

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ

На правах рукописи

Данилин Игорь Вячеславович

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

1.5.19. Почвоведение

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук, доцент
Толпешта Инна Игоревна

Москва – 2025

Оглавление

Введение	3
1. Обзор литературы	9
1.1. Состав жидкой фазы подзолистых почв и его специфика в ризосфере разных древесных видов.....	9
1.1.1. Основные представления о составе и свойствах почвенного раствора подзолистых почв	9
1.1.2. Методы выделения жидкой фазы почв. Выделение жидкой фазы почв методом центрифугирования	14
1.1.3. Состав жидкой фазы подзолистых почв	25
1.1.4. Специфика состава жидкой фазы в ризосфере разных древесных видов	38
1.2 Влияние ризосферных процессов на выветривание минералов в почве	53
1.2.1 Роль ризосферных процессов в выветривании минералов	53
1.2.2 Механизмы влияния биоты на растворение минералов в ризосфере	54
1.2.3 Анализ влияния отдельных компонентов почвенной биоты на выветривание минералов	63
1.2.4 Методологические подходы к изучению выветривания минералов в ризосфере	77
1.2.5 Специфика свойств ризосферы разных видов деревьев	80
(на примере подзолистых почв ЦЛГПБЗ).....	80
1.3 Термодинамическая устойчивость глинистых минералов в почве	83
2. Объекты и методы.....	97
2.1. Объекты исследования	97
2.2. Методы исследования	99
3. Результаты и обсуждение.....	106
3.1. Свойства органического вещества жидкой фазы почвы.....	106
3.2. Катионный состав жидкой фазы почвы	110
3.3. Содержание и химический состав глинистых минералов илистой фракции.....	119
3.4. Равновесия в системе минерал-жидкая фаза почвы	132
3.5. Подвижные формы соединений калия в ризосфере	144
3.6. Свойства органического вещества твердой фазы почвы и илистой фракции	147
3.7. Модельные эксперименты по сорбции гуминового вещества на минералах.....	162
3.7.1. Термический анализ сорбентов и сорбата (эксперимент с угольным гуминовым веществом)	165
3.7.2. Термический анализ и химический состав сорбентов и сорбата (эксперимент с почвенным гуминовым веществом)	172
3.8. Влияние сорбции гуминового вещества на термодинамическую устойчивость глинистых минералов	180
3.9. Связь между свойствами почвенного органического вещества и термодинамической устойчивостью глинистых минералов	183
Заключение	189
Выводы	190
Список публикаций по теме работы.....	192
Список цитируемой литературы.....	193
Приложения.....	249

Введение

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 АЕLoa 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.

1. Обзор литературы

1.1. Состав жидкой фазы подзолистых почв и его специфика в ризосфере разных древесных видов

1.1.1. Основные представления о составе и свойствах почвенного раствора подзолистых почв

Согласно одному из предложенных определений, жидкая фаза почвы в природных условиях является почвенным раствором (Орлов, 1992); в рамках данной работы понятия «жидкая фаза» (в *ненарушенной* почве) и «почвенный раствор» будут считаться тождественными. Жидкая фаза, полученная из почвы в лабораторных условиях, не может считаться тождественной почвенному раствору, т.к. методы её экстракции всегда сопровождаются появлением тех или иных артефактов. Также не являются тождественными составы жидких фаз, выделенных из одной почвы разными методами (Di Bonito et al., 2008; Тимофеева, 2010; Somavilla et al., 2017). На состав почвенного раствора оказывают непосредственное влияние многочисленные процессы, протекающие в почве: сорбция/десорбция газов и ионов на твердых фазах, реакции осаждения/растворения минералов, комплексообразование, миграция, потребление и выделение различных веществ растениями, микроорганизмами (Трофимов, Караванова, 2009). Таким образом, почвенный раствор можно рассматривать как динамичный и чувствительный индикатор различных почвенных процессов (Karathanasis, 2002). Определение содержания элементов питания (K, Ca, Mg, N (N-NO₃/N-NH₄) и др.) в почвенном растворе позволяет судить об обеспеченности растений элементами питания, т.к. почвенный раствор

является их непосредственным источником (Снакин и др., 1997; Smethurst, 2000). На основе анализа динамики состава почвенного раствора возможны оценка токсичности соединений Al и других элементов, изучение закономерностей перемещения подвижных соединений по профилю и определение параметров некоторых процессов почвообразования (Göttlein et al., 1999; Arocena, Glowa, 2000; Göransson, Eldhuset, 2001; Karathanasis, 2002; Di Bonito et al., 2008), а также оценка токсичности соединений Al (Álvarez et al., 2005; Rao et al., 2016).

Почвенный раствор не является однородной системой, его свойства характеризуются пространственной вариабельностью вследствие неоднородности самой почвы и отдельных её компонентов, с которыми взаимодействует жидкая фаза (Снакин и др., 1997). Неоднородность состава почвенного раствора описана на разных уровнях структурной организации почв (Manderscheid, Matzner, 1995; Wang et al., 2001). Широко известно явление неоднородности почвенной влаги по силе её связи с твердой фазой почвы (Снакин и др., 1997). Выделяют адсорбированную ($pF > 4,5$), пленочную ($pF \ 4,5-3$), капиллярную ($pF \ 3-1,7$) и гравитационную ($pF \ 1,7-0$) формы влаги, а также переходные к ним (Шеин, 2005). Эти формы значительно отличаются между собой подвижностью, химическим составом, физико-химическими свойствами (Шеин, 2005; Трофимов и Караванова, 2009).

Существует альтернативный подход к описанию неоднородности жидкой фазы почв, заключающийся в разделении форм влаги по локализации в порах разного диаметра. Согласно одной из существующих классификаций, принятой UIPAC, выделяются макро- ($>50 \text{ нм}$), мезо- ($50-2 \text{ нм}$), микропоры ($<2 \text{ нм}$), а также подклассы микропор (Zdravkov, 2007); существуют и иные градации (Шеин, 2005). Чем меньше диаметр пор, в которых заключена почвенная влага, тем она дольше и сильнее удерживается капиллярно-сорбционными силами. В порах разного

размера будет наблюдаться разный видовой состав микроорганизмов и в разной степени будет выражена их физиологическая активность. Например, в микропорах, образующихся внутри агрегатов, возможно развитие анаэробных условий, вследствие чего происходит заселение этих пор специфическими микроорганизмами-анаэробами (Умаров и др., 2007). Известно, что в капиллярах диаметром 1-2 мкм микроорганизмы перестают размножаться вследствие стерических препятствий и чрезвычайно малой скорости диффузии веществ в прочносвязанной влаге (Звягинцев и др., 2005).

Связь состава жидкой фазы с её локализацией в порах определенного диаметра изучали на примере почв Центрально-Лесного Заповедника (Караванова, Тимофеева, 2009). В данном исследовании выделяли жидкую фазу микро- (0,5–30 мкм) и макропор (>30 мкм) некоторых горизонтов торфянисто-подзолисто-глееватой, торфяно-глеевой и перегнойно-глеевой почв. Установлено, что для всех объектов исследования концентрация большинства химических элементов в жидкой фазе макропор меньше, чем в жидкой фазе микропор (в среднем примерно в 1,5–3,5 раза). Особенно явно выражены эти различия в содержании Pb, Al, Cu и некоторых других элементов. Авторы объясняют это действием нескольких возможных факторов, в том числе – влиянием отрицательного заряда поверхности почвенных частиц на концентрирование катионов, формированием в порах малого диаметра специфических сообществ анаэробных микроорганизмов.

Соотношение между диаметром пор и величиной капиллярно-сорбционного давления влаги устанавливается законом Жюрена: $d = 3000/|P|$, где P – капиллярно-сорбционное давление почвенной влаги, см вод. ст.; d – диаметр пор, мкм. Этот закон справедлив для $d > 0,01$ мкм (Шеин и др., 2001). Согласно этому уравнению, адсорбированная влага

занимает поры диаметром $<0,1$ мкм, пленочная – $0,1\text{--}3$ мкм, капиллярная – $3\text{--}60$ мкм, гравитационная – $60\text{--}3000$ мкм.

Капиллярная форма влаги в почве (из приведенного выше расчёта следует, что капиллярная влага сосредоточена в основном в мезо- и микропорах) из всех форм влаги наиболее близка к стационарному состоянию, поскольку сравнительно малое время удержания гравитационной влаги не позволяет ей достичь квазиравновесия с твердой фазой, а прочносвязанная влага вследствие особых физических свойств не растворяет вещества, растворимые в свободной воде, что также препятствует достижению квазиравновесия (Трофимов, Караванова, 2009). Считается, что состав капиллярной влаги отражает результат химических реакций, протекающих на поверхности твердых фаз почвы (Караванова и др., 2007). При отсутствии ливневых осадков разбавление или перемещение жидкой фазы из микропор весьма ограничено или вовсе не происходит (Karathanasis, 2002).

Неоднородность состава почвенного раствора может быть как пространственной (в зависимости от локализации жидкой фазы в почве), так и временной, в том числе сезонной (Снакин и др., 1997). Подзолистые почвы южной тайги развиваются в условиях умеренно-континентального климата, для которого характерна значительная амплитуда температур в течение года (Добровольский, Урусевская, 2006). Например, на территории Центрально-Лесного заповедника (ЦЛГПБЗ) средняя температура июля колеблется в пределах от $+15,2$ до $+17,5^{\circ}\text{C}$, января – от $-5,1$ до $-11,0^{\circ}\text{C}$. Также на территории ЦЛГПБЗ в течение года значительно изменяется количество атмосферных осадков («Регуляторная роль...», 2002). Очевидно, что изменение теплового и водного режимов почв в течение года будет влиять на состав почвенного раствора как основной среды для протекания химических и биохимических реакций в почве. Многие авторы (в том числе и на примере почв Центрально-Лесного

Заповедника) отмечают минимум содержания водорастворимого органического вещества (ВОВ) в жидкой фазе зимой и максимумы весной и осенью, значительные колебания величины рН (вплоть до 2 ед. рН), связанные с этими параметрами почвенного раствора колебания содержания некоторых химических элементов (Тимофеева, 2010). Аналогичный вывод был сделан в исследовании состава жидкой фазы луговых, пахотных и лесных почв Оксфордшира (Великобритания) (Campbell et al., 1989): наибольшая концентрация ионов в растворе наблюдалась в сентябре-октябре, наименьшая – в январе-феврале. Сезонное варьирование состава жидкой фазы почвы было выявлено для почвы *fine, mixed, mesic Typic Paleudalf* (здесь и далее – названия почв и почвенных горизонтов даны в авторской редакции): максимальная активность ионов наблюдалась ранней осенью, минимальная – зимой и весной, активность Al изменялась в 10 раз, ортокремниевой кислоты – в 3 раза, в среднем для компонентов почвенного раствора – в 5 раз по сравнению со средним содержанием (Karathanasis, 1991). При сезонном варьировании состава почвенного раствора наиболее динамична жидкая фаза верхних горизонтов почв (Трофимов, Караванова, 2009). В литературе описаны и иные закономерности: в опыте по изучению динамики состава жидкой фазы торфянистой почвы (Великобритания) выявлено увеличение концентрации Na, Cl, Mg в зимний период, Fe и ВОВ – в летний (Grieve, 1990). При этом содержание компонентов жидкой фазы одного типа почвы в одно и то же время года сохраняется на относительно постоянном уровне (Караванова, Малинина, 2007).

Жидкая фаза подзолистых почв, как правило, характеризуется сравнительно малыми величинами рН, малым содержанием катионов щелочных и щелочноземельных металлов, неорганических анионов, а также значительным содержанием ВОВ в верхних горизонтах и соединений алюминия, железа, марганца. Большая часть катионов

металлов в растворе связана в комплексы с органическими анионами. На эти общие закономерности могут оказывать влияния индивидуальные особенности формирования почв: состав почвообразующей и/или подстилающей породы, климатические условия, особенности географического положения, антропогенная нагрузка (Трофимов, Караванова, 2009).

1.1.2. Методы выделения жидкой фазы почв. Выделение жидкой фазы почв методом центрифугирования

Изучение состава и свойств жидкой фазы почв может проводиться либо непосредственно в почве (*in situ*), либо в лабораторных условиях после экстракции жидкой фазы. Методы изучения почвенного раствора *in situ* предпочтительны из-за отсутствия артефактов, возможности избежать нарушения равновесия между компонентами почвенной системы. Эти методы также обычно обладают более высокой разрешающей способностью, т.е. способны предоставлять информацию об изменении состава жидкой фазы в масштабе 1 мм или менее. К таким методам относится использование микроэлектродов, измеряющих pH и ОБП непосредственно в почве (Conkling and Blanchar, 1989; Снакин и др., 1997; Zhang and Pang, 2020), агаровых гелей, содержащих pH-зависимые индикаторы (Häussling et al., 1985), почвенных зондов, измеряющих электропроводность почвенного раствора (Baldi et al., 2020), электрофоретических микрочипов, способных измерять содержание ряда ионов в почвенном растворе с высокой чувствительностью и селективностью (Xu et al., 2017), портативных систем, состоящих из нескольких ион-селективных электродов, предназначенных для измерения содержания тяжелых металлов в растворе (Zhao and Liu, 2018). Описан

опыт применения пористого пробоотборника из нержавеющей стали со встроенными ион-селективным электродом и ультрафиолетовым оптоволоконным датчиком (Tuli et al., 2009); таким образом, методы изучения почвенного раствора *in situ*, как правило, либо включают в себя также экстракцию *in situ*, либо не предусматривают необходимость экстракции жидкой фазы. К недостаткам этих методов можно отнести ограниченность аналитических возможностей и технические трудности, связанные с невозможностью применения некоторых методов в полевых условиях. К неоспоримым преимуществам методов *in situ* относится их высокое временное разрешение и возможность оценить изменение свойств жидкой фазы почв за короткие промежутки времени (Снакин и др., 1997).

Методы экстракции жидкой фазы можно условно разделить на полевые и лабораторные. Лабораторные методы включают в себя отбор и подготовку почвенных проб по определенной методике, экстракцию жидкой фазы и её дальнейший анализ в лабораторных условиях. Полевые методы предусматривают возможность получения жидкой фазы почв в полевых условиях без необходимости отбора и подготовки проб; таким образом, в рамках этой группы методов лабораторная часть может сводиться только к анализу экстрагированного *in situ* раствора. Условность такого разделения связана с тем, что многие полевые методы экстракции можно проводить также и в лабораторных условиях.

Полевые методы экстракции жидкой фазы объединяют под названием лизиметрических. Среди них наиболее широко распространены методы гравитационной и вакуумной лизиметрии (Di Bonito et al., 2008).

Гравитационные лизиметры в общем виде представляют собой приемник, установленный на определенной глубине под слоем почвы, оснащенный системой отвода жидкости. Различают полевые (известны также как лизиметры Эбермайера) и стационарные лизиметры, различающиеся объемом почвы и конструктивными особенностями.

