

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Данилин Игорь Вячеславович

**Термодинамическая устойчивость глинистых минералов в ризосфере
ели обыкновенной и клена остролистного в подзолистой почве**

1.5.19. Почвоведение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата биологических наук

Москва — 2025

Диссертация подготовлена на кафедре химии почв факультета почвоведения
федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Научный руководитель – *Толпешина Инна Игоревна, доктор биологических наук, доцент*

Официальные оппоненты – *Алексеев Андрей Олегович, доктор биологических наук, член-корреспондент РАН, Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, директор*
– *Лесовая Софья Николаевна, доктор географических наук, доцент, Институт наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета, профессор*
– *Шамрикова Елена Вячеславовна, доктор биологических наук, доцент, Институт биологии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН, ведущий научный сотрудник*

Защита диссертации состоится 27 мая 2025 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.015.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 12, МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет почвоведения, аудитория М-1.

E-mail: *paramonovata@my.msu.ru*

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3362>.

Автореферат разослан «_____» апреля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, _____ Т.А. Парамонова
кандидат биологических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Актуальность исследования

Подход к оценке устойчивости минералов в почвах с использованием принципов равновесной термодинамики получил широкое распространение во второй половине XX века (Соколова, 1977; Lindsay, 1979; Kittrick, 1977) и может быть использован для описания процессов растворения и трансформации глинистых минералов в почвах (Соколова и др., 2005; Karathanasis, 2002). Эти процессы оказывают влияние на состав гидросферы и доступность некоторых элементов минерального питания растений (Bonewille et al., 2011; Bakker et al., 2004; Calvaruso et al., 2009). При этом кинетический подход, значительно чаще применяемый для описания выветривания минералов в почве, не даёт информации о возможности самопроизвольного протекания реакций растворения и наиболее вероятном составе продуктов трансформации минералов.

Скорость и интенсивность выветривания глинистых минералов значительно увеличиваются в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой вследствие выделения в ризосферу корневых и микробных экссудатов (Bray et al., 2015; Соколова, 2020). Вследствие этого, для прогноза продуктивности (агро)экосистем необходимо изучение закономерностей выветривания глинистых минералов в ризосфере.

Оценка влияния состава почвенного раствора и свойств почвенного органического вещества на устойчивость глинистых минералов к растворению в ризосфере разных видов древесных растений является теоретической основой для прогнозирования трансформации глинистых минералов лесных почв, а также позволяет расширить и уточнить представления о биогеохимии углерода и доступности элементов питания растений.

Цель исследования

Оценить возможность конгруэнтного растворения каолинита, иллита, вермикулита и хлоритизированного вермикулита (почвенного хлорита) в ризосфере ели обыкновенной (*Picea abies* (L.) Н. Karst.) и клена остролистного (*Acer platanoides* L.) и в соответствующей вмещающей подзолистой почве и изучить влияние растворенного и сорбированного на минералах почвенного органического вещества на устойчивость глинистых минералов к растворению.

Задачи исследования

1. Провести сравнительный анализ минерального состава илистой фракции в ризосфере клена остролистного, ризосфере ели обыкновенной и во вмещающей подзолистой почве.
2. Рассчитать индексы насыщенности каолинита, иллита, вермикулита и почвенного хлорита (хлоритизированного вермикулита) в ризосфере ели обыкновенной, клена остролистного и во вмещающей подзолистой почве.
3. Выявить специфику состава и свойств почвенного органического вещества в жидкой и твердой фазах ризосферы клена остролистного и ели обыкновенной и вмещающей подзолистой почве.
4. Оценить влияние сорбированного гуминового вещества на равновесие между глинистыми минералами и модельным почвенным раствором.
5. Выявить взаимосвязи между свойствами органического вещества вмещающей почвы и ризосферы и индексами насыщенности глинистых минералов.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются подзолистые почвы ненарушенных ландшафтов зоны южной тайги. Предмет исследования – устойчивость к растворению глинистых минералов в почве.

Методология и методы исследования

Исследование включало в себя анализ образцов почвы с применением как впервые разработанных, так и общепринятых методов химического анализа, а

также модельные эксперименты с объектами, имитирующими минеральные и органические компоненты почв.

Отбор образцов ризосферы проводился методом ручного препарирования корневых систем. Выделение илистой фракции почв проводилось седиментационным методом. Изучение состава и свойств жидкой фазы почвы проводилось методами потенциометрии, молекулярной спектроскопии и оптико-эмиссионной спектроскопии. Изучение минерального состава илистой фракции почвы и органо-минеральных комплексов проводилось методом рентген-дифрактометрии. Изучение свойств органического вещества почвы и органо-минеральных комплексов проводилось методами термодинамического окисления, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.

Научная новизна

Впервые проведен термодинамический анализ растворения глинистых минералов подзолистой почвы ризосферы ели обыкновенной, клена остролистного и внеризосферного пространства. Изучена корреляция между свойствами органического вещества подзолистой почвы и индексов насыщенности глинистых минералов. Изучены закономерности сорбции гуминовых веществ разного состава на глинистых минералах и влияние сорбированных гуминовых веществ на индексы насыщенности глинистых минералов.

Теоретическая и практическая значимость

Предложен метод оценки термодинамических характеристик глинистых минералов почвы на основе данных химического и рентген-дифрактометрического анализов илистой фракции почвы. Описаны основные пути трансформации глинистых минералов в подзолистой почве на основе термодинамических характеристик реакций их растворения. Выявлен характер влияния почвенного органического вещества на растворимость глинистых минералов подзолистой почвы.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Конгруэнтное растворение глинистых минералов (каолинита, иллита, вермикулита, хлоритизированного вермикулита) в горизонте AE_{Lo} подзолистой почвы является самопроизвольным процессом.
2. Вид дерева (ель обыкновенная или клен остролистный) не оказывает влияния на направление трансформационных изменений слюд и иллита, но влияет на глубину вермикулитизации, протекающей до более глубоких стадий в ризосфере ели по сравнению с ризосферой клена. В ризосфере ели обыкновенной и клена остролистного возможно как увеличение, так и уменьшение доли минералов группы слюд и иллита по сравнению с вмещающей почвой.
3. На устойчивость глинистых минералов в почвах влияет не только катионный состав почвенного раствора, но и почвенное органическое вещество. Флуоресцирующее органическое вещество в составе жидкой фазы почвы уменьшает устойчивость глинистых минералов, а сорбированное органическое вещество может как увеличивать, так и уменьшать её в зависимости от свойств поверхности минерала и механизма сорбции.

Публикации по теме диссертационной работы

По материалам диссертации опубликованы 3 научные работы, из них 3 работы – в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах WoS, Scopus и RSCI.

Личный вклад автора

Определение целей и задач исследования, составление обзора литературы, пробоотбор и пробоподготовка, анализ проб, обработка и интерпретация полученных данных, подготовка публикаций и докладов на конференциях. В работе [1] вклад автора составил 0,50 печатных листов (п.л.) из 0,71 п.л., в работе [2] – 0,70 п.л. из 1,28 п.л., в работе [3] – 1,00 п.л. из 1,36 п.л.

Апробация работы

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, были представлены на Международной научной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2017, 2018, 2021, 2023), международной научной конференции «Докучаевские молодежные чтения» (Санкт-Петербург, 2019), всероссийской конференции с международным участием «Лесные почвы и функционирование лесных экосистем» (Москва, 2019), научно-практической конференции с международным участием «Здоровые почвы – гарант устойчивого развития» (Курск, 2018), международной научно-практической конференции «Почвы и их эффективное использование» (Киров, 2018), Российском Совещании по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2019» (Москва), «ГЛИНЫ-2022» (Москва), «ГЛИНЫ-2023» (Санкт-Петербург), VIII съезде Общества почвоведов имени В.В. Докучаева (Сыктывкар, 2021-2022), конференции молодых ученых Почвенного института имени В.В. Докучаева с международным участием «Почвоведение: Горизонты будущего» (Москва, 2021, 2023), международной конференции СНГ МГО по гуминовым инновационным технологиям «Гуминовые вещества и технологии выживания» (Долгопрудный, 2022).

