПЭГ — 23.87 мН/агрегат. Таким образом, снижение водоустойчивости соотносится с уменьшением частиц по размерам в модельном опыте с суспензиями гуматов с полимерами, где размер частиц убывал в ряду: ПВС–ПАА–ПЭГ. При этом ПВС среди изученных полимеров формировал с бентонитом наиболее крупные частицы.

Учитывая, что на протяжении десятилетий разработка структуров была ориентирована на связывание частиц глинистых минералов [3–5], вопрос их взаимодействия был достаточно подробно описан в литературе [3–5]. На наш взгляд, смещение акцента при подборе структуров с почвенных минералов на органоминеральные гели может выступить резервом повышения эффективности составов для улучшения водоустойчивости и эрозионной стойкости почв. Для проверки этой гипотезы следовало уточнить вклад органической составляющей почв — гуминовых веществ (ГВ) — в формирование почвенной структуры.

Из литературы известно [10], что, наряду с дифильностью, гуминовые вещества обладают отрицательным зарядом, поэтому на прочность гелей должны влиять связи, возникающие за счет взаимодействия разноименно заряженных ионов. В качестве примера можно привести гидроксид железа, частицы которого имеют положительный заряд поверхности и хорошо взаимодействуют с гумусом [11]. При этом как ГВ, так и гидроксид железа имеют многоуровневую организацию.

Структурная организация ГВ выглядит следующим образом. Первичные частицы-молекулы гуминовых веществ (ГВ) размером 2–10 нм объединяются во фрактальные кластеры (Ф-кластеры) размером 100–200 нм [12–14]. Возникновение Ф-кластеров и их объединение с образованием

органической составляющей гелей происходит из-за мозаичной гидрофильно-гидрофобной поверхности частиц-молекул ГВ [15].

В структурной организации гидроксида железа выделяют первичные коллоидные частицы, которые объединены в агрегаты 1-го уровня размером около 100 нм и агрегаты 2-го уровня размером несколько микрон [16].

Разноименный заряд ГВ и железа в сочетании со сходным размером образований — Ф-кластеров ГВ и агрегатов золя железа — позволяют предположить возможность использования железа для повышения водоустойчивости почв.

Основной проблемой применения растворов солей железа (III) для повышения водоустойчивости почв является их высокая кислотность. В работе [17] приведен график, показывающий распределение в системе ионов железа (III) и их гидроксокомплексов в зависимости от pH. Попытки повысить pH растворов солей до величин, безопасных для растений, добавлением щелочи приводят к выпадению осадка гидроксида железа, механизм которого состоит в образовании коллоидных частиц гидроксида железа при гидролизе соли, их коагуляции и седиментации.

Из коллоидной химии известно [18], что коагуляция ускоряется при повышении температуры, ионной силы раствора и концентрации частиц. Добавление для увеличения pH растворов щелочи одновременно приводит к росту ионной силы растворов и числа коллоидных частиц, провоцируя коагуляцию. Значительно более мягким является обработка растворов железа анионитом в ОН-форме. В этом случае происходит обмен анионов в растворе на -ОН-группы из анионита, pH увеличивается, а ионная сила даже снижается. Так электропроводность золя железа с pH 6.1 примерно в 40 раз ниже электропроводности раствора хлорного железа, из которого его приготовили.

Повышение pH подобным способом позволило получить коллоидные растворы с концентрацией 6.0 г/л по железу при pH 6.0 (рис. 3, 4). При этом увеличение pH сопровождалось повышением водоустойчивости чернозема с 26.7 до 38.6 мН/агрегат (рис. 3, табл. 2). По отношению к необработанному чернозёму водоустойчивость возросла на 59%, что заметно больше, чем при использовании полимерных структуров (табл. 1).