Существуют и иные разновидности лизиметрических установок (Шеин, 2005; Di Bonito et al., 2008), например, широко использовавшийся лизиметр Шиловой – врезанный в почву и изолированный от сообщения с наружным воздухом приемник жидкой фазы. К ограничениям гравитационной лизиметрии относятся возможность экстракции только гравитационной формы почвенной влаги, возможное изменение физических свойств почвы в лизиметрической установке, низкое пространственное разрешение. Преимущества этого метода заключаются в возможности конструирования многолетних опытов по изучению влияния определенных растительных сообществ или иных факторов на состав жидкой фазы почв (Зезин и др., 2020). Вакуумные лизиметры состоят из пористого (часто – керамического) цилиндрического пробоотборника, в который поступает жидкая фаза почвы за счет создаваемого насосом разрежения. Варьируя величину разрежения, можно получать разные формы почвенной влаги, что является неоспоримым достоинством данного метода (Di Bonito et al., 2008). Ограничение метода заключается в неопределенности радиуса действия вакуумного лизиметра (Тимофеева, 2010), что затрудняет экстракцию жидкой фазы из маломощных или фрагментарных почвенных горизонтов. Преодолеть это ограничение можно, откачивая жидкую фазу из почвенного материала, помещенного в отдельный контейнер (Толпешта, Соколова, 2009). К недостаткам метода относят возможность взаимодействия корпуса пробоотборника с жидкой фазой, которое может заключаться в сорбции компонентов жидкой фазы на пробоотборнике или в переходе компонентов материала пробоотборника в почвенный раствор (Sulyok et al., 2005; Di Bonito et al., 2008). Также при экстракции жидкой фазы методом вакуумной лизиметрии возможно смещение естественных равновесий между твердой и жидкой фазами, а также между жидкой и газовой фазами почв (Sulyok et al., 2005). Для увеличения пространственного разрешения метода в целях

изучения градиентов концентрации компонентов почвенного раствора на малых расстояниях (первые см) используют вакуумные микролизиметры с диаметром пробоотборника 1 мм, установленные в ризобоксах или ризотронах (Göttlein et al., 1999; Dieffenbach, Matzner, 2000; Zhang, George, 2002; Arocena et al., 2004; Dessureault-Rompré et al., 2006; Oburger, Schmidt, 2016; Lohse et al., 2020), причем почвенный материал внутри ризобоксов или ризотронов может быть разделен на компартменты для уменьшения неопределенности радиуса действия микролизиметров (Vetterlein, Jahn, 2004; Vetterlein et al., 2013). Ограничивать функционирование корней в компартментах можно в полевых или лабораторных условиях с использованием кювет, из которых возможен забор жидкой фазы (Sandens et al., 2005; Phillips et al., 2008). Т.к. при естественной влажности объем выделенной жидкой фазы может быть чрезвычайно мал для анализа классическими или рядом инструментальных методов, вакуумные микролизиметры часто используют совместно с системами капиллярного электрофореза, позволяющими определять ионный состав малых аликвот раствора (Göttlein et al. 1999; Wang et al., 2001; Dieffenbach and Matzner, 2000; Arocena et al. 2004). Изучение состава малых количеств (50-150 мкл) жидкой фазы ризосферы возможно с помощью метода нанотвердофазной экстракции в режиме реального времени (online nano solid phase extraction), комбинированной с масс-спектрометрией ионного циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (Lohse et al., 2020). С помощью этого метода были изучены особенности состава жидкой фазы ризосферы кукурузы (*Zea mays*), выращиваемой в почвенной колонке в течение 3 недель. Этот метод позволил авторам определить до 4300 веществ в составе ВОВ жидкой фазы ризосферы (аликвота составила 2,5 мкл).

Лабораторные методы экстракции жидкой фазы включают в себя имитационные методы (метод водной вытяжки, метод почвенных паст), методы вытеснения (замещения) жидкой фазы в почвенных монолитах или

почвенных колонках, прессование, центрифугирование, вакуум-фильтрацию (Тимофеева, 2010). Имитационные методы, как следует из названия, позволяют получить раствор, неопределенно близкий по своему составу к жидкой фазе почвы в естественном состоянии. Они считаются малоинформативными для целей изучения истинного почвенного раствора, но активно применяются в аналитической практике для изучения состава легкорастворимых солей в засоленных почвах (Воробьева, 1998). Вытеснение жидкой фазой может проводиться несмешивающейся жидкостью (под внешним давлением и без), этиловым спиртом или инертным газом. Эти методы, а также метод прессования в настоящее время в аналитической практике не используются вследствие чрезвычайной трудоёмкости и ряда недостатков и ограничений (Тимофеева, 2010).

Центрифугирование является одним из наиболее распространенных методов экстракции жидкой фазы почвы. Данный метод был предложен в 1911 г. (Cameron, 1911; цит. по: Di Bonito et al., 2008) и стал активно применяться во второй половине XX века (Davies, Davies, 1963; Edmunds, Bath, 1976). В основе метода лежит процесс выделения жидкой фазы из порового пространства образца, подвергающейся воздействию внешнего давления, оказываемого центрифугой. Величина этого давления P (см вод. ст.) непосредственно связана с относительным центробежным ускорением (relative centrifugal field, RCF) или скоростью вращения ротора центрифуги (об./мин или rpm) и вычисляется по формуле (1.1) (Edmunds and Bath, 1976; Di Bonito et al., 2008):

$$P = \frac{\omega^2}{2g}(r_1^2 - r_2^2) \quad (1.1)$$

где ω – угловое ускорение ротора центрифуги (рад/с), g – ускорение свободного падения (см/с^2), r_1 – расстояние от дна центрифужной пробирки до оси вращения ротора центрифуги (см), r_2 – расстояние от точки приложения давления до оси вращения ротора центрифуги (см).

Угловое ускорение центрифуги (рад/с) вычисляется следующим образом (Fraters et al., 2017):

$$\omega = 2\pi \frac{V_c}{60} \quad (1.2)$$

где V_c – скорость вращения ротора центрифуги (об./мин).

Относительное центробежное ускорение связано с угловым ускорением ротора центрифуги следующим соотношением (McCartney, 2007, цит. по: Fraters et al., 2017):

$$RCF = \frac{\omega^2 r}{g} \quad (1.3)$$

где ω – угловое ускорение ротора центрифуги (рад/с), r – расстояние от точки приложения давления до оси вращения ротора центрифуги (см), g – ускорение свободного падения (см/с^2). Из уравнения (1.3) следует, что P в уравнении (1.1) прямо пропорционально зависит от величины RCF . По умолчанию в качестве r часто используют расстояние между геометрическим центром центрифужной пробирки до оси вращения ротора, называемое радиусом центрифугирования. RCF принято выражать в единицах g (см/с^2). Очевидно, что при варьировании RCF можно выделять из почвы разные формы влаги. Существуют иные математические выражения для величины P (кПа) (Смагин и др., 1998; Шеин и др., 2001):

$$P = -(0,0055n^2(R_2^2 - R_1^2)\cos\alpha + ghsin\alpha) \quad (1.4)$$

где n – скорость вращения ротора центрифуги (об./мин), $R_{1,2}$ – расстояния от оси вращения до начала образца и до свободной поверхности удаляемой жидкости соответственно, h – высота образца (м), g – ускорение свободного падения (см/с²), α – угол между горизонталью и центральной осью симметрии образца.

Эффективность экстракции (Soil Moisture Recovery, SMR, выражается в г воды на 100 г сухой почвы) зависит от исходной навески почвы и её влажности, распределения пор разного размера, параметров центрифугирования (Gillman and Bell, 1978; Adams et al., 1980; Edmunds and Bath, 1976; Di Bonito et al., 2008, Fraters et al., 2017). Согласно уравнениям (1.1) и (1.3) при увеличении RCF SMR также будет увеличиваться; многочисленные экспериментальные данные подтверждают это; очевидно, что при увеличении увлажнения SMR также будет увеличиваться (Di Bonito et al., 2008, Fraters et al., 2017). Описан опыт экстракции жидкой фазы почв при разных величинах RCF – от 24g (Tyler, 2000) до 49000g (Elkhatib et al., 1987). Типичные для большинства работ величины SMR составляют 20-40% при 5000-20000g (Fraters et al., 2017). SMR увеличивается при увеличении не только скорости вращения ротора центрифуги, но и времени центрифугирования (Davies and Davies 1963; Edmunds and Bath, 1976; Reynolds, 1984; Elkhatib et al. 1987; Pérez et al. 2002; Toifl et al., 2003, цит. по: Fraters et al., 2017). Время центрифугирования в разных работах обычно варьирует от 5 (например, Toifl et al., 2003, цит. по: Fraters et al., 2017) до 240 минут (Reynolds, 1984), чаще всего – 20-60 минут. Следует учитывать, что в процессе центрифугирования почва значительно уплотняется, вследствие чего соотношение пор разного размера изменяется (Di Bonito et al., 2008).

В работе по изучению влияния параметров центрифугирования на химический состав и долю извлеченной влаги из образцов лессовидных суглинков (Fraters et al., 2017) показано, что SMR увеличивается при увеличении времени и скорости центрифугирования. При этом увеличение времени центрифугирования оказывало наибольшее влияние на SMR при малых величинах RCF, а при больших величинах RCF (6600g и более) увеличение продолжительности центрифугирования (до 90 мин и более) оказалось неэффективным. Этот вывод подтверждается и другими исследованиями (Whelan and Barrow, 1980; Csillag et al., 1999). Согласно некоторым исследованиям, для достижения равновесия между давлением, оказываемым центрифугой, и давлением почвенной влаги процедура экстракции должна проводиться в течение 24 ч (Handoko and Yasufuku, 2015, цит. по: Lozano et al., 2019; Vero et al., 2016, цит. по: Lozano et al., 2019). SMR увеличивалась при увеличении исходного содержания влаги и уменьшалась при утяжелении гранулометрического состава. Ионный состав растворов практически не изменялся по мере увеличения SMR. Авторы делают вывод, что центрифугирование является хорошо воспроизводимым, сравнительно нетрудоёмким методом выделения жидкой фазы из почв.

Считается, что методологически наиболее правильным способом получить жидкую фазу, по составу максимально близкую к почвенному раствору, является центрифугирование свежесобранной почвы при естественной влажности, при этом время между отбором и экстракцией почвенные пробы требуют хранения при 4°C, а хранение почвенных проб должно быть непродолжительным (6-24 ч) (Edmeades et al., 1985; Campbell et al., 1989; Wang, Zabowski, 1998; Turpault et al., 2005; Calvaruso et al., 2014). Однако, почвы редко бывают достаточно увлажнены для получения значимых в аналитических целях объёмов жидкой фазы, поэтому образцы почв часто искусственно увлажняют до величины, примерно

соответствующей полной влагоемкости (Griffits et al., 1994; Караванова, Тимофеева, 2009). После искусственного увлажнения пробы инкубируют для установления равновесия между жидкой и твердой фазами в течение некоторого времени: от 15 мин (Griffits et al., 1994) до 3 недель (Arocena, Glowa, 2000), чаще всего – в течение 1-3 суток (Whelan, Barrow, 1980; Elkhatab et al., 1986; Menzies and Bell, 1988; Álvarez et al., 2007), реже – в течение 7 суток (Csillag et al., 2006; Barré et al., 2007). При увеличении времени инкубации возможно развитие побочных процессов (минерализация ВОВ, восстановление Fe, изменение видового соотношения микроорганизмов и др.), в связи с чем необходимо подбирать время инкубации достаточное для установления нового равновесия, но при этом недостаточное для значимого искажения состава жидкой фазы. В эксперименте по изучению влияния продолжительности инкубирования (1-16 суток) увлажненных до полной влагоемкости образцов подзолистей почвы, подзола, краснозема и чернозема (Menzies and Bell, 1988) выявлены прогрессирующая с увеличением продолжительности инкубации минерализация ВОВ (варианты опыта с черноземом и красноземом), а также образование новых комплексных соединений Al, Fe, Mn с компонентами ВОВ. Авторы отметили, что изменение состава жидкой фазы с увеличением времени инкубации было выявлено только в некоторых вариантах опыта и предложили инкубировать почву в течение 1 дня для получения равновесного состава жидкой фазы в целях недопущения минерализации органического вещества. В аналогичном исследовании (Gillman and Bell, 1978) было показано, что максимальная концентрация Fe и Al в жидкой фазе достигалась после 8 дней инкубации, после чего значительно снижалась.

В литературе описаны модификации метода центрифугирования, позволяющие увеличить SMR проб тяжелого гранулометрического состава, прочно удерживающих почвенную влагу. К ним относят

центрифугирование с несмешивающейся жидкостью и дренажное центрифугирование. Принцип центрифугирования с несмешивающейся жидкостью заключается в добавлении к навеске почвы неполярной жидкости с плотностью, превышающей плотность воды. К таким жидкостям относятся фторуглеводороды, тетрахлорметан, тетрахлорэтилен (стабилизированный тимолом), 1,1,1-трихлорэтан, этилбензоилацетат и другие (Mubarak and Olsen, 1976; Adams et al., 1980; Whelan and Barrow, 1980; Elkhatib et al., 1986; Menzies and Bell, 1988; Campbell et al., 1989). После центрифугирования жидкую фазу почв и несмешивающуюся жидкость разделяют пипеткой или с помощью разделяющих фазы фильтров. Показано, что выбор несмешивающейся жидкости, как правило, не оказывает влияния на состав жидкой фазы. Существует свидетельство о том, что концентрация Al в составе экстрагируемой жидкой фазы отличалась в вариантах опыта с применением тетрахлорметана и этилбензоилацетата (Elkhatib et al., 1986). К недостаткам данного подхода можно отнести высокую летучесть и токсичность некоторых используемых несмешивающихся жидкостей. Жидкости, лишенные этих недостатков – например, фторуглеводороды – обладают высокой стоимостью (Elkhatib et al., 1986). Также возможен частичный переход некоторых компонентов ВОВ из жидкой фазы почвы в неполярную жидкость. Ряд исследователей считают центрифугирование с несмешивающейся жидкостью наиболее оптимальным методом экстракции жидкой фазы из малоувлажненных почвенных проб (Menzies and Bell, 1988; Campbell et al., 1989). В настоящее время этот метод считается малоиспользуемым (Di Bonito et al., 2008).

Дренажное центрифугирование проводят в центрифужных пробирках особого строения. Они состоят из двух пробирок, одна из которых вложена и зафиксирована во второй и имеет перфорированное дно; в неё помещается проба почвы. При центрифугировании жидкая фаза

поступает через отверстия в нижний отсек-приёмник (Davies and Davies, 1963; Edmunds and Bath, 1976; Reynolds, 1984; Elkhatib et al., 1987; Campbell et al., 1989; Giesler et al., 1996; Смагин и др., 1998; Menzies and Bell, 1998; Di Bonito et al., 2008; Караванова, Тимофеева, 2009; Fraters et al., 2017; Lozano et al., 2019). Единственным недостатком этого метода можно назвать необходимость самостоятельного конструирования двойных центрифужных пробирок с перфорированным дном. В ряде случаев он уступает в эффективности экстракции жидкой фазы центрифугированию с несмешивающейся жидкостью (Menzies and Bell, 1988; Campbell et al., 1989).

Метод центрифугирования не предусматривает возможности выделения жидкой фазы *in situ* и по сравнению с методом вакуумной микролизиметрии обладает меньшим пространственным разрешением. Также, как следует из уравнений (1.1) и (1.4), на разные точки распределенного в пространстве образца почвы оказывается различное давление; из верхних слоёв образца экстракция будет протекать полнее, чем из нижних, что может привести к искажению результатов и затруднит их интерпретацию.