Объем и структура диссертации

Диссертация включает введение, обзор литературы, описание объектов и методов исследования, описание полученных результатов и их обсуждение, выводы, список литературы и приложения. Материалы диссертации изложены на 262 страницах, она содержит 11 таблиц и 44 рисунка. Список литературы включает 352 наименования, в том числе 297 англоязычных.

Благодарности

Автор выражает благодарность к.б.н. Изосимовой Ю.Г., к.б.н. Кирюшину А.В., к.б.н. Карпухину М.М., Аймалетдинову Р.А., к.х.н. Данченко Н.Н., к.б.н. Фарходову Ю.Р., Зиганшиной А.Р., Максимовичу С.В. за методическую помощь, к.б.н. Каравановой Е.И., к.б.н. Завгородней Ю.А., к.г.-м.н. Крупской

В.В. за рекомендации по оформлению текста диссертации, администрации Центрально-Лесного государственного природного биосферного заповедника, Пятовой М.И., Воробьевой А.А., Арзумановой М.В., Латышевой Е.И., Лыткину Н.В., Гуровой И.А., Волокитину С.О., Пинчуку Л.Д. за помощь в проведении полевых этапов исследования, Ph.D. P. Blanc, Ph.D. J.M. Dick за ценные рекомендации по расчетам термодинамических характеристик глинистых минералов, Лукьянову Д.К., Крамскову А.Л., коллективам кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова и отдела биологии и биохимии почв Почвенного института имени В.В. Докучаева за поддержку на разных этапах выполнения настоящего исследования, д.б.н. Толпешта И.И. и д.б.н. Соколовой Т.А. за научное руководство.

СОДЕРЖАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЛАВА 1. Обзор литературы

Первая глава состоит из трех разделов, в которых рассматриваются теоретические и методологические основы термодинамического моделирования растворения глинистых минералов.

Оценка устойчивости минералов основана на изучении равновесия между твердой фазой (минерал) и жидкой фазой (почвенный раствор), поэтому первый раздел посвящен обобщению литературных данных о составе и свойствах жидкой фазы подзолистых почв (Снакин и др., 1997; Караванова, Тимофеева, 2009), методам выделения жидкой фазы почв, в особенности — метода центрифугирования (Di Bonito et al., 2008; Fraters et al., 2017). Также представлен обзор современных представлений о формах соединений кремния (Sommer et al., 2006; Cornelis et al., 2011), алюминия (Sposito, 1989; Толпешта, Соколова, 2009) и специфике катионного состава жидкой фазы ризосферы разных древесных видов (Turpault et al., 2005; Zhang, George, 2009; Calvaruso et al., 2014).

Второй раздел посвящен основным факторам и механизмам трансформации глинистых минералов в ризосфере, таким как изменение

реакции среды почвенного раствора и влияние растворенного органического вещества (POB) (Bakker et al., 2004; Calvaruso et al., 2006; Uroz et al., 2009). Также рассмотрены методологические подходы к изучению выветривания минералов в ризосфере (Dontsova et al., 2020). В рамках этого раздела отдельно проанализированы существующие литературные данные о специфике свойств подзолистых почв Центрально-Лесного заповедника, являющихся объектом данного исследования (Алексеева и др., 2007; Толпешта и др., 2010; Соколова и др., 2019).

В третьем разделе проанализированы работы, посвященные изучению термодинамической устойчивости глинистых минералов. Рассмотрены методологические основы экспериментов по изучению термодинамической устойчивости минералов (Blanc et al., 2013; Gaboreau et al., 2019). Приведены аргументы в пользу возможности применения принципов равновесной термодинамики к почвам (Kittrick, 1971; Karathanasis, 2002). Проанализированы источники, в которых приводится оценка устойчивости минералов в ризосфере разных видов деревьев (Arocena, Glowa, 2000; McGahan et al., 2014).

ГЛАВА 2 Объекты и методы

Объектами исследования являются образцы ризосферы ели обыкновенной (*Picea abies* L.), клена остролистного (*Acer platanoides* L.) и внеризосферной почвы массой 100-200 г, отобранные в период 2016-2021 гг. из горизонта AELoa подзолистой почвы на территории Центрально-Лесного государственного природного биосферного заповедника (Нелидовский район, Тверская область) в пятикратной повторности. Приведенные ниже результаты получены для образцов 2021 г. отбора, если не указано иное. Исследуемая почва соответствует реферативной группе Retisols (WRB, 2014) или палево-подзолистой почве по Классификации почв России 2004 года.

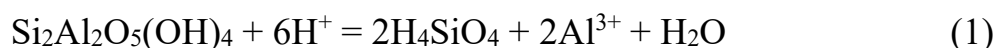
Выделение илистой фракции почвы и минералов проводили методом седиментации без предварительной химической обработки. Минеральный состав илистой фракции определяли методом рентген-дифрактометрии на

дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku). Относительное содержания основных групп глинистых минералов рассчитывали по модифицированному методу Корнблума (Соколова и др., 2005). Валовое содержание Al, Si, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti в илистых фракциях определяли методом рентген-флуоресцентного анализа (S2 Picofox (Bruker)), содержание Fe в составе несиликатных минеральных соединений оценивали по составу цитрат-дитионит-бикарбонатной вытяжки (Воробьева, 1998).

Выделение равновесной жидкой фазы после инкубации почвы при 10° С и влажности 70% (масс.) в течение 72 ч проводили методом центрифугирования при 16639g (центрифуга Eppendorf 5804, ротор FA-45-6-30) в течение 15 мин. В полученной жидкой фазе измеряли pH потенциометрическим методом, удельную электропроводность, концентрацию Al, Si, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti (5110 ICP-OES (Agilent)) и Cl (Капель-105М), а также концентрацию углерода и азота методом термокаталитического окисления (анализатор TOC-L CPH (Shimadzu)). Активности катионов рассчитывали на основе полученных данных о составе жидкой фазы в программе Visual MINTEQ с применением модели NICA-Donnan. Оптические свойства растворенного органического вещества (POB) изучали методом спектрофлуориметрии (спектрометр LS-45 (Perkin Elmer)).

Оценку устойчивости минералов в реакциях их конгруэнтного растворения проводили путем расчета индекса насыщенности (saturation index, SI). Алгоритм расчета (Karathanasis, 2002) приведен в следующем примере:

1) записывают уравнение реакции конгруэнтного растворения минерала (каолинита в кислой среде):



2) рассчитывают константу реакции K конгруэнтного растворения в кислой среде на основе рассчитанной $\Delta_f G^\circ$ минералов (см. Результаты):

$$\Delta_f G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\log K = 2 \log \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \log \text{Al}^{3+} + 6 \text{pH} = 10,7 \quad (3)$$

3) в выражение для К подставляют экспериментально полученные величины активностей ионов в растворе (в данном примере они составляют $1,43 \cdot 10^{-4}$ и $2,42 \cdot 10^{-4}$ моль/л для H_4SiO_4 и Al^{3+} соответственно, $\text{pH} = 3,5$):

$$\log Q = 2 \cdot (-3,85) + 2 \cdot (-3,62) + 6 \cdot (3,5) = 6,1 \quad (4)$$

4) рассчитывают разность логарифмов (индекс насыщенности) $\log Q - \log K$: $6,1 - 10,7 = -4,6$. Отрицательные значения свидетельствуют о ненасыщенности раствора по отношению к минералу.