Однако устойчивость зольей железа при pH близких к нейтральным оставалась низкой. Для стабилизации золя железа мы использовали ПВС — полимер, который ранее в экспериментах

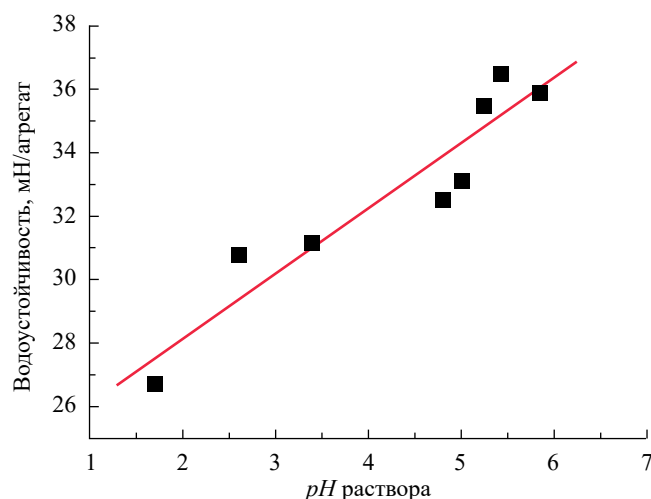


Рис. 3. Влияние pH золя железа на водоустойчивость чернозема.

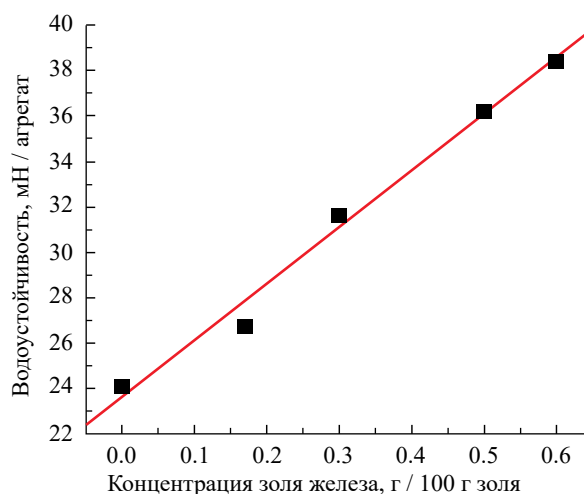


Рис. 4. Влияние концентрации золя железа на водоустойчивость чернозема.

Таблица 2. Влияние внесения поливинилового спирта (ПВС) при концентрации 0.02% на водоустойчивость чернозема

Концентрация Fe, г/100 г	Водоустойчивость образцов без ПВС, мН/агрегат	Водоустойчивость образцов с ПВС, мН/агрегат
0.2	26.73±1.00	26.85±0.50
0.6	38.41±1.29	38.58±0.94

увеличил водоустойчивость чернозема и, согласно литературным данным [19], обладал способностью к стабилизации золя железа.

Проведенные опыты показали (табл. 2), что золь железа в сочетании с ПВС перестал выпадать в осадок при хранении, т.е. его устойчивость возросла. При этом эффективность золя железа сохранилась на уровне нестабилизированного варианта.

Полученные результаты дополняют представления о роли органического вещества почв в формировании структурообразующих связей при использовании веществ-структуров. Смещение акцента с усиления сцепления между минеральными частицами на укрепление органических и органоминеральных взаимодействий следует рассматривать как резерв повышения эффективности составов для поддержания структуры почв.

ВЫВОДЫ

Размер образований в растворах гуматов с полимерами возрастает с увеличением

гидрофобности полимеров, что говорит о ведущей роли гидрофобных связей при взаимодействии гуматов с полимерами.

Наибольший размер образований в растворах бентонита с полимерами отмечен для поливинилового спирта. При этом сходное с контролем распределение частиц по размеру в вариантах опыта с ПЭГ и ПАА говорит о том, что вклад гидрофильных связей при сцеплении частиц бентонита и полимеров меньше, чем гидрофобных.

С увеличением гидрофобности изученных полимеров для повышения водоустойчивости чернозема их эффективность возрастает до 43%.

Использование суспензий золя железа для обработки чернозема позволяет повысить его водоустойчивость на 59%.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке работы РНФ: проект № 22 14-00107.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов М. С., Глазунов Г. П. Эрозия и охрана почв: учебник для вузов. 3-изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2019. 387 с.