Состав жидкой фазы ризосферы может варьировать в пределах от нескольких мкм до нескольких см, причем воздействие на состав жидкой фазы неодинаково на разных участках корня. Состав жидкой фазы ризосферы также может значительно изменяться во времени (Wang et al., 2001; Vetterlein, Jahn, 2004; Zhang, George, 2009; Vetterlein et al., 2013; Lohse et al., 2020). Наиболее точные сведения о параметрах процессов, протекающих в жидкой фазе ризосферы, возможно получить с помощью методов экстракции и анализа состава жидкой фазы *in situ*. На настоящее время наиболее распространенными методами экстракции жидкой фазы ризосферы являются дренажное центрифугирование и вакуумная микролизиметрия. Применение вакуумных микролизиметров позволяет

проводить экстракцию жидкой фазы *in situ* с высоким пространственным и временным разрешением. Методы центрифугирования требуют предварительного отбора почвы ризосферы, что является трудоемкой процедурой, практически несовместимой с изучением градиентов концентрации компонентов жидкой фазы в ризосфере. Т.к. методы центрифугирования можно отнести к разрушающим, то их применение для анализа временной динамики состава жидкой фазы ризосферы также затруднительно. Однако, центрифугирование является более экспрессным методом по сравнению с вакуумной микролизиметрией, а также позволяет получить большой объем жидкой фазы. Влияние функционирования растительных сообществ на состав жидкой фазы также изучают помощью гравитационных лизиметров, которые, несмотря на известные ограничения и низкое пространственное разрешение, удобны для проведения многолетних экспериментов и изучения временной динамики состава жидкой фазы почв (Яшин, 2014; Зезин и др., 2020).

1.1.3. Состав жидкой фазы подзолистых почв

В почвенном растворе подавляющего большинства почв (за исключением сильнощелочных) кремний существует в виде недиссоциированной ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 (также принята форма записи $\text{Si}(\text{OH})_4$) (Айлер, 1982; Sommer et al., 2006; Трофимов и др., 2007; Cornelis et al., 2011; Tubaña and Heckman, 2015). При концентрации более 2 ммоль/л (Айлер, 1982) (или 5 ммоль/л по Трофимов и др., 2007) ортокремниевая кислота быстро полимеризуется, образуя молекулы поликремниевых кислот (молекулярная масса до 10^5 Да), которые, в свою очередь, способны в дальнейшем образовывать сферические коллоидные частицы (молекулярная масса более 10^5 Да, диаметр частиц составляет от

1 до 5 нм). Наиболее активно ортокремниевая кислота полимеризуется в щелочных условиях (Айлер, 1982); в щелочных условиях полимеры кремниевой кислоты наиболее стабильны (Dietzel, 2000). Исходя из этих закономерностей, логично ожидать преобладание в почвенном растворе кислых (в том числе подзолистых) почв мономерной формы кремниевой кислоты. Экспериментально доказано, что в почвенном растворе подзолов более чем 90% Si присутствует в виде соединений с молекулярной массой $<10^3$ Да (Riise et al., 2000, цит. по: Sommer et al., 2006). В эксперименте по растворению различных минералов при pH=3 полученные растворы содержали как мономерные, так и полимерные формы кремниевой кислоты, но последние с течением времени самопроизвольно переходили в мономерную форму. Однако, в естественных для функционирования подзолистых почв условиях алюминий является ингибитором деполимеризации поликремниевых кислот (Dietzel, 2000). Помимо кремниевых кислот, обнаружены соединения кремния с неорганическими и органическими лигандами в почвенном растворе (Sommer et al., 2006; Tubaña and Heckman, 2015).

Переход кремния из твердой фазы в почвенный раствор зависит от растворимости кремнийсодержащих фаз (кварца, аморфного кремнезема, полевых шпатов, глинистых минералов и др.), которая, в свою очередь, зависит от температуры окружающей среды, содержания влаги в почве, реакции среды почвенного раствора и присутствия в нем низкомолекулярных органических кислот (НМОК) (Bennett et al., 1988; Bennett, 1991), степени дисперсности, окристаллизованности минералов и наличия в них дефектов кристаллической решетки (Giesler et al., 2000; Sommer et al., 2006; Cornelis et al., 2011). Растворимость соединений состава SiO_2 в почвах различна: для кварца она минимальна и составляет 36-250 мкмоль/л в зависимости от температуры и размера частиц (Айлер, 1982; Dove, 1995, цит. по: Sommer et al., 2006). При этом наименьшей

растворимостью будут характеризоваться зерна кварца, покрытые оксидными пленками, а наибольшей – тонкодисперсный кварц (Sommer et al., 2006; Cornelis et al., 2011). Растворимость кремнезема значительно больше и варьирует от 20-360 мкмоль/л для биогенного опала до 1800-2100 мкмоль/л для синтетического кремнезема (Sommer et al., 2006). Известно, что растворимость аморфного кремнезема зависит от реакции среды раствора и составляет 100 мг/л при pH=0, 40 мг/л при pH=3, 110 мг/л при pH=5, 300-400 мг/л при pH=10-11 (Трофимов и др., 2007). Эта закономерность в целом подтверждается другими источниками, но также существует мнение, что в диапазоне pH 2-8,5, в который входит диапазон обычных для почвенных растворов величин кислотности, растворимость кремнезема можно считать практически постоянной и составляющей примерно 1,8-2,0 ммоль/л (Dove, 1995, цит. по: Sommer et al., 2006; Drees et al., 1989, цит. по: Cornelis et al., 2011). По результатам модельных экспериментов, скорость растворения кварца при pH=3 составляет примерно 10^{-15} моль/м²с, К-Na полевых шпатов – 10^{-11} моль/м²с, глинистых минералов – 10^{-12} - 10^{-10} моль/м²с. Балансовые расчеты, проведенные на примере подзолистой почвы, показывают, что скорость растворения некоторых минералов в реальных условиях может быть на несколько порядков выше (Соколова, 2013; Соколова, 2013 (*sic*)) за счет активного воздействия биоты.

Содержание кремния в почвенном растворе составляет от 0,4 до 2000 мкмоль/л, чаще – 100-500 мкмоль/л (Sommer, 2006; Cornelis et al., 2011; Tubaña and Heckman, 2015); к факторам, его определяющим, относят не только растворимость и степень дисперсности кремнийсодержащих соединений, но и время удержания влаги почвой, окислительно-восстановительный режим, присутствие аморфных (алюмо)силикатов и (гидр)оксидов железа и марганца, на которых активно сорбируются кремниевые кислоты (Sommer et al., 2006; Cornelis et al., 2011). Т.к.

растворимость почвенных минералов и аморфного кремнезема подчиняется сезонной динамике, то и содержание кремния в почвенном растворе будет изменяться при смене времен года. По разным данным, максимальное содержание Si в растворе наблюдается весной и летом, а в лесах – осенью в период листопада (Tubaña and Heckman, 2015). Также кремниевые кислоты могут переходить в твердую фазу за счет осаждения в форме аморфных алюмосиликатов (Gustaffson et al., 1999; Farmer, 1999; Farmer, Lumsdon, 2001) и адсорбции на клеточных стенках микроорганизмов – но этот процесс наиболее вероятен для пересыщенных по отношению к кремнию растворов (Sommer et al., 2006). Еще одним фактором изменения содержания кремния в почвенном растворе является его поглощение растениями в виде мономеров кремниевой кислоты. Вклад этого фактора в изменение содержания Si в жидкой фазе сравнительно мал, поскольку двудольные растения, к которым относится подавляющее большинство видов, характерных для южной тайги, запасают не более 0,2% кремния в пересчете на сухую навеску (Tubaña and Heckman, 2015).

Соединения алюминия в почвенном растворе представлены истинно растворенными и коллоидными соединениями. К первой группе относится Al^{3+} , существующий в растворах в виде аквакомплекса состава $Al(H_2O)_6^{3+}$, а также координационные соединения алюминия с анионами НМОК, неорганических кислот и гидроксид-ионами. Ко второй группе относятся комплексы алюминия с высокомолекулярными органическими соединениями, алюмосиликатные золи (Evans, Wilson, 1985).

Аквакомплексы алюминия легко вступают в реакции гидролиза; т.к. в результате этих реакций в раствор выделяется протон, при разных значениях pH почвенного раствора соотношение продуктов гидролиза будет разным. При значениях $pH < 4$ алюминий в растворе существует преимущественно в виде аквакомплекса, в интервале pH 4-7 – в виде положительно заряженных аквагидроксикомплексов, при нейтральной

реакции среды – в виде нейтрально заряженного аквагидрохсокомплекса $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, в щелочных растворах – в виде алюминат-иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Al-содержащие молекулы могут полимеризоваться с образованием в растворе молекул с общей формулой $[\text{Al}_x(\text{OH})_y]^{(3x-y)+}$, где $1 < x < 54$ и $1 < y < 144$. Образование полимерных частиц может оказывать влияние на распределение содержания мономерных аквагидрохсокомплексов от величины pH раствора и, как следствие, на фактическое содержание отдельных мономеров и активность Al^{3+} . На полимеризацию соединений алюминия в модельных экспериментах оказывают влияние такие параметры почвенного раствора как pH, соотношение OH/Al , концентрация алюминия, кремния, а также анионов органических и неорганических кислот, способных образовывать комплексы с алюминием, время старения раствора. Старение раствора приводит к сравнительно быстрой полимеризации мономерных соединений алюминия; полимеры, в свою очередь, постепенно переходят в состав твердой фазы. Анионы НМОК, неорганических кислот, высокомолекулярных органических соединений также являются ингибиторами полимеризации (Sposito, 1989).

Аквакомплексы Al образуют с анионами неорганических кислот как внешне-, так и внутрисферные комплексы. Известны комплексы алюминия с фосфат-, сульфат-, фторид-ионами (Sposito, 1989).

Алюминий в почвенном растворе может быть представлен в виде алюмоорганических соединений с НМОК и высокомолекулярными соединениями (ВМС) (гуминовыми и фульвокислотами). Органические кислоты образуют с алюминием внешнесферные и внутрисферные комплексы; наибольшей прочностью обладают связи Al-O. Известно, что алюминий образует связи преимущественно с карбоксильными и гидроксильными группами в нейтральной среде, и преимущественно с карбоксильными – в слабокислой среде. При этом на прочность связи

большое влияние оказывает геометрия молекул гуминового вещества (ГВ) и относительное расположение функциональных групп (Song et al., 2019). Значительная часть Al в растворе подзолистых почв может быть связана в форме комплексов с НМОК (van Hees, Lündstrom, 2000; Толпешта, Соколова, 2009). Известно, что комплексы алюминия с НМОК активно участвуют в миграции алюминия по профилю лесных почв (van Hees et al., 2000; Соколова, 2020). Наиболее устойчивыми считаются комплексы Al^{3+} с цитрат-, оксалат-, салицилат-, фталат-ионами (van Hees et al., 2000). Также известны комплексы алюминия с формиат-, фумарат-, лактат-, малат-, малонат-, аконитат-ионами. В общем случае устойчивость комплексов алюминия с органическими кислотами (в т.ч. высокомолекулярными) зависит от величины pH, ионной силы раствора, соотношения металл/лиганд в растворе, состава и молекулярно-массового распределения органических кислот (Sposito, 1989).

На примере альфегумусовых подзолов Финляндии сравнивали экспериментальные данные и данные, полученные по результатам равновесного моделирования доли Al, Fe, Ca, Mg, связанных в комплексы НМОК (van Hees et al., 2000). Жидкую фазу почвы экстрагировали методом центрифугирования образцов естественной влажности (30 мин, 14000 об./мин), определение pH и содержания Al проводили сразу после получения и фильтрации. Полученная жидкая фаза подвергалась ультрафильтрации, в растворе, содержащем соединения массой 1000 Да и меньше, определялось содержание неорганических форм алюминия методом впрыска потока. Считалось, что наиболее быстро реагирующие формы соединений алюминия являлись в основном неорганическими. По разнице между общим содержанием алюминия и неорганическими формами соединений получали содержание алюмоорганических соединений. Общее содержание алюминия определяли методом ИСП-АЭС. Содержание

НМОК определяли методом ВЖЭХ. Расчет химических равновесий проводили в программе MINEQL+.

Для минеральных горизонтов подзолистых почв показано, что лишь малая часть Са и Mg находилась в составе комплексных соединений с органическим веществом (6-9% комплексов с НМОК, примерно 1% комплексов с ВМС от общего содержания катиона металла). Al и Fe в основном были представлены металлорганическими соединениями (примерно 96% от общего содержания в горизонте E, с глубиной доля фракции, связанной с органическим веществом, постепенно уменьшалась, а в вышележащих горизонтах составляла 99%). В жидкой фазе горизонтов O и E из идентифицированных НМОК преобладали лимонная и фумаровая кислоты. В горизонте B преобладала щавелевая кислота. Наиболее прочные комплексы с алюминием образовывали лимонная и щавелевая кислоты. Из неорганических лигандов наибольшее значение в комплексообразовании с алюминием имеет фосфат-ион. Результаты моделирования и экспериментальные данные хорошо согласовывались. Показана сезонная динамика содержания ВОВ (в т.ч. фульвокислот) и pH почвенного раствора, что отражалось на результатах моделирования. Наименее представленной в почвенном растворе фракцией соединений алюминия оказались неорганические соединения алюминия (1-15%). Содержание этой фракции вниз по профилю увеличивалось.

Аналитическое разделение разных форм соединений Al в жидкой фазе почв возможно с применением кислых ионообменных смол и реакций комплексообразования с 8-гидроксихинолином (Barnes, 1975; James et al., 1983; Driskoll, 1984; Boudot et al., 1994; Álvarez et al., 2007; Толпешта, Соколова, 2009; Толпешта, Соколова, 2011; Соколова и др., 2012). Общее содержание мономерных соединений алюминия в жидкой фазе определяется по реакции с 8-гидроксихинолином в течение 15 с и дальнейшей экстракции оксихинолината Al хлороформом (Толпешта,

Соколова, 2009) или бутилацетатом при pH=5 (James et al., 1983); содержание алюминия измеряется спектрофотометрически. Согласно методике Driskoll (Driskoll, 1984), специальным образом подготовленная ионообменная смола (например, Amberlite 120) эффективно сорбирует на себе мономерные неорганические соединения алюминия. Тогда в составе элюата останутся мономерные органические соединения алюминия и полимерные соединения, а также комплексы с ВМС. Долю мономерных органических соединений можно определить по реакции 8-гидроксихинолином, а общее содержание всех соединений алюминия в жидкой фазе – методом ИСП-ОЭС после подкисления раствора.