Анализ методом ИК-спектроскопии в режиме диффузного отражения (DRIFTS) проводили на приборе ФТ-801 с приставкой ПРИЗ (Симэкс) в диапазоне $550\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo) в атмосфере синтетического воздуха (состав: 80% N_2 , 20% O_2) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Для проведения сорбционных экспериментов по изучению закономерностей сорбции гуминовых веществ на глинистых минералах использовались отмытые от карбонатов монтмориллонит, каолинит, мусковит, биотит. В качестве сорбата использовался выделенный из леонардита препарат с коммерческим названием «POWHUMUS» (ГВ-Лео) и гуминовое вещество, выделенное из горизонта Н торфянисто-подзолисто-глееватой почвы ЦЛГПБЗ по методике IHSS (ГВ-ТПГ). ГВ-Лео отличается значительно более высокой долей поликонденсированных ароматических структур в своем составе по сравнению с ГВ-ТПГ. Сорбция ГВ проводилась трехкратно при $\text{pH}=4,5$ в соотношении минерал:раствор = 1 г:1000 мл в течение 5 ч при 150 об/мин при комнатной температуре. Из полученного после 3 циклов сорбции осадка удаляли водозэкстрагируемое органическое вещество.

Инкубационный эксперимент для изучения влияния сорбированного ГВ на устойчивость минералов проводили в течение 150 суток при температуре 25°C и периодическом перемешивании. К навескам минералов без и после обработки раствором ГВ добавляли модельный почвенный раствор (соотношение 1 г:100 мл) на основе бидистиллированной воды ($\text{pH} = 3,5$, 0,05%

масс. NaN_3) в герметично закрытых полипропиленовых пробирках. Анализ состава жидкой фазы до и после инкубационного эксперимента проводили методом ИСП-ОЭС.

Для корреляционного анализа использовали тест Спирмена. Для сравнения средних использовали тест Вилкоксона. Уровень значимости во всех статистических анализах принимали за 5%. На иллюстрациях планками погрешности показана ошибка среднего.

ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение

Содержание водозэкстрагируемого углерода и азота в ризосфере ели, в отличие от ризосферы клена, значительно больше по сравнению с вмещающей почвой (рис. 1), что может быть связано с более активным поступлением в ризосферу ели экссудатов растения, эктомикоризных грибов и др.

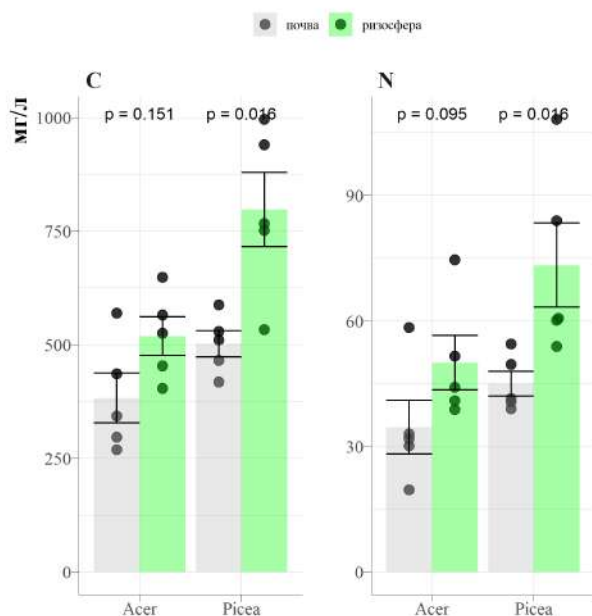


Рисунок 1 – Концентрация водозэкстрагируемого углерода и азота в равновесной жидкой фазе подзолистой почвы и ризосферы

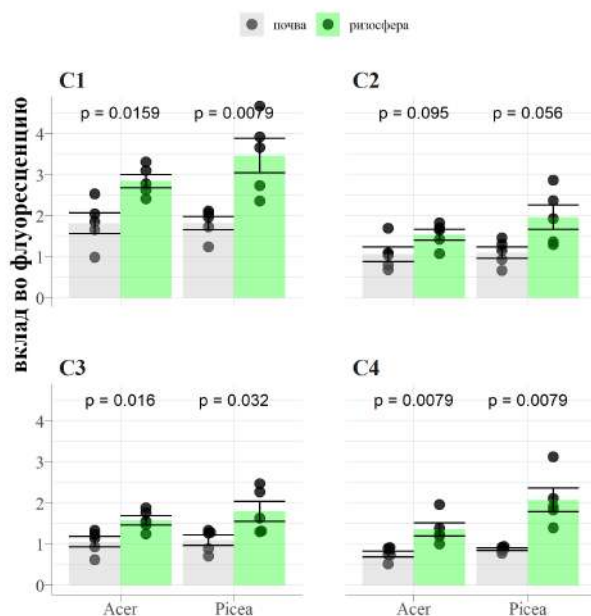


Рисунок 2 – Вклад в интенсивность флуоресценции РОВ флуоресцирующих компонентов C1-C4

В составе жидкой фазы подзолистой почвы было идентифицировано 4 типа флуорофоров, соответствующих гуминовым веществам микробного происхождения (C1), гуминовым и фульвокислотам (C2-C3), продуктам трансформации белков (C4) (рис. 2). Анализ вклада типов флуорофоров в

интенсивность флуоресценции свидетельствует о более активной микробной деструкции почвенного органического вещества (ПОВ) в почве под кленом вследствие формирования более благоприятных условий для функционирования микробного сообщества.

pH равновесной жидкой фазы почвы и активности Ca^{2+} , Mg^{2+} под кленом значимо больше по сравнению с почвой под елью (табл. 1). В составе жидкой фазы подзолистой почвы преобладают H_4SiO_4 , Na^+ и K^+ , тогда как активность остальных катионов на 1-3 порядка меньше (табл. 1).

Таблица 1 – Активности катионов металлов (мкмоль/л) и pH равновесной жидкой фазы (ед. pH) (среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение, n = 5)

Образец	pH	Al^{3+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Na^+	H_4SiO_4
Ризосфера (ель)	3,71 $\pm$ 0,1	0,15 $\pm$ 0,02	10,36 $\pm$ 1,51	0,47 $\pm$ 0,06	284,45 $\pm$ 23,75	7,26 $\pm$ 0,76	2,3 $\pm$ 0,74	167,18 $\pm$ 31,12	250,53 $\pm$ 86,44
Вмещающая почва (ель)	3,86 $\pm$ 0,1	0,25 $\pm$ 0,02	13,35 $\pm$ 2,03	0,09 $\pm$ 0,01	295,52 $\pm$ 99,0	9,01 $\pm$ 1,14	7,91 $\pm$ 1,16	133,53 $\pm$ 24,63	276,7 $\pm$ 42,63
Ризосфера (клен)	3,94 $\pm$ 0,1	0,24 $\pm$ 0,04	14,37 $\pm$ 2,56	0,03 $\pm$ 0,01	236,09 $\pm$ 43,63	11,18 $\pm$ 1,76	3,00 $\pm$ 0,29	149,06 $\pm$ 54,68	238,86 $\pm$ 65,07
Вмещающая почва (клен)	3,92 $\pm$ 0,2	0,33 $\pm$ 0,05	15,3 $\pm$ 3,32	0,58 $\pm$ 0,19	193,96 $\pm$ 49,69	10,87 $\pm$ 2,4	6,46 $\pm$ 0,71	103,6 $\pm$ 26,26	239,01 $\pm$ 20,93

Активность K^+ значимо больше в почве под елью по сравнению с почвой под кленом, но ризосферные процессы не оказывают на неё значимого влияния. Более кислая реакция среды и специфика состава растворенного органического вещества (ПОВ) в почве под елью может способствовать более активному растворению K-содержащих минералов. В ризосфере растворение почвенных минералов происходит активнее по сравнению с вмещающей почвой, но накопления калия в ризосфере не выявлено (табл. 1), что может быть связано с его активным поглощением растениями и микроорганизмами.