2. Федотов Г. Н., Ушкова Д. А., Демидов В. В., Горепекин И. В., Егорова М. Н., Сухарев А. И. Эрозионная стойкость и водоустойчивость почв // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2024. № 3.
3. Кульман А. Искусственные структурообразователи почвы. М.: Колос, 1982. 158 с.
4. Ревут И. Б., Масленникова Г. Л., Романов И. А. Химические способы воздействия на испарение и эрозию почв. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 152 с.
5. Huang J., Kogbara R. B., Hariharan N., Masad E. A., Little D. N. A state-of-the-art review of polymers used in soil stabilization // Construction and Building Materials. 2021. V. 305. P. 124685.
6. Тюлин А. Ф. Органно-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. М.: АН СССР, 1958. 52 с.
7. Ушкова Д. А., Конкина У. А., Горепекин И. В., Потапов Д. И., Шеин Е. В., Федотов Г. Н. Устойчивость агрегатов пахотных почв: экспериментальное определение и нормативная характеристика // Почвоведение. 2023. № 2. С. 203–210.
8. Федотов Г. Н., Шоба С. А., Ушкова Д. А., Горепекин И. В., Шваров А. П. Природа связей в формировании водоустойчивости почвенных агрегатов // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2023. Т. 513. № 2. С. 284–288.
9. Шеин Е. В., Милановский Е. Ю. Органическое вещество и структура почвы: учение В. Р. Вильямса и современность // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2014. № 1. С. 42–51.
10. Kam S.K., Gregory J. The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes // Water Research. 2001. V. 35. № 15. P. 3557–3566.
11. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.
12. Osterberg R., Mortensen K. Fractal dimension of humic acids. A small angle neutron scattering study // European Biophysics J. 1992. V. 21(3). P. 163–167.
13. Wilkinson K. J., Senesi N. Biophysical Chemistry of Fractal Structures and Processes in Environmental Systems. 2008. John Wiley & Sons. 323 p.
14. Angelico R., Colombo C., Di Iorio E., Brtnický M., Fojt J., Conte P. Humic substances: from supramolecular aggregation to fractal conformation – Is there time for a new paradigm? // Applied Sciences. 2023. V. 13. № 4. P. 2236.
15. Милановский Е. Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
16. Фрадес Л. А. Радиохимическое исследование сорбционных свойств оксигидрата железа в условиях переработки латеритов Кубы / Дис. ... канд. хим. наук. М., 1981. 151 с.
17. Жаркынбаева Р. А., Худайбергенова Э. М., Жорбекова Ш. Ж. Гидролиз железа и образование смешаннолигандных гумат-гидроксокомплексов в вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2022. № 7. С. 78–82.
18. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
19. Гончаренко Е. Е., Ксенофонтов Б. С., Голубев А. М. Исследование устойчивости и коагуляции лиофобных золь с применением компьютерной технологии // Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия “Естественные науки”. 2014. № 1 (52). С. 54–65.

ANALYSIS OF VIEWS ABOUT INCREASING THE WATER STABILITY OF THE SOIL

**G. N. Fedotov[#], Corresponding Member of the RAS S. A. Shoba,
I. V. Gorepekin, D. A. Tarasenko**

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

One of the methods to increase the water stability and erosion resistance of soils is the use of polymer-structors. It is believed that the mechanism of their action is based on strengthening the bonds between the particles of clay minerals. This approach ignores the existence of organomineral gels on the surface of mineral particles, which can affect the effectiveness of polymers. The purpose of the work was to investigate the interaction of a number of structor substances used to increase water stability and erosion resistance with soil components. In model experiments on the interaction of polymers with soil components, suspensions of humate and bentonite were used. Verification of the results was carried out on leached chernozem. The effectiveness of polymers was evaluated by the blade method used to determine the water stability of soils, and the interaction of particles in suspensions in model experiments was evaluated by laser diffractometry. It was found that in solutions of humates with polymers, the size of particles formed in solutions increases with increasing hydrophobicity of polymers. No such unambiguous relationship was found in bentonite suspensions with polymers. Verification of the results of model experiments on chernozem showed that the water stability of the aggregates increases with an increase in the hydrophobicity of the polymer used for processing. To further verify the role of organic matter in ensuring soil water stability, an assessment was made of the possibility of using variously charged humic substances and iron sol to increase soil water stability. Experiments have shown that the use of iron sol increases the water stability of chernozem. Moreover, with an increase in the pH of the iron sol solution from 1.7 to 6.1, the effect value increases from 11 to 59%. The results of the study allow us to conclude that the shift in emphasis from strengthening the adhesion between mineral particles to strengthening organic and organomineral interactions should be considered as a reserve for increasing the effectiveness of formulations to maintain soil structure.

Keywords: soil organic matter, humic substances, clay minerals, soil water stability, structural polymers