Основным процессом, определяющим содержание алюминия в почвенном растворе, является растворение первичных и вторичных почвенных минералов: кристаллических и аморфных алюмосиликатов, (гидр)оксидов алюминия, добавочного октаэдрического слоя почвенных хлоритов (Толпешта, Соколова, 2004). Основные закономерности растворения минералов в почве были кратко изложены выше. van Hees с соавторами (van Hees et al., 2004) изучали раздельное и совместное влияние *Picea abies* и гриба *Paxillus involutus* на переход Si, Fe, Al в жидкую фазу из образцов подзолистой почвы. Показано, что растения и эктомикоризные грибы способствуют мобилизации Al (а также Si, Fe) из твердой фазы за счет выделения агрессивных органических кислот. Присутствие гуминовых кислот не оказало значительного влияния на мобилизацию Al. Также источниками Al в жидкой фазе являются обменные позиции ППК кислых почв и минерализация органических остатков (van Hees et al., 2002; Толпешта, Соколова, 2004). Вклад последнего источника будет наименьшим, поскольку растения не аккумулируют Al в тканях. Содержание Al в органах *Picea abies* составляет 0,01-0,02% от сухой массы (Nyberg et al., 2001; van Hees et al., 2004).

Концентрация Al в жидкой фазе подзолистых почв и альфегумусовых подзолов, как правило, не превышает 0,4 ммоль/л, а её максимум приходится на верхние органогенные и органоминеральные горизонты (Толпешта, Соколова, 2009). По другим данным, максимальные концентрации Al в жидкой фазе наблюдаются в горизонте Bs (Mossin et al., 2002) или в горизонте E (Lundstrom et al., 2000, цит. по: Толпешта, Соколова, 2009) подзолистых почв. Наиболее высокие концентрации Al (0,15 – 0,05 ммоль/л) в почвенном растворе подзолистых почв ЦЛГПБЗ характерны для подстилки и верхних минеральных горизонтов (AE), что связано с привносом минеральных частиц в верхний горизонт за счет ветровальных явлений, а также наибольшей степени выветрелости минералов в горизонте AE. Концентрация Al уменьшается с глубиной до величин 0,005 ммоль/л и менее. В горизонте AE почти весь алюминий связан либо с органическими лигандами, либо с гумусовыми кислотами, либо находится в составе коллоидных частиц (Толпешта, Соколова, 2009).

Корректный расчет активности ионов в жидкой фазе почв невозможен без учета водорастворимого органического вещества (ВОВ). Его влияние выражается в образовании комплексных металл-органических соединений, долю которых при определении концентрации металлов методами ААС/АЭС, ИСП-МС, ИСП-ОЭС учесть невозможно. Несмотря на то, что в состав ВОВ может входить несколько сотен индивидуальных соединений (Maria et al., 2019), наиболее активно комплексные соединения с ионами металлов образуют кислоты, которые в составе ВОВ принято разделять на низкомолекулярные и высокомолекулярные. Кислотные фракции преобладают в составе ВОВ лесных почв северных широт (Караванова, 2013). Вышесказанное обосновывает выбор именно водорастворимых кислот для дальнейшего обзора методологических проблем, связанных с влиянием ВОВ на активность ионов.

К высокомолекулярным кислотам в составе ВОВ принято относить фульвокислоты (ФК). Общепринятого определения понятия ФК на момент составления настоящего обзора не существует. В данном исследовании мы следуем рекомендациям (Заварзина и др., 2021), согласно которым под ФК понимается операционная фракция ГВ, а не индивидуальные соединения определенного химического состава. Действительно, в контексте определения активности ионов в жидкой фазе почвы конкретное строение высокомолекулярных органических веществ (конденсированных полимеров или ассоциатов относительно низкомолекулярных соединений) не представляет принципиальной важности. Проблема количественной оценки устойчивости металл-органических комплексов и влияния высокомолекулярных кислот на активность ионов металлов в жидкой фазе почв в настоящее время разрешается путём использования математических моделей. Основная проблема их использования заключается в допущении, что описываемая система является равновесной, в то время как природные жидкие среды в целом и жидкая фаза ризосферы в частности (Terzano et al., 2014) являются неравновесными. Тем не менее, неравновесная система жидкой фазы суглинистых почв может быть с достаточной точностью описана с позиций равновесной термодинамики. В качестве примеров наиболее общеупотребимых моделей можно привести модели NICA-Donnan (Milne et al., 2001; Milne et al., 2003; Koopal et al., 2005; Lenoir et al., 2010), Stockholm Humic Model (SHM) (Gustaffson, 2001), Windemere Humic Aqueous Acid (WHAM) (модели IV–VI) (Tipping et al., 1998).

В почвоведении не существует единого критерия разделения низко- и высокомолекулярных органических кислот, однако, несмотря на терминологическую неопределенность, под НМОК, как правило, понимают совокупность алифатических и ароматических кислот с одной или несколькими карбоксильными группами с молекулярной массой, не

превышающей 900 Да (Соколова, 2020); существуют и более строгие критерии, например, 46-100 Да (Adeleke et al., 2017). Во многих работах используемые критерии не указываются вовсе. Многообразие встречающихся НМОК в почве определяется источниками их поступления: метаболитами растений и микроорганизмов, которые могут выделяться в качестве экссудатов или вследствие лизиса клеток (часто отмечается, что в составе пула метаболитов, выделяемых из почвы, преобладают компоненты цикла трикарбоновых кислот), продуктами окислительной деградации лигнина как одного из преобладающих компонентов опада (Jones, 1998; Strobel, 2001; Jones et al., 2003; Adeleke et al., 2017; Соколова, 2020). Литературные данные свидетельствуют присутствию в жидкой фазе почв таких НМОК как муравьиная, уксусная, пропионовая, валериановая, малоновая, щавелевая, молочная, пировиноградная, масляная, сукциновая, яблочная, винная, малеиновая, лимонная, аконитовая, винная, шикимовая, фумаровая, а также замещенные бензойные и коричные кислоты (Jones, 1998; van Hees et al., 2000; Strobel, 2001; Jones et al., 2003; Соколова, 2020). Типичные концентрации НМОК в почвенном растворе сравнительно невелики и составляют 0,5-100 мкмоль/л, а массовая доля НМОК от ВОВ не превышает 10% и чаще всего составляет 0,5-5% (Jones, 1998; van Hees et al., 2000; Strobel, 2001; Sandnes et al., 2005; Соколова, 2020). Следует отметить, что эти концентрации в случае почв, не подверженных антропогенному влиянию, будут характерны преимущественно для зоны ризосферы, т.к. именно в ризосфере происходит наиболее активное поступление НМОК в почвенный раствор; во вмещающем объеме почвы НМОК быстро (до 24 ч) подвергаются биodeградации или сорбируются на твердой фазе (Jones, 1998; van Hees et al., 2005; Adeleke et al., 2017; Соколова, 2020), причем сорбция может являться главным фактором, определяющим концентрацию НМОК в почвенном растворе (van Hees et

al., 2005). Методом компьютерной симуляции показано, что концентрация НМОК в ризосфере резко уменьшается на расстоянии 0,2-1,0 мм от ризопланы, в случае сравнительно медленно сорбируемых низкомолекулярных соединений – до 5 мм (Jones, 1998); это подтверждается экспериментальными исследованиями (Dessureault-Rompré et al., 2006). Константы устойчивости комплексов НМОК с ионами металлов, входящих в состав кристаллических решеток почвенных минералов, известны (Jones, 1998) и по умолчанию применяются для расчёта активности ионов в жидких фазах в программе Visual MINTEQ и аналогичных ей. Определение концентрации НМОК в жидкой фазе на настоящий момент возможно с помощью ряда аналитических методов: высокоэффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографии (эти методы часто используется совместно с масс-спектрометрическим детектированием), ионной хроматографии, капиллярного электрофореза и др. Однако, жидкая фаза почв является сложной матрицей и эффективное разделение НМОК в её составе может представлять достаточно сложную, но разрешимую задачу (van Hees et al., 2000; Strobel, 2001).

К проблемам, которые на настоящий момент ещё не получили полного разрешения, относятся вопросы пробоотбора и пробоподготовки, которые должны учитывать не только малую устойчивость НМОК к биodeградации, но и значительную пространственное и временное варьирование концентрации НМОК в жидкой фазе почв. Эти проблемы обсуждались ранее и сводятся к отсутствию унифицированного метода и недостаточно высокому разрешению существующих методов выделения жидкой фазы, которые не учитывают специфики состава жидкой фазы в «горячих точках», занимающих чрезвычайно малый объём почвы. Считается, что результаты определения концентрации НМОК могут быть занижены на несколько порядков величин (Jones et al., 2003). Использование вакуумных лизиметров может приводить к сорбции НМОК

на поверхности лизиметров (Strobel, 2001). Также при экстракции могут быть частично экстрагированы НМОК, сорбированные на твердой фазе, что может приводить к завышению результатов. К завышенным результатам может приводить и выделение НМОК из водных вытяжек, приготовление которых подразумевает встряхивание суспензии почвы. Эта процедура может приводить к разрушению части микробных клеток и выделению избыточного количества НМОК в жидкую фазу суспензии (Jones, 1998). Временное варьирование содержания НМОК вызвано очевидным изменением биологической активности растений и почвенной биоты с сезонными колебаниями климатических параметров (Strobel, 2001; Соколова, 2020); однако, существуют данные об отсутствии значимых колебаний концентрации НМОК в жидкой фазе почв (van Hees et al., 2000; Соколова, 2020). На результат анализа также влияют не только параметры пробоотбора и выбор метода выделения жидкой фазы, но и метод хранения образцов между этими этапами; показано, что период хранения образцов в состоянии естественной влажности следует минимизировать, а если это невозможно – обеспечить хранение при -20°C . При этом влияние способа хранения проб реализуется разным образом для разных НМОК и разных типов почв (Mimmo et al., 2008). Замораживание образцов почвы может приводить к лизису клеток и завышению результатов определения содержания НМОК (Giesler et al., 2007). Состав, структура и свойства не только НМОК, но и других компонентов ВОВ могут значительно изменяться в процессе экстракции жидкой фазы, особенно если методика процесса предусматривает изменение pH (в процессе фильтрации, центрифугирования или химической обработки) или циклы высушивания/увлажнения (Караванова, 2013).

Определение типичного для конкретного вида растения набора НМОК в жидкой фазе ризосферы затруднено вследствие множественности источников НМОК, влияния типа почвы на состав ризосферных

микроорганизмов и закономерности сорбции НМОК, а также отсутствия унифицированной методики выделения жидкой фазы и определения концентрации НМОК. Общая закономерность заключается в большем содержании НМОК в ризосфере хвойных пород деревьев по сравнению с широколиственными, что частично может быть связано с видовым составом симбиотических микроорганизмов (прежде всего – грибов микоризы) (Strobel, 2001; van Hees et al., 2005; Соколова, 2020).

1.1.4. Специфика состава жидкой фазы в ризосфере разных древесных видов

Под ризосферой принято понимать прилегающий к корням объем почвы, в котором происходит непрерывное динамическое взаимодействие корней, микроорганизмов и компонентов почвы (Courchesne, Gobran, 1997; Gobran et al., 1998; Gregory, 2006; Dessaux et al., 2009; Kuzyakov, Blagodatskaya, 2015; Kuzyakov, Razavi, 2019). Концепция ризосферы была введена в 1904 г. Гильтнером для описания объема почвы, испытывающего влияние растительных корней (Hinsinger et al., 2006; Kuzyakov, Razavi, 2019). Ризосфера занимает, как правило, малый объем почвы (1-5%) (Kuzyakov, Blagodatskaya, 2015). Граница ризосферы диффузна и изменяется в пространстве и времени (Kuzyakov, Razavi, 2019), варьируя от долей миллиметра для бактериальных популяций и неподвижных элементов питания, до первых десятков миллиметров для подвижных элементов питания, и до нескольких десятков миллиметров для газообразных веществ, выделяемых корнями (Courchesne, Gobran, 1997; Gregory 2006; Dinesh et al., 2010).

Число работ, посвященных специфике состава жидкой фазы ризосферы разных растений, весьма ограничено (Turpault et al., 2005). Изучение состава жидкой фазы ризосферы дает возможность оценки актуальной обеспеченности растений элементами питания, концентрации токсичных соединений Al, изучения специфики некоторых процессов

почвообразования в ризосфере (Wolt, 1994; Wang, Zabowski, 1998; Göttlein et al., 1999; Arocena, Glowa, 2000; Turpault et al., 2005; Zhang and George, 2009; Calvaruso et al., 2014). Несмотря на то, что ризосфера занимает 1-5% от общего объёма почвы (Gobran, Clegg, 1996; Kuzyakov, Blagodatskaya, 2015), ее жидкая фаза является непосредственным источником многих элементов питания растений (Darrah, 1993; Gobran et al., 1998; Bourbia et al., 2013). Отмечается противоречивость представленных в литературе данных по составу жидкой фазы ризосферы (Dieffenbach and Matzner, 2000; Turpault et al., 2005; Calvaruso et al., 2014). Среди причин этих противоречий можно назвать применение разных методов экстракции жидкой фазы и определения её состава, видовую специфику физиологии растений, разный возраст растений в проводимых экспериментах, различные исходные свойства вмещающих по отношению к ризосфере почв, погрешности пробоотбора, видовой состав грибов-микоризообразователей, разные условия окружающей среды, которые оказывают влияние на ризосферные процессы (Wang et al., 2001; Turpault et al., 2005). В ряде работ подтверждается выявленная закономерность о более выраженной трансформации свойств почвы в ризосфере хвойных пород деревьев по сравнению с широколиственными породами (Wang et al., 2001; Johnson-Maynard et al., 2005; Соколова, 2015; Соколова и др., 2019), что может быть связано с различиями в составе НМОК в жидкой фазе ризосфер разных видов деревьев (Sandnes et al., 2005).

Существует несколько механизмов формирования свойств ризосферы и её жидкой фазы. Первым из них является интенсивное поглощение воды и растворенных в ней элементов питания корнями. За счет этого процесса состав почвенного раствора в ризосфере изменяется: значительно уменьшается содержание калия, фосфора, нитратного азота (Dieffenbach et al., 1997; Dieffenbach, Matzner, 2000; Hinsinger et al., 2006). Содержание влаги в ризосфере, несмотря на её активное поглощение,

может быть больше по сравнению с вмещающей почвой. В своей работе Moradi с соавторами использовали метод нейтронной томографии для определения объёмной влажности ризосферы нута, люпина и кукурузы (Moradi et al., 2011). Для верхних и особенно нижних частей центральных и боковых корней выявлено увеличение объёмной влажности в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой.