Активность катионов металлов с переменной валентностью (Al, Fe, Mn) зависит как от состава растительного сообщества, так и от типа образца (ризосфера или вмещающая почва) (рис. 3). Для Mn выявлена значимая отрицательная корреляция между активностью и вкладами во флуоресценцию всех типов флуорофоров. Образование металл-органических комплексов с флуоресцирующим ПОВ может быть причиной уменьшения активности Mn в

ризосфере клена и ели. Аналогичная закономерность выявлена для Al (ризосфера ели и соответствующая вмещающая почва) и Fe (ризосфера клена и соответствующая вмещающая почва). В почве под елью активность Fe положительно коррелирует со вкладом во флуоресценцию флуорофоров C1 и C3, что может быть связано с интенсификацией выветривания Fe-содержащих минералов.

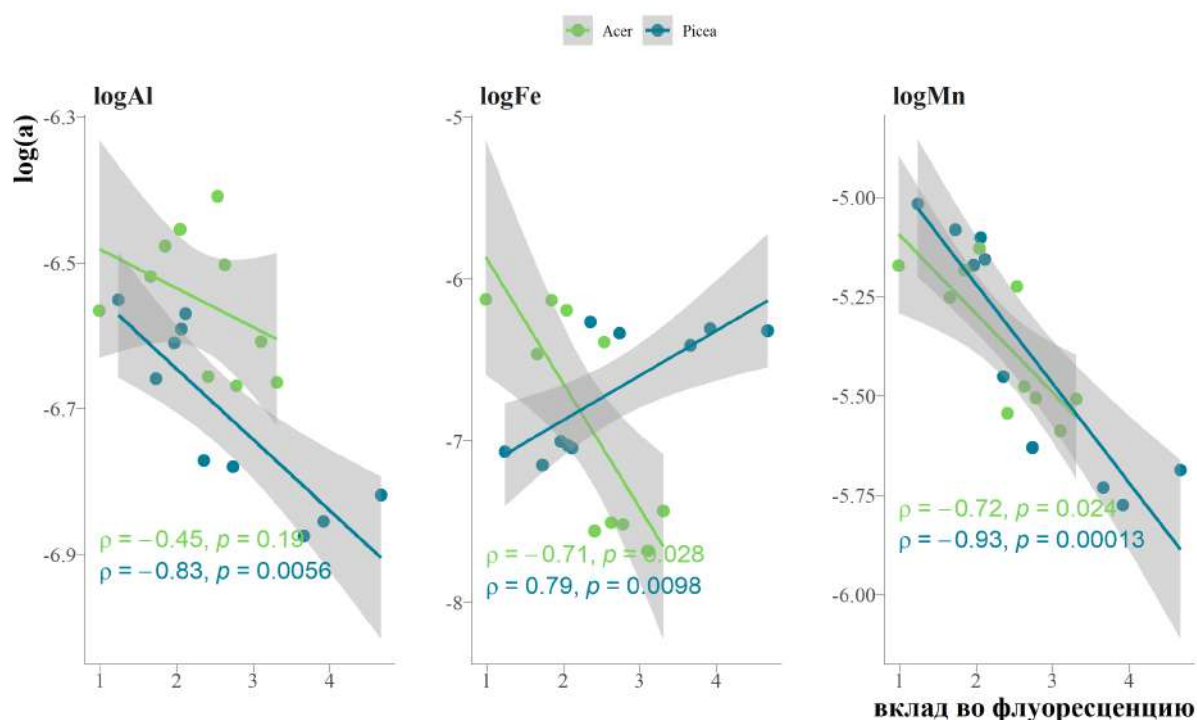


Рисунок 3 – Зависимость активности Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} от вклада в интенсивность флуоресценции компонента C1 (характер зависимости для C2-C4 аналогичен)

В составе илистой фракции горизонта AELao (ризосфера и вмещающая почва) выявлено преобладание каолинита в сумме с хлоритом (табл. 2). Слабая выраженность рефлекса $\approx 1,4$ нм на рентгенограммах образцов, прокаленных при $550^\circ C$, свидетельствует о преобладании каолинита в сумме каолинита с хлоритом. Также на дифрактограммах диагностируются минералы группы слюд и иллита и минералы с лабильной кристаллической структурой (преимущественно вермикулит как самостоятельная фаза, так и в составе смешанослойных минералов) (табл. 2, рис. 4).

Таблица 2 — Содержание основных групп глинистых минералов в илистой фракции горизонта AELoa (ризосфера и вмещающая почва) (каол. — каолинит, хл. — хлорит, лаб.мин. — минералы с лабильной кристаллической структурой) (среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение, значимые различия между ризосферой и вмещающей почвой отмечены знаком *).

Вид растения	Вмещающая почва			Ризосфера		
	Слюды	Каол.+хл.	Лаб.мин.	Слюды	Каол.+хл.	Лаб.мин.
2021 год отбора						
Клен	29 $\pm$ 7	51 $\pm$ 7	20 $\pm$ 4*	21 $\pm$ 3	49 $\pm$ 5	30 $\pm$ 6*
Ель	34 $\pm$ 5	44 $\pm$ 5	22 $\pm$ 2*	26 $\pm$ 6	42 $\pm$ 9	32 $\pm$ 6*
2016-2017 гг. отбора						
Клен	20 $\pm$ 2	70 $\pm$ 3	9 $\pm$ 4	22 $\pm$ 2	73 $\pm$ 2	5 $\pm$ 1
Ель	30 $\pm$ 2	53 $\pm$ 2	17 $\pm$ 3	32 $\pm$ 2	51 $\pm$ 2	17 $\pm$ 2

По пикам $>1,0$ нм, но $<1,4$ нм на дифрактограммах препаратов, прокаленных при 350°C , диагностирован хлоритизированный вермикулит (почвенный хлорит) (рис. 4).

Минеральный состав илстых фракций образцов вмещающей почвы под кленом и елью значимо не различается, что свидетельствует об отсутствии влияния литогенной неоднородности на соотношение основных групп глинистых минералов.

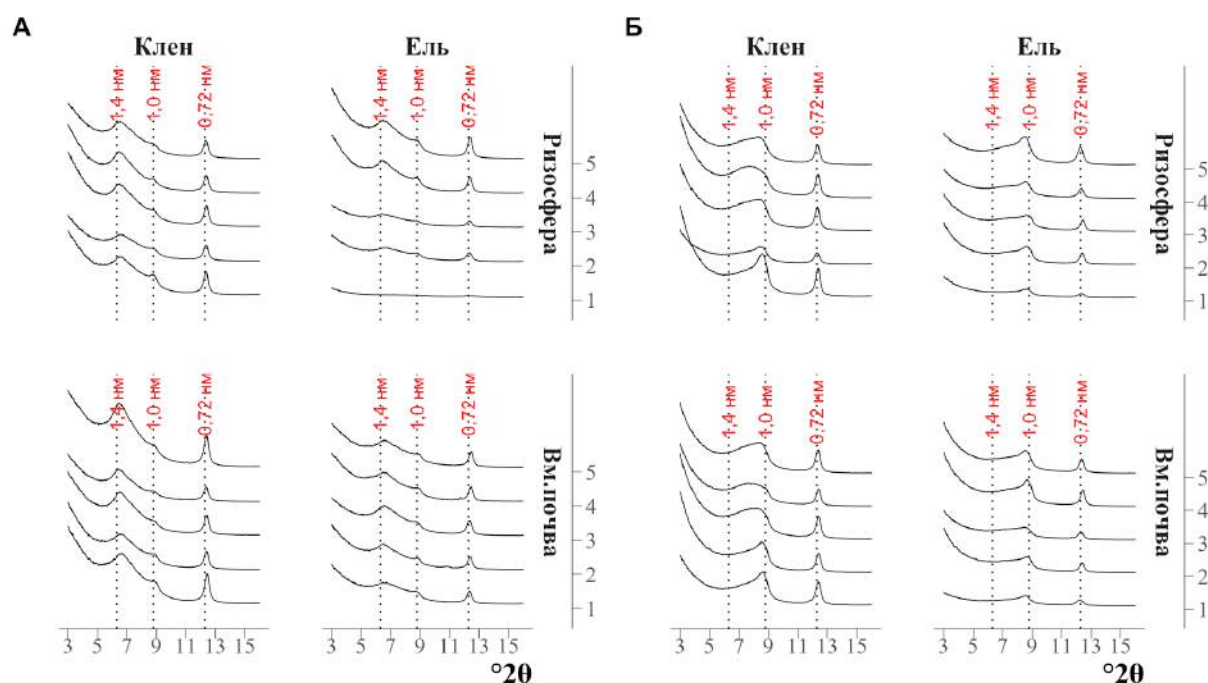


Рисунок 4 — Рентген-дифрактограммы илистой фракции после насыщения этиленгликолем (А) и прокаливании при 350°C (Б)

В ризосфере клена и ели доля минералов группы слюд и иллита может как уменьшаться (2021 г.), так и увеличиваться (2016-2017 гг.), что сопровождается соответственно увеличением или уменьшением доли минералов с лабильной кристаллической структурой, при этом доля минералов группы каолинита остается неизменной. Трансформация слюд в минералы с лабильной кристаллической структурой протекает под действием растительных и микробных экссудатов, количество и состав которых зависят от обеспеченности элементами питания, в т.ч. калием. Таким образом, динамика активности K^+ в почвенном растворе оказывает как прямое воздействие на минеральный состав илистой фракции за счет иллитизации лабильных минералов, так и опосредованное за счет влияния на количество и состав экссудатов.

Неполное сжатие кристаллической структуры до 1,3 нм (пик в области 1,2-1,3 нм) на дифрактограммах илистой фракции ризосферы клена и вмещающей почвы под кленом, прокаленных при 350°C, свидетельствует о высокой степени хлоритизации вермикулита. На рентгенограммах ризосферы ели и вмещающей почвы под елью наблюдается асимметрия пика 1 нм в сторону малых углов, что соответствует минимальной степени хлоритизации. Эти различия обусловлены менее благоприятными условиями для хлоритизации в почве под елью вследствие выделения кислых экссудатов елью и её эктомикоризой, а также влиянием продуктов разложения елового опада.

На основе данных валового анализа минеральной части илистой фракции образцов и анализа вытяжки из илистых фракций реактивом Мера-Джексона была проведена оценка химического состава силикатов в составе илистой фракции. Методом полнопрофильного моделирования дифрактограмм по Ритвельду для каолинита, хлорита, иллита и вермикулита были подобраны несколько наиболее вероятных фаз. В результате сопоставления химического состава илистой фракции и кристаллохимических характеристик фаз-кандидатов получены химические формулы фаз каолинита, хлорита, иллита и

вермикулита в составе илистой фракции подзолистой почвы. Для минеральных фаз с известной оценкой химического состава в программе ClayTherm (Blanc et al., 2015) была рассчитана свободная энергия Гиббса кристаллизации, на основе которой были рассчитаны индексы насыщенности (SI) минералов.

SI минералов уменьшаются в ряду каолинит > иллит > вермикулит > хлорит в условиях насыщенной водой подзолистой почвы (табл. 3). Во всех вариантах опыта SI были значительно меньше 0, что свидетельствует о ненасыщенности жидкой фазы подзолистой почвы относительно глинистых минералов и самопроизвольности их конгруэнтного растворения. Наименее устойчивы минералы в ризосфере ели, наиболее устойчивы — в почве под кленом.

Таблица 3 — Индексы насыщенности минеральных фаз илистой фракции ризосферы клена, ели и соответствующей вмещающей почвы) (среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение)

	Каолинит	Иллит	Вермикулит	Хлорит
Ризосфера (ель)	-5,20 $\pm$ 1,1	-12,56 $\pm$ 1,6	-25,28 $\pm$ 4,4	-45,09 $\pm$ 8,1
Вмещающая почва (ель)	-4,92 $\pm$ 1,3	-12,19 $\pm$ 1,8	-25,07 $\pm$ 2,3	-44,51 $\pm$ 3,9
Ризосфера (клен)	-3,80 $\pm$ 0,9	-10,59 $\pm$ 1,3	-22,52 $\pm$ 1,7	-40,52 $\pm$ 3,1
Вмещающая почва (клен)	-3,57 $\pm$ 1,6	-10,35 $\pm$ 2,2	-22,4 $\pm$ 2,5	-40,03 $\pm$ 5,0

Отрицательные величины SI также свидетельствуют о невозможности кристаллизации глинистых минералов из жидкой фазы подзолистой почвы, в т.ч. основного компонента илистой фракции - каолинита. Реакция превращения иллита в каолинит возможна (ΔG составляет -300 ккал/моль), но промежуточный продукт этой реакции (смешаннослойный каолинит-иллит) отсутствует в исследуемой почве (рис. 4). Подтверждением того, что каолинит унаследован от почвообразующей породы, является отсутствие этого минерала во фракции $<0,02$ мкм горизонта AELoa.

Вермикулит может быть продуктом почвенной трансформации триоктаэдрических слюд, поскольку по результатам оценки химического состава его октаэдрическая сетка оказалась обогащена магнием.

ΔG вермикулитизации иллита составляет приблизительно 1650 ккал/моль. Таким образом, превращение иллита в вермикулит в подзолистой

почве требует значительного количества энергии. Другим возможным направлением трансформации иллита является превращение в хлоритизированный вермикулит. ΔG этой реакции составляет 150 ккал/моль, но при уменьшении активности K^+ вследствие его поглощения биотой этот процесс может стать самопроизвольным.

В ризосфере SI минералов уменьшается на 0,2-0,5 единиц по сравнению с вмещающей почвой, что связано с изменением активности катионов в составе почвенного раствора вследствие поглощения катионов почвенной биотой и взаимодействия катионов с РОВ, а также взаимодействием глинистых минералов с почвенным органическим веществом.

SI для хлоритизированного вермикулита (почвенного хлорита) не был рассчитан из-за невозможности оценки их химического состава. Тем не менее, расчет ΔG хлоритизации вермикулита с использованием литературных данных показал возможность самопроизвольного протекания этого процесса в условиях насыщенной влагой подзолистой почвы, что подтверждает аградационную теорию их происхождения.

В составе органического вещества илистой фракции почвы увеличивается относительное содержание углеводов (полосы поглощения 2865-2969 см^{-1}) и углеводов (полосы поглощения 1054-1121 см^{-1}) по сравнению с неразделенной на фракции почвой (рис. 5). Это может быть связано с концентрированием микробной био- и некромассы на поверхности глинистых минералов. Состав растительного сообщества не оказывает значительного влияния на состав функциональных групп ПОВ (рис. 6), в то время как ризосферные процессы приводят к накоплению углеводов и углеводов в составе органического вещества (рис. 7). К этим различиям приводит постоянное поступление в ризосферу экссудатов, растительной и микробной некромассы и др., в то время как во вмещающей почве накапливаются относительно устойчивые к микробной деструкции компоненты ПОВ, в составе которых преобладают карбоксильные функциональные группы и

ароматические фрагменты молекул. Для илистой фракции эти закономерности выражены в значительно меньшей степени.