Существуют свидетельства о накоплении некоторых химических элементов в непосредственной близости от поверхности корня, что связывается с активной мобилизацией элементов питания из твердой фазы, транспортом ионов к корню с потоком масс при их сравнительно малом потреблении растением и активном потреблении влаги (Göttlein and Matzner 1997; Hinsinger, 1998, цит. по: Hinsinger et al., 2006; Panfili, 2004, цит. по: Hinsinger et al., 2006; Arocena et al., 2004; Turpault et al., 2005; Zhang, George, 2009). Неоднозначные результаты получены относительно калийного состояния ризосферы. Анализ литературы показывает, что в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой может наблюдаться как дефицит калия (Hinsinger and Jaillard, 1993; Dieffenbach et al., 1997; Gottlein et al., 1999; Wang et al., 2001; Turpault et al., 2008), так и его аккумуляция (Dieffenbach, Matzner, 2000; Bourbia et al., 2013; Соколова и др., 2015; Данилин и др., 2019). На концентрацию калия в почвенном растворе могут влиять видовая специфика растения, его текущая потребность в этом питательном элементе и некоторые другие факторы, например, антагонистический эффект Al. Превышение критической концентрации Al в почвенном растворе (1-4 мг/л) приводит к аккумуляции калия вблизи поверхности корня в результате снижения проницаемости плазмалеммы к калию из-за внедрения Al в клеточные структуры (April, Keller, 1990). Процесс преимущественного поглощения корнем катионов сопровождается выделением протона, а анионов – гидрокарбонат-иона для поддержания электронейтральности. Очевидно, что при

преимущественном поглощении катионов рН почвенного раствора ризосферы будет уменьшаться, а при поглощении анионов – увеличиваться. Многие исследования показывают, что реакция среды ризосферы действительно отличается от реакции среды вмещающей почвы, причем эти различия могут достигать 1-2 единиц рН (чаще – в сторону уменьшения) (Arocena et al., 1999; Turpault et al., 2005; Turpault et al., 2007; Kluber et al., 2010; Dinesh et al., 2010; Соколова и др., 2015; Соколова и др., 2019). На формирование кислотно-основных свойств ризосферы влияют азотное питание растений (поглощение азота в нитратной или аммонийной форме) (Haynes, 1990; Dieffenbach, Matzner, 2000; Zhang, George, 2009), выделение органических кислот в ризосферу (Hoffland et al., 1989, Hinsinger et al., 2006), а также процессы газообмена (Hinsinger, 2003; Turpault et al., 2005) и окисления (Augusto et al., 2001). Изменение реакции среды ризосферы может приводить к мобилизации/иммобилизации ряда элементов питания, изменению подвижности алюминия и некоторых тяжелых металлов, изменению скорости растворения почвенных минералов.

Важным механизмом, формирующим свойства ризосферы, является уже упомянутое выделение экссудатов. Экссудаты выделяются многими ризосферными организмами, но наиболее значимую роль играют экссудаты растений и грибов. Корневые экссудаты весьма разнообразны и включают в себя сахара и полисахариды (арабиноза, фруктоза, галактоза, глюкоза, манноза, ксилоза, полисахариды и др.), аминокислоты, низкомолекулярные органические кислоты (НМОК) (уксусная, бензойная, лимонная, ванилиновая, феруловая и др.), жирные кислоты (стеариновая, пальмовая, линолевая и др.), стерин, ферменты (амилаза, пероксидаза, протеаза и др.), фитогормоны, витамины, а также некоторые неорганические соединения: углекислый газ, водород, гидрокарбонат-ион, протон и гидроксид-ион (Dakora, Phillips, 2002). Состав и количество

выделяемых экссудатов зависит от вида растения и его текущего состояния, в том числе — от обеспеченности элементами питания. Многими исследованиями показано, что при недостатке определенных элементов питания выделение корневых экссудатов может увеличиваться в разы или в десятки раз. По разным оценкам, в виде экссудатов растение теряет от первых процентов до половины всего зафиксированного в процессе фотосинтеза углерода; впрочем, величина последней оценки считается завышенной за счет включения в состав экссудатов не только жидких и газообразных веществ, но и отмерших и пограничных клеток корня (Lambers et al., 2009).

Функции корневых экссудатов также весьма разнообразны. Некоторая часть экссудатов выделяется в ризосферу для привлечения микроорганизмов и поддержания их численности. В этом случае экссудаты действуют либо как легкодоступный для разложения субстрат, либо как химический сигнал. Положительный эффект увеличения микробной биомассы в ризосфере заключается в привлечении ассоциативных азотфиксаторов, а также бактерий, которые стимулируют рост и развитие растений за счет выделения фитогормонов или мобилизации элементов питания. Вместе с тем существуют и негативные эффекты: численность патогенных микроорганизмов в ризосфере также увеличивается, а быстрая колонизация ризосферы может привести к конкуренции за элементы питания между микроорганизмами и растением (Dakora, Phillips, 2002; Lambers et al., 2009). Определенные виды деревьев способны формировать стратегию непрямого выветривания минералов посредством селекции наиболее способных микроорганизмов в ризосфере (Calvaruso et al., 2010). Ряд экссудатов, такие как НМОК, внеклеточные ферменты и сидерофоры, непосредственно обеспечивают растение элементами питания. Как правило, эти соединения способствуют переходу в почвенный раствор таких элементов как P, Fe, Mn, Zn. Экссудаты также

выполняют сигнальные функции при взаимодействии с другими растениями, связывают в комплексные соединения токсичные металлы, облегчают рост апикальной зоны корня в почве (Dakora, Phillips, 2002; Lambers et al., 2009).

Помимо экссудатов, в ризосфере постоянно поступают отмершие фрагменты организмов и прочий органический материал; в связи с этим, и содержание ВОВ, и содержание $C_{орг}$ в ризосфере всегда больше по сравнению с вмещающей почвой (Gobran et al., 1998; Hawes et al., 1998; Arocena et al., 1999; Turpault et al., 2005; Gregory, 2006; Bird et al., 2011; Соколова и др., 2015).

Эктомикоризные грибы совместно с корнями растений способствуют интенсификации выветривания минералов в ризосфере. Многими авторами отмечается, что за счет активного выделения НМОК и широкой сети гиф, контактирующих с поверхностью минералов, эктомикоризные грибы усиливают влияние растения на формирование специфических химических свойств ризосферы и растворение почвенных минералов (Griffits et al., 1994; Paris et al., 1996; Arocena, Glowka, 2000; Arocena et al., 2004; van Hees et al., 2004; Courty et al., 2010; Bonneville et al., 2011; Соколова, 2015). Роль грибов в трансформации минералов особенно важна, поскольку грибы (в целом) преобладают в ризосфере по биомассе (Звягинцев и др., 2005). Также микоризные грибы образуют пул элементов питания (P, Ca), высвобождающийся после отмирания гиф (Gobran et al., 1998; Arocena, Glowka, 2000). Жизнедеятельность эктомикоризных грибов значительно ускоряет выветривание минералов в ризосфере (Hinsinger and Jaillard, 1993; Kodama et al., 1994; Grayston et al., 1996; Jongmans et al., 1997).

Известно, что параметры выветривания минералов в ризосфере также зависят от видового состава микроорганизмов (Berthelin, 1983).

Влияние саженцев *Picea abies* в симбиозе с эктомикоризным грибом *Piloderma croceum* на состав ионов жидкой фазы почвы Dystric Cambisol (горизонты А и С) изучали Аросена с соавторами (Arosena et al., 2004). Саженцы выращивали в ризотронах в течение 2,5 месяцев; состав поливных вод был максимально близок к составу жидкой фазы используемой почвы, экстрагированной методом гравитационной лизиметрии. Эксперимент проводили в 2 вариантах: в первом корни саженцев были колонизированы *Piloderma croceum*, а во втором (контрольном) корни саженцев колонизированы не были. По окончании эксперимента корни саженцев из контрольного опыта также оказались колонизированы эктомикоризными грибами, но в значительно меньшей степени по сравнению с первым вариантом опыта. В составе эктомикоризы были обнаружены следующие виды грибов: *Piloderma croceum*, *Cenococcium geophilum*, *Mycelium radialis atrovirens* и два неидентифицированных вида. Жидкую фазу отбирали каждые 7-10 дней вакуумными микролизиметрами на расстоянии <1 см, 1-3 см, >3 см (вмещающая почва) от поверхности корня и анализировали методами капиллярного электрофореза, ионометрии, ИСП-ОЭС. Микроморфологический анализ микроскопических грибов проводился с помощью световой и электронной микроскопии. Показано, что концентрация ионов K, Mg, Fe, Mn, Al, SO₄ в жидкой фазе эктомикоризосферы горизонта А было значительно меньше по сравнению с контрольным опытом. По сравнению с вмещающей почвой в эктомикоризосфере горизонта А наблюдалось большая концентрация ионов аммония, Mg, Fe, Mn, а величина pH значимо не изменялась по мере удаления от эктомикоризосферы. В горизонте С закономерности оказались несколько иными: по сравнению с контрольным опытом, в эктомикоризосфере уменьшилась концентрация только ионов SO₄ и увеличилась концентрация иона Al. Авторы объясняют полученные

результаты жизнедеятельностью грибов микоризы и образованием комплексных соединений между ионами и органическими кислотами, входящими в состав экссудатов, а также обращают внимание на существование исследований с аналогичными результатами (Arosena and Glowa, 2000; Dieffenbach and Matzner, 2000). Методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией показано, что гифы грибов разрастаются на поверхности кристаллитов слюд и хлоритов, предположительно, для увеличения площади поверхности, подвергающейся действию экссудатов.

Arosena и Glowa проводили сравнительный анализ состава жидкой фазы ризосферы *Abies lasiocarpa* и вмещающей почвы Gray Luvisol (горизонт Ae) (Arosena, Glowa, 2000). В эксперименте изучали ризосферу трёх типов: ECS-A (эктомикоризосфера с доминированием *Piloderma spp.*), ESC-B (эктомикоризосфера с доминированием *Mycelium radialis atrovirens* и cottony yellow-brown) и N-ECM (без грибов-микоризообразователей). Жидкую фазу экстрагировали методом центрифугирования после предварительного насыщения до максимальной влагоемкости и инкубирования при 4°C в течение 3 недель. Ионный состав жидких фаз определяли методами ИСП-ОЭС, колориметрически, турбидиметрически, титриметрически. Концентрация ионов Na, K, Ca, Mg в жидких фазах образцов с эктомикоризой (ECS-A, ECS-B) оказалась выше, чем в образцах без неё (N-ECM), при этом содержание K, Ca, Mg было наибольшим в жидкой фазе ECS-A, а Na – в жидкой фазе ECS-B. Концентрация Si, Al и тяжелых металлов, а также ионная сила раствора и pH жидкой фазы уменьшались в ряду ECS-A – ECS-B – N-ECM. Концентрация хлоридов, сульфатов и фосфатов в жидких фазах уменьшалась в ряду N-ECM – ECS-A – ECS-B.

В работе Calvaruso с соавторами (Calvaruso et al., 2014) образцы ризосферы и вмещающей почвы отбирались в ноябре, феврале, мае под

Picea abies и *Quercus sessiflora* (почва Typic Dystrochrept) на глубинах 0-3 см, 3-10 см, 10-23 см, жидкая фаза выделялась методом центрифугирования без предварительного увлажнения. Ионный состав жидких фаз определяли методом ИСП-ОЭС, содержание углерода и азота в жидкой фазе определяли на анализаторе ТОС (total organic carbon), pH измеряли потенциометрически. pH жидкой фазы ризосферы дуба был на всех глубинах отбора значимо меньше по сравнению с вмещающей почвой в феврале и значимо больше по сравнению с вмещающей почвой в мае, в ноябре значимых различий не наблюдалось. pH жидкой фазы ризосферы ели оказался значимо меньше по сравнению с вмещающей почвой только в феврале на глубине 3-10 см. Содержание С и N в жидкой фазе ризосферы дуба и ели практически во всех случаях оказалось значимо больше по сравнению с вмещающей почвой. Концентрация К также была значимо выше в жидкой фазе ризосферы обоих деревьев во всех вариантах эксперимента и оставалась неизменной во времени. Концентрации Са, Mg, Na, Fe, Mn подчинялись выраженной сезонной динамике. Накопление элементов питания в большинстве случаев наблюдалось весной.

Целью работы Dieffenbach и Matzner (Dieffenbach, Matzner, 2000) было изучение влияния корней *Picea abies* и её микоризы на химические свойства жидкой фазы ризосферы. Эксперимент проводили на примере 145-летней ели, произрастающей на почве Cambic Podsol. Жидкую фазу получали вакуумными микролизиметрами из установленного в почве ризотрона, наполненного материалом горизонта Bw, и из объёма горизонта Ah, накрытого прозрачной плексигласовой пластиной (root window). Цель применения прозрачной пластины заключалась в том, чтобы обеспечить возможность установки микролизиметров на определенном расстоянии от поверхности корня, не нарушая сложение почвы в ризосфере. Отбор жидкой фазы проводили с середины июля до середины октября. Ионный состав жидких фаз определяли методами

капиллярного электрофореза и ИСП-ОЭС. В ризосфере без эктомикоризы наблюдалось уменьшение концентрации Al^{3+} , NH_4^+ , H^+ и увеличение концентрации K^+ по сравнению с вмещающей почвой, значимых отличий в содержании Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- не было обнаружено. В ризосфере с эктомикоризой наблюдалось увеличение содержания SO_4^{2-} , H^+ , NH_4^+ и уменьшение содержания Al^{3+} , K^+ . Также не было обнаружено значимых отличий в содержании Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- . Градиент концентрации исчезал на расстоянии 5 мм от корня для K^+ , H^+ , SO_4^{2-} и на расстоянии 2,5 мм от корня для Al^{3+} , NH_4^+ . Аккумуляция К в ризосфере без эктомикоризы объясняется влиянием потока масс к корню совместно с малым поглощением К по сравнению с поглощением воды. Высказано предположение о выделении в ризосферу экссудатов, пограничных клеток, корневых волосков, содержащих К. Аккумуляция элементов питания (Са, Mg, Na, К) в ризосфере также возможна за счет интенсификации минерализации органического вещества и выветривания минералов. Уменьшение концентрации Al^{3+} во всех вариантах опыта объясняется авторами образованием комплексов Al с органическими кислотами экссудатов. Описывается механизм перехода Al из почвенного раствора на обменные позиции поверхности клеточных стенок корня (апопласт) (Dufey et al., 1991; цит. по: Dieffenbach, Matzner, 2000). Концентрация Al в жидкой фазе эктомикоризосферы оказалась значительно выше, чем в ризосфере корня без микоризы, что объясняется активным выделением кислот в ризосферу грибами эктомикоризы, а также накоплением Al в клетках микоризных грибов; после отмирания гиф Al может переходить в жидкую фазу. Временную динамику концентрации Al и К изучали в варианте опыта с ризотроном, т.к. в этом случае жидкую фазу экстрагировали из гомогенизированного объема почвы, не подвергающегося влиянию потоков влаги в почве, и динамика концентрации ионов зависела только от функционирования корня.

Концентрация К значительно уменьшалась в начальный период роста корней в ризотроне, но после начала элонгации концентрация К начала увеличиваться. Динамика концентрации Al подчинялась обратной закономерности.

Работа Göttlein с соавторами (Göttlein et al., 1999) посвящена влиянию саженцев *Quercus robur* на содержание Al в жидкой фазе кислых лесных почв. Эксперимент проводился в течение 7 недель в ризотронах, заполненных почвенным материалом горизонта В почвы Cambic Podzol. Полив саженцев осуществляли двумя типами растворов, состав которых был близок к равновесному составу жидкой фазы моделируемой почвы. Первый тип раствора являлся водной вытяжкой (1:3,3), однократно пропущенной через почвенный материал ризотрона, второй тип – аналогичной водной вытяжкой с добавлением ряда элементов питания до уровней, характерных для лизиметрических вод почвы Cambic Podzol. Таким образом, в 1 варианте опыта создавался дефицит элементов питания. Жидкую фазу экстрагировали вакуумными микролизиметрами, ионный состав раствора определяли методом капиллярного электрофореза. По истечении 7 недель авторы обнаружили в непосредственной близости от корней (<5 мм) саженцев дуба увеличение концентрации Al^{3+} и дефицит элементов питания в жидкой фазе по сравнению с вмещающей почвой. Соотношение Ca/Al, часто используемое для оценки токсичности соединений Al в почвенном растворе, за время проведения эксперимента уменьшалось от примерно 10 до 0,3 (1 тип раствора) или до 1,1 (2 тип раствора). В эксперименте с поливом раствором 1 рост саженцев был сравнительно медленным, а в конце эксперимента саженцы погибли, в то время как при поливе раствором 2 саженцы не проявляли признаков угнетения. Одной из причин гибели саженцев является воздействие токсичных соединений алюминия, что объясняется авторами активным выделением корнями протона,

мобилизующим Al из твердой фазы. При этом значимого увеличения содержания BOB в ризосфере по окончании эксперимента зафиксировано не было. Также авторами показано, что суберинизированные корни активно участвуют в поглощении воды и элементов питания.

Объектом исследования в работе Turpault с соавторами (Turpault et al., 2005) являлась 48-летняя *Pseudotsuga menziesii*, произрастающая на почве typic Dystrochrept. В рамках эксперимента отбирали фрагмент корневой системы, условно разделенный по глубинам 0-20, 20-40, 40-60 см. Ризосферу отбирали с корнями менее 2 мм в диаметре. Пробы почвы хранили при 4°C, экстракцию жидкой фазы проводили методом центрифугирования не позднее чем через 72 ч после отбора. В специальном методическом эксперименте устанавливали влияние испарения жидкой фазы на изменение концентрации компонентов жидкой фазы и на основании полученных результатов вводили поправочные коэффициенты. Состав жидкой фазы изучали методами ИСП-ОЭС, ионной хроматографии, колориметрии. Определяли общую концентрацию алюминия, концентрацию неорганических мономерных соединений алюминия, мономерных (органических и неорганических) соединений алюминия и полимеризованных соединений алюминия по разности. Содержание соединений алюминия в составе отдельных фракций также было рассчитано по модели Mineql+ V4.5. pH жидкой фазы ризосферы оказался значимо меньше, чем pH жидкой фазы вмещающей почвы. Авторы объясняют это следствием интенсивного газообмена (выделения CO₂) в ризосфере, выделением органических кислот растением и микроорганизмами, аммонийным типом питания растения. Также авторы обращают внимание на возможную флуктуацию параметров этих процессов в течение года и как следствие – сезонную изменчивость кислотно-основных свойств ризосферы. Концентрация почти всех ионов (H⁺, Cl⁻, K⁺, SO₄²⁻, Al³⁺, Na⁺, Mn²⁺, F⁻, Mg²⁺, NH₄⁺, Fe²⁺) в ризосфере

оказалась выше по сравнению с вмещающей почвой. Общая концентрация Al в ризосфере была выше по сравнению с вмещающей почвой, но большая его часть связана в комплексные соединения с органическими кислотами или находится в составе полимерных соединений.

Аналогичные результаты были получены для 1-летней *Pseudotsuga menziesii* на почве Pachic Xerumbrept (Wang, Zabowski, 1998). Особенностью данного эксперимента является применение комплекса удобрений на одном из опытных участков. Жидкую фазу из проб ризосферы экстрагировали методом дренажного центрифугирования без предварительного увлажнения. Концентрации BOB, ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- в ризосфере были выше, NO_3^- – ниже по сравнению с вмещающей почвой. Концентрация NH_4^+ и величина pH подчинялись сезонной динамике, также временное варьирование выявлено для NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} в жидкой фазе ризосферы, что может быть связано с уменьшением потребления элементов питания растением в зимний период. pH жидкой фазы ризосферы оказался меньше по сравнению с вмещающей почвой. В варианте с внесением удобрений различия между ризосферой и вмещающей почвой были выражены слабее или не были выражены вовсе.

В ризотронах, наполненных почвой Dystric Cambisol, проводили эксперимент по влиянию растущих корней саженцев *Picea abies* и *Fagus sylvatica* на состав жидкой фазы ризосферы (Wang et al., 2001). Полив саженцев проводили раствором, состав которого имитировал состав равновесного почвенного раствора. Жидкую фазу экстрагировали методом вакуумной микролизиметрии в зонах <5 и >10 мм от корня. Расположение лизиметров позволило изучить изменение градиентов концентраций ионов в жидкой фазе ризосферы. Состав жидкой фазы определялся методом капиллярного электрофореза. Концентрация элементов питания (NH_4 , K, Ca, Mg, NO_3) в непосредственной близости от корней обоих видов

деревьев (<5 мм) оказалась значительно меньше по сравнению с вмещающей почвой. Жидкая фаза ризосферы обоих видов деревьев также содержала больше Al по сравнению с вмещающей почвой, а величина pH ризосферы обоих видов деревьев оказалась меньше по сравнению с вмещающей почвой. Содержание BOB в жидкой фазе определяли спектрофотометрически при длине волны 280 нм; этот метод не выявил значимых отличий в содержании BOB между ризосферами обоих деревьев и вмещающей почвой. Изменение состава жидкой фазы в ризосфере ели по сравнению с вмещающей почвой оказалось значительно более выраженным по сравнению с ризосферой бука.

Zhang и George (Zhang, George, 2009) саженцы *Picea abies* и *Pseudotsuga menziesii* (возраст – 2 года) выращивались в ризотронах, наполненных материалом почвы Podzolic Ranker, в теплице в условиях высокой потребности во влаге. В данном эксперименте изучали влияние неколонизированных микоризой корней на изменение состава жидкой фазы ризосферы с внесением и без внесения удобрений. Вакуумные микролизиметры изначально устанавливались во вмещающую почву, а после прорастания корней вблизи пробоотборников учитывалось их расположение относительно корней. В случае ели микролизиметры распределяли между следующими группами: ризосфера боковых корней, ризосфера корневых кончиков и вмещающая почва. В случае псевдотсуги микролизиметры распределяли между следующими группами: ризосфера суберинизированных в течение 1 года корней, ризосфера суберинизированных в текущем году корней, ризосфера несуберинизированных корней и вмещающая почва. Полученные результаты можно сгруппировать следующим образом:

- 1) Ель, без внесения удобрений: в жидкой фазе ризосферы корневых окончаний концентрации ионов Mg и Al оказались значительно выше, а концентрации остальных ионов – ниже по сравнению с

вмещающей почвой. В жидкой фазе ризосферы боковых корней концентрации Fe, Mn, Na, SO₄, Cl были значительно ниже по сравнению с вмещающей почвой. pH жидкой фазы ризосферы оказался меньше по сравнению с вмещающей почвой, особенно в ризосфере боковых корней.

- 2) Ель, с внесением удобрений: выявленные в пункте 1) закономерности выражены сильнее, особенно в случаях K, Ca, Mg. Вблизи корневых кончиков наблюдалась аккумуляция всех ионов, в особенности K, Mg, SO₄. В жидкой фазе ризосферы бокового корня концентрации Mg, Al, Na, Fe, Mn оказались значительно меньше по сравнению с вмещающей почвой. Применение удобрений повысило концентрацию в жидкой фазе ризосферы и вмещающей почвы не только тех ионов, которые входили в состав удобрений, но и некоторых других. pH жидкой фазы ризосферы уменьшился по сравнению с вариантом опыта без внесения удобрений.
- 3) Псевдотсуга, без внесения удобрений (только ризосфера суберинизированных в течение 1 года корней): концентрации всех ионов, кроме K, оказались выше в жидкой фазе ризосферы по сравнению с вмещающей почвой (особенно ярко выражены отличия в содержании Mg, Na, NH₄). pH жидкой фазы ризосферы оказался меньше по сравнению с вмещающей почвой.
- 4) Псевдотсуга, с внесением удобрений: концентрации ионов в составе жидкой фазы уменьшались в ряду: ризосфера суберинизированных в течение 1 года корней > ризосфера несуберинизированных корней, ризосфера суберинизированных в течение 1 года корней > вмещающая почва. Превышение концентрации отдельных ионов в ризосфере достигало 5-15 раз.

Аккумуляция ионов в ризосфере объясняется авторами выветриванием почвенных минералов, минерализацией органического

вещества, возможным выделением корнями ряда ионов, а также потоком масс при повышенной потребности растения во влаге, в результате чего транспорт ионов к зоне ризосферы превышает их потребление. Авторы считают, что последний фактор вносит основной вклад в формирование специфики состава жидкой фазы ризосферы и подтверждают это модельными расчетами. Показано, что суберинизированные корни могут активно поглощать ионы и воду и, таким образом, непосредственно участвуют в питании растений. Данное исследование продемонстрировало различный вклад корней разных этапов развития/разных участков корневой системы в формирование специфики свойств ризосферы.

1.2 Влияние ризосферных процессов на выветривание минералов в почве

1.2.1 Роль ризосферных процессов в выветривании минералов

Растворение глинистых минералов является сложным элементарным почвообразующим процессом (ЭПП), состоящим из большого числа микропроцессов (Соколова и др., 2005). Выветривание минералов является частью почвообразования и фактором, влияющим на состав атмосферы и гидросферы (Zhang et al., 2009; Bonneville et al., 2011). Наиболее интенсивно процессы трансформации глинистых минералов могут протекать в ризосфере. Вследствие выделения разнообразных органических соединений в составе корневых экссудатов и резкого увеличения микробной биомассы (известного как "ризосферный эффект") характерные для почв биохимические процессы в ризосфере протекают значительно быстрее и интенсивнее (вплоть до 2 порядков величин) по сравнению с вмещающей массой почвы, что позволяет отнести ризосферу к числу особых зон, известных как "горячие точки" ("hot spots") (Hinsinger et al., 2006; Kuzyakov, Blagodatskaya, 2015). В ризосфере также значительно ускоряются процессы трансформации или разрушения

почвенных минералов – прежде всего, глинистых (вследствие их сравнительно высокой реакционной способности). Помимо растворения и трансформации минералов в ризосфере также возможно формирование новых минеральных фаз (таких как опал, аморфный кремнезем, (гидр)оксиды железа и алюминия) (April, Keller, 1990; Calvaruso et al, 2006; Sommer et al., 2006). На параметры ризосферных процессов влияют не только видовая специфика растения, но и его обеспеченность элементами питания, состав твердой фазы почвы, сезон года и другие факторы (Borman et al., 1998; Collignon et al., 2011; Zhu et al., 2014)

1.2.2 Механизмы влияния биоты на растворение минералов в ризосфере

В настоящее время общепринятым подходом к описанию механизма растворения минералов является концепция Штамма, согласно которой основными агентами растворения являются протон и органические лиганды, формирующие поверхностные комплексы с функциональными группами минерала. Этот процесс приводит к поляризации и ослаблению межатомных связей между ионом металла и кислородом/гидроксильной группой, вследствие чего поверхностный комплекс с ионом металла, ранее входившим в состав кристаллической решетки, переходит в раствор (Stumm, 1992; Ehrlich, 1996). Органические лиганды, помимо непосредственного участия в реакциях на поверхности минерала, также способны связывать катионы металлов в составе жидкой фазы в устойчивые комплексы, способствуя смещению равновесия в сторону растворения минерала (Drever and Vance, 1994; Uroz et al., 2009). Увеличение скорости растворения глинистых минералов в условиях кислой реакции среды и в присутствии органических лигандов экспериментально доказано в многочисленных работах (Drever, 1994;

Kalinowski, Schweda, 1996; Kelly et al., 1998; Huertas et al., 1999; Augusto et al., 2001; Bakker et al., 2004; Bibi et al., 2011; Bray et al., 2015). В зонах почвы, характеризующихся увеличением концентрации НМОК и уменьшением рН жидкой фазы, растворение минералов будет протекать с наибольшей скоростью; ризосфера является примером такой зоны. Значения рН в ризосфере могут уменьшаться на 1-2 единицы по сравнению с вмещающей почвой в связи с активно протекающими процессами окисления (Augusto et al., 2001) и выделением почвенной биотой (растениями, грибами, бактериями) органических кислот. Этот факт экспериментально подтвержден в многочисленных работах по изучению специфики химических свойств ризосферы различных видов деревьев (Griffits et al., 1994; Arocena et al., 1999; Turpault et al., 2005; Kluber et al., 2010; Dinesh et al., 2010; Соколова и др., 2015; Соколова и др., 2019). Однако в литературе существуют примеры подщелачивания почвы в ризосфере некоторых видов деревьев (Turpault et al., 2007; Соколова и др., 2019). Подобные расхождения объясняются особенностями азотного питания растений (Turpault et al., 2007), спецификой состава сообщества микроорганизмов в ризосфере, химического состава опада и строения корневых систем (например, более глубокие корневые системы способны извлекать и возвращать в верхние горизонты больше Са, Mg, К по сравнению с растениями с неглубокими корневыми системами) (Tise et al., 1996; Соколова и др., 2019). Подкислению жидкой фазы способствует растворение в ней CO_2 , наиболее активно выделяющегося в зонах высокой биологической активности, к которым относится ризосфера. Известно, что процесс поглощения корнем катионов для поддержания электронейтральности почвенного раствора сопровождается выделением протона, а анионов – гидрокарбонат-иона (Bakker et al., 2004). Изменение реакции среды ризосферы может приводить не только к изменению скорости растворения минералов, но и к мобилизации/иммобилизации

ряда элементов питания, изменению подвижности алюминия и некоторых тяжелых металлов (Hinsinger et al., 2006). Как правило, ризосфера хвойных пород деревьев отличается более низкими значениями pH по сравнению с ризосферой широколиственных пород (Карпачевский, 1977; Dijkstra et al., 2003; Kluber et al., 2010; Augusto et al., 2001; Hagen-Thorn et al., 2004; Соколова и др., 2019).

На примере лабораторных опытов показано, что растворы НМОК обладают большей (на порядок величин) растворяющей способностью по сравнению с растворами сильных неорганических кислот при одинаковых величинах pH (Welch, Ulman, 1993; Raulund-Rasmussen et al., 1998). Считается, что наиболее эффективно растворяют минералы следующие кислоты: щавелевая, лимонная, янтарная, пировиноградная, 2-кетоглутаровая, образующие на поверхности минеральных частиц мооядерные полидентатные комплексы (Dontsova et al., 2020). Известно, что присутствие оксалат-иона может увеличить скорость растворения минералов до 20 раз (Drever and Stillings, 1997). Уксусная и пропионовые кислоты являются менее эффективными агентами растворения; вклад НМОК в растворение минералов по сравнению с влиянием протона уменьшается при уменьшении pH жидкой фазы, контактирующей с минералом (Welch, Ulman, 1993). Не все органические кислоты способствуют ускорению выветривания минералов. При образовании на поверхности минерала полиядерных комплексов гуминовыми веществами (при $\text{pH} > 4$) растворение может быть значительно замедлено (Ochs, 1996). При высоких величинах pH (9-10 и более) выветривание минералов также значительно ускоряется (Drever, Vance, 1994), но сведений о существовании в ризосфере таких сильнощелочных условий в литературе нет.

Растворение минералов в почве может рассматриваться как совместный результат "биологического" и "геохимического"

выветривания; под первым понимают химическое и механическое воздействие почвенной биоты, а под вторым – воздействие неорганических кислот, циклов иссушения-увлажнения и иных процессов, протекающих без непосредственного участия живых организмов. Считается, что биологическое выветривание может протекать в 8-23 раз быстрее геохимического (Bormann et al., 1998). Однако, однозначно разделить вклады двух путей выветривания в почвах затруднительно (Bakker et al., 2004). Один из существующих (но не бесспорных) подходов к такому разделению заключается в следующем: при величинах pH <5 и >8 наиболее активно протекает "геохимическое" выветривание, а в интервале величин pH 5-8 – "биологическое" (Drever and Stillings, 1997).