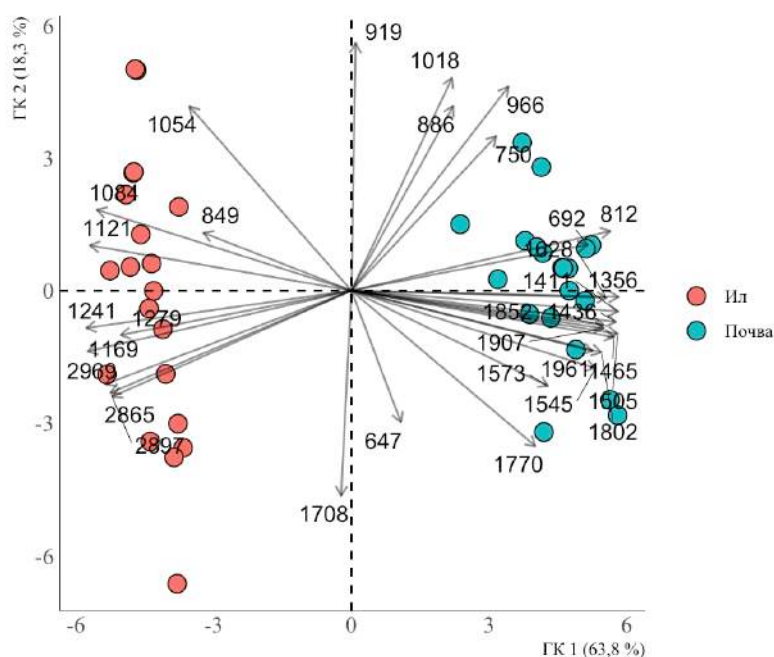


Рисунок 5 – Кластеризация образцов почвы и илистой фракции по спектральным свойствам в среднем ИК диапазоне

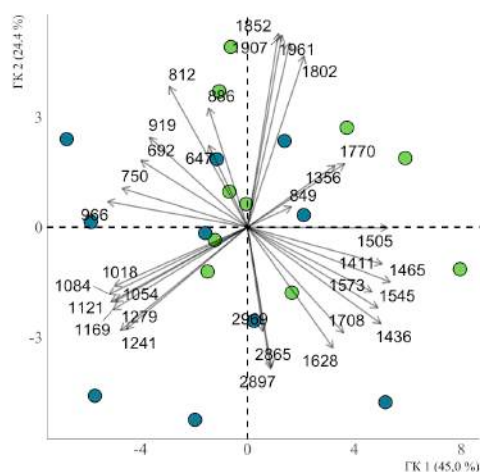


Рисунок 6 – Кластеризация образцов почвы по спектральным свойствам в среднем ИК диапазоне (группировка по виду растения)

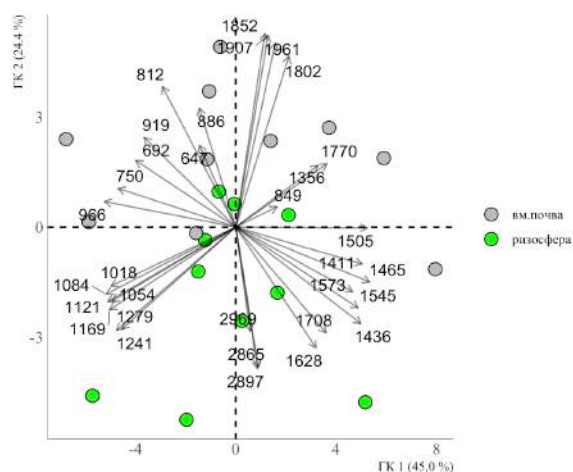


Рисунок 7 – Кластеризация образцов почвы по спектральным свойствам в среднем ИК диапазоне (группировка по локусу)

Термическая устойчивость ПОВ илстой фракции и неразделенной на фракции почвы уменьшается в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой (рис. 8-11). Энергетическая плотность (рис. 10) и энергия активации окисления ПОВ (рис. 11) увеличиваются в илстой фракции по сравнению с вмещающей почвой, что объясняется накоплением углеводов и более прочной связью ПОВ с минеральной фазой почвы.

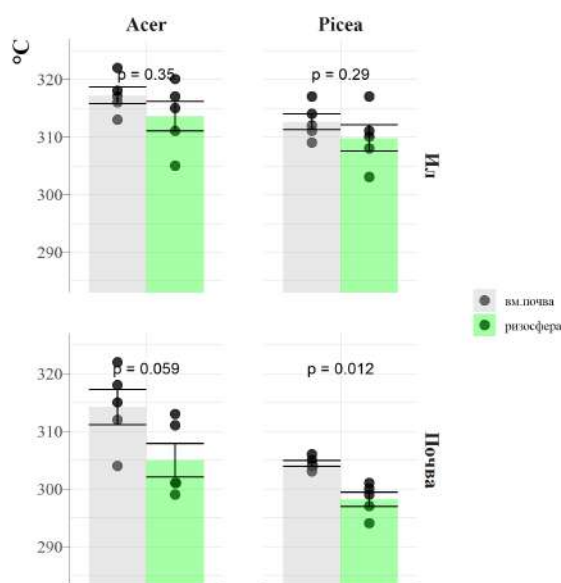


Рисунок 8 – Индекс TG_{50} органического вещества почвы и илстой фракции

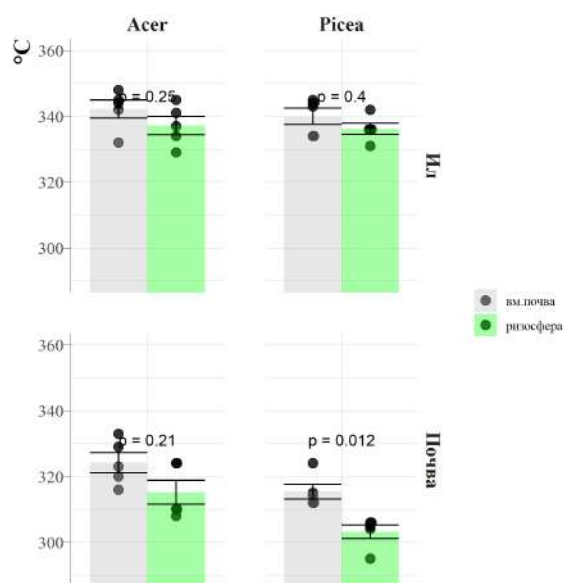


Рисунок 9 – Индекс DSC_{50} органического вещества почвы и илстой фракции

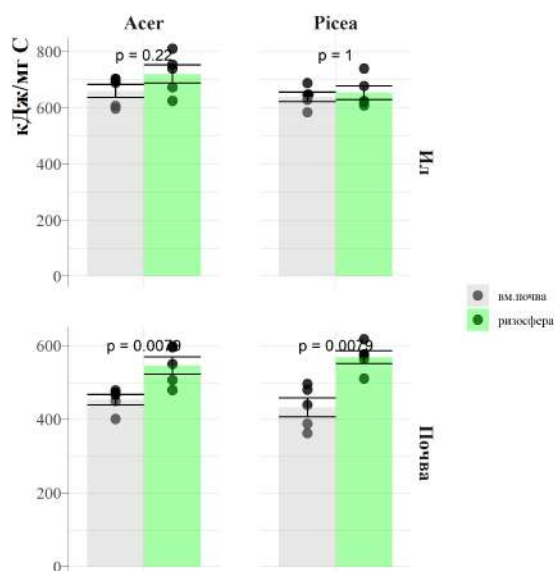


Рисунок 10 – Энергетическая плотность органического вещества почвы и илстой фракции

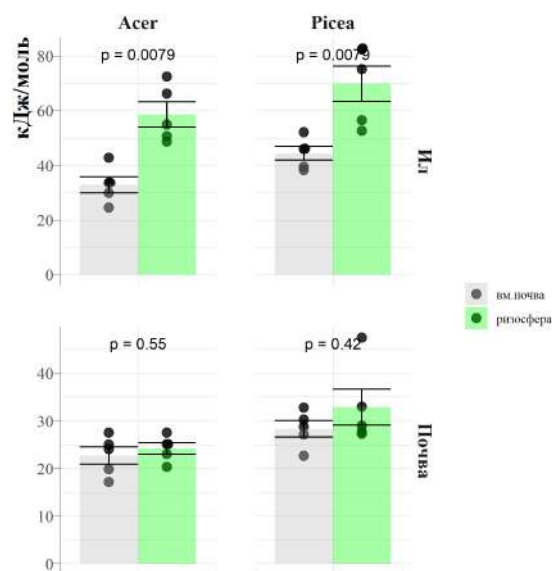


Рисунок 11 – Энергия активации окисления органического вещества почвы и илстой фракции

Взаимодействие раствора ГВ-Лео с монтмориллонитом, каолинитом и мусковитом привело к сорбции только термолабильной фракции ГВ, и её термическая устойчивость увеличивалась от 1 к 3 циклам сорбции. Сорбция ГВ на глинистых минералах сопровождается фракционированием по термическим свойствам и химическому составу. Термическая устойчивость сорбированной ГВ-Лео уменьшается в ряду монтмориллонит > каолинит > мусковит. ГВ-Лео сорбировалась преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий на участках силоксановых поверхностей, не испытывающих влияния постоянного отрицательного заряда кристаллической структуры минерала. При этом на монтмориллоните ГВ может удерживаться посредством мостиковых связей через ион Ca^{2+} , а на мусковите также реализуются электростатические взаимодействия.