Сравнительно мало работ посвящено действию внеклеточных ферментов на растворение минералов в почве. В эксперименте Wang et al., 2018 изучали действие оксидоредуктазы гриба *Aspergillus niger* на выветривание К-содержащих силикатов. Показано, что оксидоредуктаза ускоряет растворение минералов за счет переноса электронов к дефектным участкам кристаллической решетки.

Вышеприведенный пример показывает, что окислительно-восстановительные реакции также являются одним из механизмов выветривания минералов в почве. Эти реакции протекают с участием входящих в состав кристаллической решетки химических элементов с переменной валентностью. Известно, что деятельность бактерий-железоредукторов способствует выветриванию гидроксидов железа и Fe-содержащих глинистых минералов. Также возможно бактериальное окисление Fe(II) с образованием ферригидрита и фероксигита (Аристовская, 1980). Микроорганизмы способны получать энергию за счет сопряженных реакций восстановления металлов, входящих в состав кристаллических решеток минералов, и окисления органических веществ (Zhu et al., 2014). Растворение минералов в ходе окислительно-

восстановительных процессов чаще всего индуцировано бактериями. Одним из наиболее хорошо изученных примеров влияния бактерий на состояние глинистых минералов являются реакции восстановления/окисления структурного железа. Восстанавливающие железо бактерии широко распространены в почвах, среди них бактерии родов *Geobacter* и *Shewanella* (Zhu et al., 2014); известно, что к восстановлению структурного железа способны сульфатредуцирующие бактерии, такие как *Desulfovibrio vulgaris* (Liu et al., 2012). Описано несколько механизмов переноса электронов между бактериями и Fe (III) в составе кристаллических решеток минералов. Первый заключается в непосредственном контакте бактерий с поверхностью оксидов железа; перенос электронов осуществляется за счет электрон-транспортирующих мембранных белков. Во втором бактерии используют некоторые водорастворимые органические соединения (гуминовые вещества, хинолин, феназин, рибофлавин), способные выполнять функцию переносчиков электронов и переносить электроны к поверхности твердой фазы, содержащей Fe(III) (Banfield et al., 1999; Liu et al., 2012; Zhu et al., 2014). Вследствие диффузионного характера этого переноса электронные челноки способны преодолевать лишь сравнительно небольшие расстояния. В рамках третьего механизма некоторые бактерии синтезируют специальные внеклеточные структуры, т.н. "нанопровода" (nanowires), способные передавать электроны на большие расстояния. В итоге восстановление структурного железа может приводить к образованию вторичных минералов, таких как вивианит, сидерит, оксиды железа (магнетит). Известно, что окислительно-восстановительные реакции способны ускорить иллитизацию смектитов (Liu et al., 2012; Zhu et al., 2014).

Влияние грибов на выветривание минералов с участием окислительно-восстановительных реакций изучено в меньшей степени. В

работе Yu с соавторами изучали влияние гриба *Trichoderma guizhouense* на растворение гематита (Yu et al., 2019). По прошествии 66 ч эксперимента 15% гематита было трансформировано в ферригидрит. Методом синхротронной радиационной спектроскопии было показано, что на поверхности гематита протекали окислительно-восстановительные реакции. При колонизации биотита грибом *Paxillus involutus* в пределах верхних 2 нм происходит окисление структурного железа, что приводит к образованию обильных трещин в месте взаимодействия гифы и минерала (Bonneville et al., 2016).

При выделении корнями лабильного органического вещества микроорганизмы начинают активно потреблять кислород, вследствие чего окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) почвы снижается; растения могут выделять внеклеточные ферменты, например, редуктазы, восстанавливающие структурные Fe и Mn и способствующие их переходу в почвенный раствор. В сильно увлажненных местообитаниях корни растений способны выделять кислород и повышать ОВП (Hinsinger et al., 2006; Dontsova et al., 2020). Резкое изменение ОВП в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой совместно с деятельностью некоторых бактерий может значительно изменять подвижность химических элементов с переменной валентностью и влиять на их биогеохимические циклы (Hinsinger et al., 2006). В автоморфных почвах влияние ризосферы на динамику ОВП более сложно и противоречиво, чем в гидроморфных почвах (Водяницкий, Шоба, 2013).

Значительному ускорению выветривания минералов в ризосфере может способствовать механическое воздействие корней и гиф на кристаллиты, за счет чего увеличивается площадь поверхности минерала, взаимодействующей с окружающей жидкой фазой. В ризосфере широколиственных и хвойных пород деревьев минеральные зерна ориентированы вдоль корней, а обращенные к корню грани кристаллитов

разрушены в большей степени, чем другие (April, Keller, 1990). Механическое воздействие компонентов почвенной биоты считается значимым фактором выветривания минералов в почве (Bakker et al., 2004). Растущие корни способны оказывать довольно большое давление на почву, в результате чего наблюдается ее уплотнение и сокращение объема порового пространства (Gobran et al., 1998; McNear, 2013). Однако, агрегаты, отобранные из ризосферы кукурузы, ячменя и пшеницы могут иметь более крупные поры, чем агрегаты вмещающей почвы (Whalley et al., 2005). Гифы грибов также способны оказывать значительное механическое воздействие на минеральные зерна (Young, Crawford, 2004; Bonneville et al., 2011); зоны контакта гиф и минералов, несмотря на малую площадь (1%) (Young, Crawford, 2004), рассматриваются как "горячая точка" и "двигатель выветривания" в почвах (Bonneville et al., 2011).

Биомеханическое действие почвенной биоты имеет и другую сторону: полисахаридные слизи, активно выделяемые в ризосферу растениями и микроорганизмами, играют роль естественного клея, который соединяет почвенные частицы в агрегаты (McNear, 2013). Возможность агрегирования частиц каолинита и монтмориллонита бактериями, грибами и корнями проростков растений изучалась экспериментально (Dorioz et al., 1993). Эксперимент проводился в суспензиях с питательным раствором. Показано, что все три группы организмов выделяют полисахариды, которые способны склеивать илистые частицы в водоустойчивые микроагрегаты. Грибы и корни растений способствуют деформации кристаллитов и формированию на них сети микротрещин, которые значительно расширяются после нескольких циклов увлажнения-иссушения и заполняются клеящими полисахаридами. Кристаллиты также подвергались переориентации и уплотнению за счет деятельности биоты, причем расстояние между

живыми клетками и краем зоны, подвергшейся изменениям, варьировало от 5-20 мкм (бактерии, грибы) до 50-200 мкм (корни). Клеящий эффект полисахаридов распространялся не более чем на 1 мкм от клеток в случае бактерий и на 50 мкм от апикальной зоны корня. Zhang с соавторами провели эксперимент, в рамках которого количественно оценили влияние полисахаридов на примере полигалактуроновой кислоты на агрегацию каолинита (Zhang et al., 2009). После взаимодействия минерала с полисахаридом часть полученного материала промывали дистиллированной водой, после чего промытые и непромытые образцы высушивали, и в них определяли ряд физических свойств. В непромытых образцах сопротивление развитию трещин увеличивалось по экспоненте от 54,3 кПа/м² в контроле до 86,9 кПа/м² при добавлении полигалактуроновой кислоты в количестве 12,2 г/кг. Энергия связи между частицами в этих вариантах опыта возрастала от 5,9 Дж/м² до 12 Дж/м². Двойственность влияния биоты на формирование физических свойств ризосферы (разрушение минералов и образование микроагрегатов, увеличение/уменьшение объема пор) следует учитывать при интерпретации экспериментальных данных.

Интенсивное поглощение растениями почвенной влаги и связанные с этим явления процессы (смещение равновесий в системе твердая фаза-почвенный раствор, поток масс и др.) также способны оказывать значительное влияние на выветривание минералов в почве (Bakker et al., 2004; Dontsova et al., 2020). Определенную роль в формировании специфики физических свойств ризосферы играют циклы иссушения-увлажнения (Gregory, 2006). За счет поглощения влаги растениями состав почвенного раствора в ризосфере изменяется: например, значительно уменьшается содержание фосфора и нитратного азота (Hinsinger et al., 2006). Однако, существуют свидетельства о накоплении некоторых химических элементов в непосредственной близости от поверхности корня

(Hinsinger et al., 2006). Неоднозначные результаты получены относительно калийного состояния ризосферы. Анализ литературы показывает, что в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой может наблюдаться как недостаток калия (Turpault et al., 2008), так и его избыток (Bourbia et al., 2013; Соколова и др., 2015; Данилин и др., 2019). На концентрацию калия в почвенном растворе могут влиять видовая специфика растения, его текущая потребность в этом питательном элементе и некоторые другие факторы. Например, сравнительно небольшое содержание Al^{3+} в жидкой фазе (1-4 мг/л) стимулирует поглощение K^+ , а более высокая концентрация Al^{3+} приводит к аккумуляции K^+ вблизи поверхности корня в результате снижения проницаемости плазмалеммы из-за внедрения Al^{3+} в клеточные структуры. Аккумуляция K^+ в ризосфере из-за антагонистического эффекта Al^{3+} и других поливалентных катионов может привести к заполнению калием межслоевых пространств выветрелых слюд. Скорость выветривания слюд и иллита (и, как следствие, высвобождение калия в почвенный раствор) зависит от активности ионов калия в почвенном растворе. Когда активность K^+ уменьшается до определенной критической концентрации (зависящей от состава слюд), межслоевой K^+ замещается другими катионами, в то время как при активности K^+ , превышающей значение критической концентрации, преимущественно протекают процессы необменной фиксации (April, Keller, 1990). Эта закономерность подтверждается и в других работах (Gregory, 2006; Hinsinger et al., 2006; Barré et al., 2009). Известно, что поглощение K корнями *Lolium multiflorum* является основным фактором вермикулитизации флогопита при постоянных величинах pH (Hinsinger and Jaillard, 1993). Также показано, что поглощение калия растением приводит к образованию иллит-сметитов из иллитов (Barré et al., 2007, Barré et al., 2008).

Растворение минералов может контролироваться как скоростью потока воды, так и продолжительностью взаимодействия поверхности

минерала с жидкой фазой (Calvaruso et al., 2006; Dontsova et al., 2020). Считается, что уменьшение времени удерживания и увеличение скорости потока ускоряют растворение за счет оттока продуктов растворения. Ходы корней могут способствовать возникновению преимущественных потоков влаги, которые будут с большей вероятностью протекать в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой (Dontsova et al., 2020).

1.2.3 Анализ влияния отдельных компонентов почвенной биоты на выветривание минералов

Известно, что численность бактерий в ризосфере значительно больше по сравнению с вмещающей почвой. Для горизонта AEL палево-подзолистой почвы было показано, что численность бактерий в ризосфере составляет 3,9 млрд клеток/г почвы, а во вмещающей почве – 2,5 млрд клеток/г почвы (Соколова и др., 2015). Бактерии активно способствуют выветриванию минералов, иногда в разы ускоряя их растворение (Ehrlich, 1996; Banfield et al., 1999; Bonneville et al., 2011), в т.ч. за счет выделения НМОК. Считается, что бактерии в основном выделяют следующие НМОК: муравьиную, уксусную, молочную, сукциновую, пировиноградную и некоторые другие (Dontsova et al., 2020). В работе Calvaruso и соавторы изучали влияние ризосферных бактерий на выветривание минералов в колоночном эксперименте с кварц-биотитовым субстратом (Calvaruso et al., 2006). В первом варианте опыта в колонке выращивали саженцы *Pinus sylvestris*, инокулированные тремя ризосферными бактериальными штаммами, во втором – саженцы, не инокулированные бактериями, третий вариант опыта являлся контрольным (без саженцев). Наибольшая скорость растворения биотита достигалась в первом варианте опыта; авторы также обращают внимание на то, что присутствие бактерий оказывает

положительный эффект на морфологию корней и обеспеченность сосны минеральными элементами питания. Leyval и Berthelin (Leyval, Berthelin, 1991) проводили лизиметрический эксперимент по влиянию саженцев *Pinus sylvestris* на скорость растворения флогопита (в смеси с песком) в присутствии и отсутствии ризосферных микроорганизмов, в качестве которых использовали бактерию *Agrobacterium sp.* и эктомикоризный гриб *Laccaria laccata*. Показано, что по истечении времени эксперимента (1 или 2 года) наибольший эффект по извлечению К из флогопита и увеличению ЕКО наблюдался в варианте опыта с присутствием и грибов, и бактерий, в то время как в контрольном опыте (без сосны, грибов и бактерий) значимых изменений в составе субстрата обнаружено не было. Изменился и гранулометрический состав: возросло количество тонких фракций и уменьшилось содержание более крупных фракций. В ризосфере с бактериями по сравнению с контролем резко возрастает количество лимонной, яблочной, фумаровой и молочной кислот.

Бактерии в почве, как правило, прикрепляются к поверхности твердой фазы (Звягинцев и др., 2005) и образуют микробные биопленки (Zhu et al., 2014; Finlay et al., 2020). Микробные биопленки на поверхности минералов способствуют увеличению концентрации агентов выветривания. Биопленки способствуют удержанию воды и поддержанию существующей интенсивности выветривания при засухе (Finlay et al., 2009; Finlay et al., 2020). Полисахаридные слизи, выделяемые бактериями для формирования биопленок, также способствуют растворению минералов (Ehrlich, 1996; Zhu et al., 2014). Биопленки могут являться центром кристаллизации вторичных минералов (Banfield et al., 1999; Finlay et al., 2009). На клеточных стенках бактерий также возможно осаждение соединений Al, Fe, которые, в свою очередь, адсорбируют на себе водорастворимый кремний (Fein et al., 2002).

К выветриванию минералов в почве способны альфа-, бета-, гамма-, дельта-протеобактерии, а также некоторые грамположительные (Uroz et al., 2009). Наиболее эффективно растворяют минералы бактерии родов *Burkholderia* и *Collimonas* (Uroz et al., 2011; Lepieux et al., 2012), а также *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Bacillus*, *Paenibacillus* (Sun et al., 2020). Растения являются важнейшим фактором формирования специфического микробного сообщества в ризосфере (Gregory, 2006; Uroz et al., 2009; Calvaruso et al., 2010). Таксономический и функциональный состав сообществ ризосферных микроорганизмов варьирует как вследствие видовой специфики растений, так и вследствие смены времен года (Collignon et al., 2011). Показано, что в некоторых случаях хвойные породы деревьев способны самостоятельно подкислять ризосферу и ускорять выветривание минералов, вследствие чего численность выветривающих минералы бактерий в ризосфере таких деревьев значительно меньше, чем в ризосфере широколиственных пород (Augusto et al., 2001).