Сорбция ГВ-ТПГ на каолините, мусковите и биотите также привела к сорбции термолабильной фракции ГВ (рис. 12). Термическая устойчивость сорбированной ГВ-ТПГ уменьшается в ряду мусковит > биотит > каолинит. Вследствие сорбции термическая устойчивость ГВ-ТПГ уменьшилась, что может быть связано с избирательной сорбцией термолабильной фракции за счет гидрофобных взаимодействий, а в случае каолинита — протеканием многослойной сорбции, чем можно объяснить значительное изменение состава функциональных групп сорбированной на каолините ГВ при разных циклах сорбции (рис. 13). Мусковит и биотит сорбируют на своей поверхности преимущественно устойчивые к термодеструкции карбоксильные и ароматические группы в составе ГВ, в то время как каолинит также активно сорбирует алифатические компоненты ГВ, вследствие чего состав комплекса каолинит-ГВ-ТПГ сходен с составом илистой фракции ризосферы, а мусковит-ГВ-ТПГ — с составом илистой фракции вмещающей почвы.

Сорбция ГВ-ТПГ приводит к значительному изменению SI всех минералов. Устойчивость минералов в эксперименте уменьшается в ряду каолинит > мусковит > биотит (рис. 14).

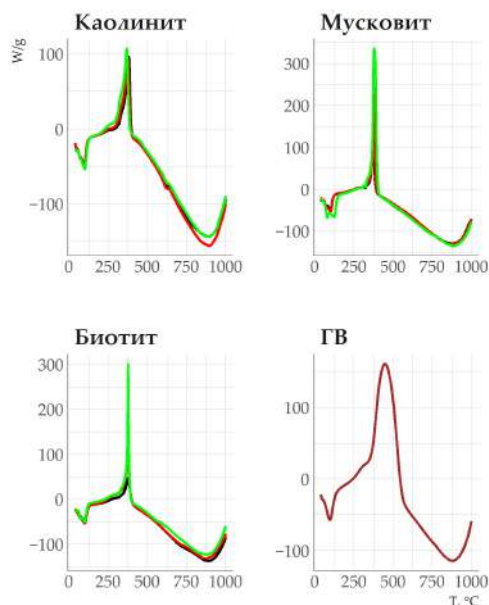


Рисунок 12 — кривые ДСК минералов, органо-минеральных комплексов и ГВ-ТПГ

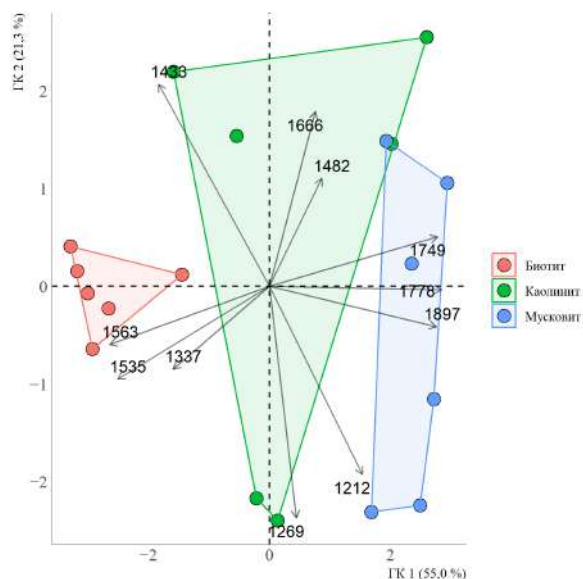


Рисунок 13 – Кластеризация органо-минеральных комплексов в координатах главных компонент по спектральным свойствам в среднем ИК диапазоне

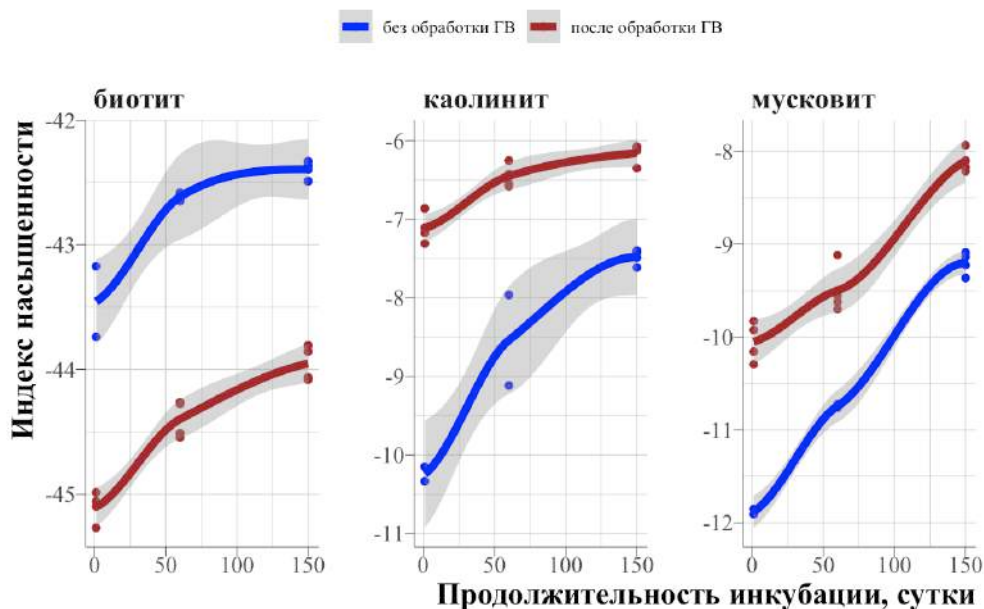


Рисунок 14 — Зависимость индексов насыщенности глинистых минералов и органо-минеральных комплексов от продолжительности инкубации

Относительно необработанных раствором ГВ минералов индексы насыщенности каолинита и мусковита увеличились, так как обработка

раствором ГВ могла привести к растворению наименее устойчивых кристаллитов. Показано, что сорбция ГВ на каолините может приводить к частичному разрушению минерала и сдвигу эффекта дегидроксидации в сторону меньших температур. Индекс насыщенности биотита после сорбции ГВ уменьшился, так как в случае биотита слой сорбированной ГВ изолирует минерал от окружающего раствора и, таким образом, затрудняет растворение. В почве устойчивость каолинита и мусковита вследствие сорбции ПОВ, вероятнее всего, будет увеличиваться, в то время как взаимодействие ПОВ с биотитом будет уменьшать его устойчивость.

Химический состав ПОВ также оказывает значимое, но относительно слабое влияние на индексы насыщенности глинистых минералов. Взаимодействие глинистых минералов с ПОВ, обогащенных карбоксильными группами (1708 см^{-1}) и ароматическими структурами ($1505, 750\text{ см}^{-1}$) приводит к уменьшению SI (рис. 15). Значимая корреляция с индексами насыщенности была выявлена только для флуорофора C1 (рис. 16).

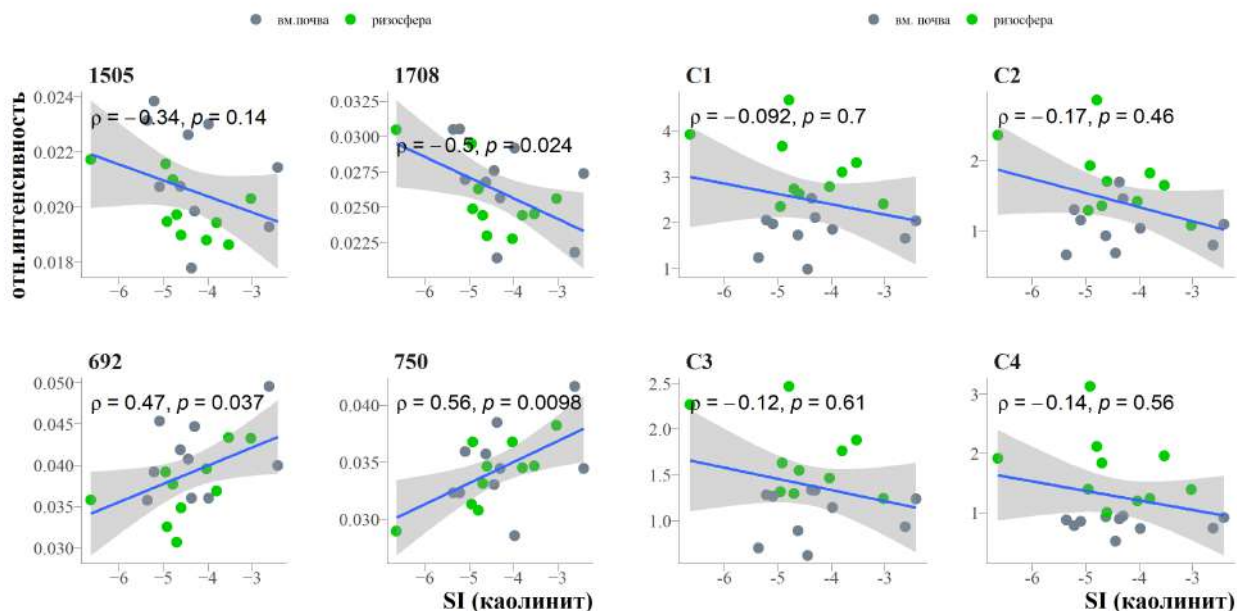


Рисунок 15 – Зависимость между интенсивностями некоторых полос поглощения (см^{-1}) и индексом насыщенности каолинита (характер зависимости для остальных минералов аналогичен)

Рисунок 16 – Зависимость между флуоресценцией ПОВ (флуорофоров C1-C4) и индексом насыщенности каолинита (характер зависимости для остальных минералов аналогичен)

Основной механизм влияния РОВ на индексы насыщенности минералов заключается в образовании металл-органических комплексов с катионами переходных металлов, входящими в состав кристаллических структур глинистых минералов, вследствие чего SI может уменьшаться (рис. 3).

Заключение

В данном исследовании проведена оценка термодинамической устойчивости глинистых минералов в условиях насыщенной водой подзолистой почвы и изучено влияние ризосферных процессов и свойств почвенного органического вещества на этот показатель. Разработан метод оценки термодинамических характеристик глинистых минералов на основе данных химического и рентген-дифрактометрического анализов илистой фракции почвы. На основе результатов термодинамического моделирования описаны основные пути трансформации глинистых минералов в подзолистой почве и в ризосфере ели обыкновенной и клена остролистного. Предложенные методические подходы позволяют объективно установить различия в термодинамической устойчивости глинистых минералов в ризосферах разных видов деревьев и соответствующей вмещающей почвой и оценить влияние органического вещества на этот показатель.

Полученные результаты обосновывают необходимость анализа ризосферы для объективного представления об обеспеченности растений минеральными элементами питания и её прогнозировании. Предложенные подходы к изучению термодинамической устойчивости минералов в подзолистых почвах могут быть использованы для построения моделей зависимости индексов насыщенности минералов от климатических параметров и закономерностями распределения почвенной влаги в порах разного размера.

Выводы

1. На основе термодинамических расчетов показано, что в горизонте AELoa подзолистой почвы глинистые минералы способны к растворению и трансформационным изменениям. Основными процессами трансформации глинистых минералов являются вермикулитизация и иллитизация.
2. Устойчивость глинистых минералов илистой фракции горизонта AELoa подзолистой почвы убывает в ряду каолинит > иллит > вермикулит > хлорит. Глинистые минералы обладают меньшей устойчивостью в ризосфере ели по сравнению с ризосферой клена и вмещающей почвой, что обусловлено низкими значениями pH и спецификой свойств органического вещества в ризосфере ели, способствующими растворению минералов и трансформации слюд и иллитов в минералы с лабильной кристаллической структурой.
3. Ризосфера клена и ели значительно отличаются по свойствам органического вещества от вмещающей подзолистой почвы: в жидкой фазе ризосферы по сравнению с вмещающей почвой преобладают продукты микробной трансформации почвенного органического вещества, в составе твердофазного органического вещества илистой фракции ризосферы накапливаются алифатические соединения и углеводы. Органическое вещество ризосферы характеризуется меньшей термической устойчивостью по сравнению с вмещающей почвой.
4. Сорбция гуминового вещества на глинистых минералах сопровождается его фракционированием по термическим свойствам и химическому составу и приводит к уменьшению устойчивости биотита и увеличению устойчивости каолинита и мусковита по сравнению с минералами, не обработанными гуминовым веществом.
5. Увеличение общего содержания органического вещества, его термолабильных фракций в илистой фракции почвы и концентрации флуоресцирующего органического вещества микробного происхождения в почвенном растворе приводит к уменьшению устойчивости глинистых минералов.

*Научные статьи, опубликованные в журналах,
индексированных в базах WoS, Scopus и RSCI*

1. **Данилин И.В.**, Соколова Т.А., Кирюшин А.В., Изосимова Ю.Г. Подвижные соединения калия в подзолистой почве ризосферы клена остролистного // Вестник Московского Университета. Сер. 17. Почвоведение. 2019. № 2. С. 21-27. – ИФ РИНЦ: 0,333 (общий объем – 0,71 п.л./личный вклад – 0,50 п.л.).
2. Соколова Т.А., Толпешта И.И., **Данилин И.В.**, Изосимова Ю.Г., Чалова Т.С. Кислотно-основные свойства и состав глинистых минералов в ризосфере клена остролистного и ели обыкновенной в подзолистой почве // Почвоведение. 2019. № 6. С. 743-754. DOI: 10.1134/S0032180X1906011X – ИФ РИНЦ: 2,437 (общий объем – 1,28 п.л./личный вклад – 0,70 п.л.).
[Sokolova T.A., Tolpeshta I.I., **Danilin I.V.**, Izosimova Yu G., Chalova T.S. Acid–Base Characteristics and Clay Mineralogy in the Rhizospheres of Norway Maple and Common Spruce and in the Bulk Mass of Podzolic Soil // Eurasian Soil Science. 2019. №. 52. P. 707-717. DOI: 10.1134/S1064229319060115 – SJR: 0,428 (Q2)]
3. **Danilin I.**, Tolpeshta I., Izosimova Y., Pozdnyakov L., Stepanov A., Salimgareeva O. Thermal Stability and Resistance to Biodegradation of Humic Acid Adsorbed on Clay Minerals // Minerals. 2023. Vol. 13. № 10. P. 1-16. DOI: 10.3390/min13101310. – SJR: 0,495 (Q2) (общий объем – 1,36 п.л./личный вклад – 1,00 п.л.).

**Полный список опубликованных работ имеется на странице
соискателя ИАС «ИСТИНА»:**

<https://istina.msu.ru/profile/DanilinIV>