Популяции бактерий одного вида, выделенные из ризосферы и вмещающей почвы, могут различаться в эффективности выветривания минералов. Показано, что под буком представители рода *Burkholderia* способны к более эффективному выветриванию по сравнению с организмами того же рода под елью (Collignon et al., 2011). Аналогичная закономерность выявлена и для эктомикоризных грибов (Uroz et al., 2007; Calvaruso et al., 2010). Вероятно, это явление можно объяснить синергетическим эффектом совместного действия грибов и бактерий в ризосфере. Совместное действие микоризного гриба (*Laccaria bicolor*, *Scleroderma citrinum*) и способных к выветриванию минералов видов бактерий (*Burkholderia glathei* и *Collimonas sp.*) в ризосфере *Pinus sylvestris* значительно увеличили поглощение магния по сравнению с контрольным вариантом опыта (Koele et al., 2009).

Calvaruso с соавторами изучали состав микроорганизмов в микоризосфере деревьев *Quercus sessiliflora*, *Fagus sylvatica*, *Picea abies* и гриба *Scleroferma citrinum* методом секвенирования 16S рРНК (Calvaruso et al., 2010). 155 бактериальных культур было выбрано случайным образом из 400, выделенных из эктомикоризосферы, гифосферы и вмещающей почвы под 28-летними лесами из дуба, бука и ели для изучения способности бактерий выветривать минералы в отдельных модельных экспериментах по взаимодействию чистой культуры бактерий и биотита в суспензии. Около половины выделенных культур значительно уменьшали реакцию среды жидкой фазы (от 6,5 до 3,2 ед. рН за 48 ч) в отдельных инкубационных экспериментах. 66% культур проявили способность эффективно извлекать Fe из биотита. Культуры бактерий, выделенные из эктомикоризосферы бука и дуба, обладали значительно большей эффективностью в растворении минералов по сравнению с культурами, выделенными из вмещающей почвы. Аналогичный результат получен для гифосферы микоризных грибов бука, что свидетельствует о влиянии грибов на формирование бактериального сообщества.

Состав микроорганизмов зависит не только от вида растения, но и от минералогического состава ризосферы (Uroz et al., 2011; Whitman et al., 2018; Sun et al., 2020). На поверхности минералов вне ризосферы формируются бактериальные сообщества, отличающиеся от сообществ вмещающей почвы, обладающие способностью извлекать из минералов необходимые элементы питания (Uroz et al., 2011). Colin с соавторами (Colin et al., 2016) изучали влияние мономинеральных образцов (обсидиан, апатит, кальцит), помещенных в почву под *Fagus sylvatica* и *Pinus niger*, на таксономическое и функциональное разнообразие колонизирующих поверхность минералов микроорганизмов. Время пребывания минералов в почве составило 2,5 года. Микроорганизмы, способные к интенсивному выветриванию минералов, были обнаружены в вариантах опыта с

обсидианом и апатитом, в то время как в варианте опыта с кальцитом они обнаружены не были (Colin et al., 2016). Также Lepieux с соавторами была обнаружена значимая корреляция между выветрелостью апатита и обилием бетапротеобактерий на поверхности минерала (Lepieux et al., 2012).

Подавляющее большинство видов наземных растений (80-90% по разным оценкам) образуют симбиоз с микоризными грибами, которые участвуют в углеродном обмене и минеральном питании растений. Растение обеспечивает грибы продуктами фотосинтеза, а грибы обеспечивают растение водой и элементами минерального питания. Растения могут передавать микоризным грибам до 50% продуктов фотосинтеза (Lambers et al., 2009; Макаров, 2019; Dontsova et al., 2020). Известны следующие типы микоризы: эктомикориза, эрикоидная, арбускулярная микоризы. Их роль в питании растений различна и/или изучена в разной степени. Эктомикоризу образуют всего примерно 2% растений. Она характерна, преимущественно, для деревьев и кустарников в экосистемах бореального и умеренного климата, произрастающих на кислых почвах с поверхностным органическим горизонтом. Типичные эктомикоризообразователи – грибы классов *Basidiomycota*, *Ascomycota*. Эрикоидная микориза характерна только для представителей семейства *Ericaceae*. Арбускулярная микориза наиболее распространена, преимущественно встречается у травянистых растений. Грибы арбускулярной микоризы преимущественно относятся к классу *Glomeromycota* (Lambers et al., 2009; Макаров, 2019). Считается, что арбускулярная микориза возникла более чем 400 млн лет назад, эктомикориза – примерно 100 млн лет назад (Lambers et al., 2009). Микоризные грибы вследствие величины своей биомассы в почвах и высокой площади поверхности гиф являются ключевым агентом биотического выветривания минералов (Bonneville et al., 2011). Основную

роль в химическом преобразовании минеральной фазы в ризосфере играют эктомикоризные грибы за счет выделения сильных органических кислот в окружающее пространство, растворяющее действие которых усиливается от механического контакта гиф с поверхностью минералов (Paris et al., 1996; Arocena, Glowa, 2000; Van Hees et al., 2004; Finlay, 2008; Толпешта и др., 2019). Показано, что в лабораторном эксперименте саженцы *Pinus resinosa* не были способны полностью обеспечить себя калием в отсутствие грибов-микоризообразователей, что является примером важной роли микоризы в обеспечении растений элементами питания (Shi et al., 2014). Считается, что эктомикориза эффективнее арбускулярной микоризы растворяет минералы (Dontsova et al., 2020); тем не менее, есть данные, подтверждающие, что и арбускулярная микориза способна значительно ускорять растворение минералов в почве, особенно в присутствии определенных видов бактерий (Koele et al., 2009; Koele et al., 2014). Основными НМОК в составе экссудатов грибов являются лимонная, щавелевая, глюконовая кислоты (Bakker et al., 2004; Dontsova et al., 2020).

Показано, что в подзолистых почвах Швеции под хвойными лесами минералы имеют сеть тубулярных пор, предположительно образованных за счет выделения органических кислот гифами эктомикоризных грибов (Jongmans et al., 1997). Грибы транспортируют элементы питания из пор в кристаллитах непосредственно к растению-хозяину, что избавляет растение от необходимости конкурировать с микроорганизмами за элементы минерального питания в процессе их поглощения. В граните, полевых шпатах и роговых обманках широко распространены поры длиной 3-10 мкм, иногда заселенные гифами грибов. Авторы делают вывод, что в течение года в минералах горизонта Е подзолистых почв может образовываться 150 м пор/дм³. В дальнейшем для аналогичных объектов была выявлена значимая корреляция между обилием кончиков

эктомикоризных корней и обилием туннелей в горизонте E (Hoffland et al., 1989).

Предполагается, что растворение почвенных минералов НМОК, выделяемых грибами, является одним из путей реализации процесса подзолообразования. van Breemen с соавторами изучали образцы лесных почв Финляндии, Швеции, Дании и Нидерландов под *Pinus sylvestris* и *Picea abies* методом сканирующей электронной микроскопии (van Breemen et al., 2000). Выявлено обилие пор диаметром 3-10 мкм в полевых шпатах и роговой обманке горизонтов О и Е, обогащенных гифами грибов. Авторы предполагают, что минеральные элементы питания транспортируются гифами до корней в горизонте О, в то время как Si, Fe, Al либо выделяются гифами вблизи корня, либо накапливаются в клетках гиф. Часть водорастворимых соединений этих элементов в дальнейшем (например, после отмирания гиф) мигрирует из горизонта О вниз по профилю. Авторы предполагают, что взаимодействия между грибами и растениями являются главной движущей силой подзолообразования. Прямой транспорт растворенных веществ к растению позволяет избежать конкуренции с микроорганизмами и поглощения токсичных форм соединений алюминия (van Breemen et al., 2000).

В качестве примера влияния эктомикоризных грибов на выветривание минералов можно привести результаты нескольких экспериментальных работ. В условиях лабораторного эксперимента изучалось влияние гриба *Paxillus involutus*, образующего микоризу с *Pinus sylvestris*, на скорость выветривания биотита. Исследователи показали, что присутствие гриба значительно ускоряет выветривание биотита за счет механического воздействия гиф и растворения минерала выделяющимися органическими кислотами (Bonneville et al., 2011).

Возможность вермикулитизации флогопита эктомикоризными грибами *Paxillus involutus* и *Pisolithus tinctorius* была показана в работе

Paris с соавторами (Paris et al., 1996). Авторы выявили видовые отличия грибов в способности трансформировать минералы: деятельность первого вида привело к более глубокой трансформации по сравнению со вторым.

Объектом исследования, представленного в работе Arocena с соавторами (Arocena et al., 1999), являлась ризосфера пихты *Abies lasiocarpa* в горизонте Ae почвы Brunisolic Gray Luvisol центральной части Британской Колумбии (Канада). Изучалось изменение минералогического состава ризосферы под влиянием эктомикоризы двух типов, отличающихся по видовому составу доминирующих в формировании микоризы грибов: тип А соответствовал грибам рода *Piloderma*, тип В соответствовал видам *Mycellum radialis atrovirens* и «cottony yellow-brown», при этом доля *Piloderma spp.* в видовом составе этого типа микоризы составляла менее 2%. Авторами было установлено, что функционирование эктомикоризы типов А и В не оказывает влияния на содержание илистой и пылеватой фракций в ризосфере. Содержание минералов группы слюд в образцах определяли по валовому содержанию К, хлоритов – по валовому содержанию Mg, лабильных минералов – по методике Alexiades, Jackson (1965), каолинита – по методике Warren, Dudas (1992) (цит. по: Arocena et al., 1999). Содержание мусковита и каолинита в илистой фракции эктомикоризосферы обоих типов оказалось меньшим, а содержание лабильных минералов – большим по сравнению с вмещающей почвой, и наиболее явно эти закономерности выражены для эктомикоризосферы типа А, для которой также было установлено уменьшение содержания хлорита.

Цель исследования Wallander и Wickman заключалась в определении роли *Pinus sylvestris* совместно с эктомикоризой *Paxillus involutus* и *Suillus variegatus* в мобилизации калия из биотита и микроклина. Для этого проводили эксперимент, в ходе которого саженцы сосны выращивали в течение 33 недель на субстрате с К-содержащими минералами (биотит и

микроклин). Все саженцы, в том числе без микоризы, были способны извлекать калий из биотита, но извлечь калий из микроклина смогли только с саженцы с эктомикоризой (Wallander, Wickman, 1999).

Роль микоризы не сводится к обеспечению растения элементами питания; микориза в целом обеспечивает эффективное функционирование растения в стрессовых условиях, так как засуха, подкисление почвы, химическое и биологическое загрязнение. До сих пор весьма ограничены сведения относительно доли "микоризного" выветривания и количества вовлеченных в этот процесс видов (Finlay, 2008).

Растения, наряду с бактериями и грибами, являются важным фактором выветривания минералов в ризосфере. Влияние растений на минеральную фазу почвы можно разделить на прямое (выделение экссудатов, биомеханическое воздействие, поглощение влаги) и опосредованное (формирование специфического сообщества ризосферных микроорганизмов). В результате в ризосфере может происходить селективное накопление наиболее устойчивых к выветриванию минералов (April, Keller, 1990; Courchesne, Gobran, 1997; Séguin et al., 2005). Результаты многочисленных экспериментов показывают, что растения самостоятельно (без микоризы) способны значительно ускорять выветривание горных пород и отдельных минералов (Bormann et al., 1998; Balogh-Brunstad et al., 2017).

Состав и функции корневых экссудатов обсуждались в разделе 1.1.4 настоящего обзора. Особая роль в ризосфере принадлежит пограничным клеткам: клеткам корня, запрограммированным на отделение от корневого чехлика в окружающее пространство. Количество пограничных клеток зависит от видовой специфики и условий окружающей среды и варьирует от 0 до 10000 на один корень. Пограничные клетки выделяют соединения, регулирующие состав сообщества микроорганизмов в ризосфере (Hawes et al., 1998). Выделение пограничных клеток и корневых экссудатов

способствует увеличению численности микроорганизмов, которые, в свою очередь, выделяют свои экссудаты (Dontsova et al., 2020).

Влияние жизнедеятельности растений на выветривание минералов и горных пород описано в многочисленных исследованиях. Важным фактором, влияющим на интенсивность выветривания минералов, является видовая специфика физиологии растения и его обеспеченность элементами питания. Известно, что скорость выветривания одного минерала может быть разной под разными растительными сообществами (Borman et al., 1998). Показано, что в ризосфере хвойных пород деревьев выветривание минералов может протекать быстрее, а трансформационные изменения – более полно по сравнению с широколиственными породами (Augusto et al., 2001; Соколова и др., 2019). Хвойные породы деревьев также оказывают разное влияние на минералы: плагиоклаз растворяется быстрее в ризосфере *Pinus sylvestris* по сравнению с *Pseudotsuga menziesii* (Bakker et al., 2004). В условиях дефицита элементов питания растение может значительно ускорять растворение минералов (Calvaruso et al., 2006). Показано, что ризосферный эффект не проявляется, если лесная почва насыщена Са, что свидетельствует о наличии адаптационных механизмов к высокой обеспеченности элементами питания (Turpault et al., 2009).

Скорость выветривания глинистых минералов в ризосфере изучали Hinsinger с соавторами на примере флогопита (Hinsinger et al., 1992). Предварительно выращенный *Lolium multiflorum* помещали в агар-флогопитовый субстрат и увлажняли лишенным К и Mg питательного раствора. Вермикулитизация флогопита на расстоянии 1 мм от корня была обнаружена уже на следующий день после начала взаимодействия растения с субстратом.

В работе Bouabid с соавторами (Bouabid et al., 1995) методом сканирующей электронной микроскопии изучали выветривание

плагиоклаза и щелочного полевого шпата в песчаных почвах под ассоциациями *Pinus resinosa* и *Pinus strobus*, *Acer saccharum* и *Tilia americana*, *Thuja occidentalis*. Все минералы подверглись значительному выветриванию, плагиоклазы — в наибольшей степени. Энергодисперсионный рентгеновский анализ показал, что интенсификация выветривания находилась в линейной зависимости от содержания кальция в минерале. Интенсивность выветривания под соснами была несколько выше по сравнению с остальными участками. Показано, что скорость растворения щелочных шпатов коррелирует с рН жидкой фазы ризосферы, скорость растворения плагиоклазов коррелирует с рН жидкой фазы ризосферы и отношением $\text{Ca}/(\text{Na}+\text{K})$.

В работе Tice с соавторами (Tice et al., 1996) приведены результаты 40-летнего эксперимента по влиянию дуба и сосны на изменение минералогического состава почвенного субстрата в лизиметрах. Показано, что за время проведения эксперимента значительно увеличилось содержание иллита и уменьшилось содержание вермикулита во фракциях ила и средней пыли, причем под дубом эти изменения были выражены сильнее. В качестве объяснения полученным закономерностям приводится следующая гипотеза: увеличение содержания иллита произошло за счет фиксации биогенного калия, поступающего с опадом дуба; кроме того, корневая система дуба проникает на большие глубины по сравнению с елью и под дубом более активно протекает деятельность дождевых червей, которые способствуют высвобождению калия при минерализации органического вещества.

В исследовании Courchesne и Gobran (Courchesne, Gobran, 1997) была изучена специфика минералогического состава ризосферы *Picea abies* в подзоле. Авторы выяснили, что ризосфера ели содержит достоверно меньше амфиболов и лабильных минералов, а также достоверно больше оксалат-растворимых соединений железа и алюминия.

Для плагиоклаза и калиевых полевых шпатов различия между ризосферой и вмещающей почвой оказались незначимыми.

В течение 4 и 8 лет в полевых лизиметрах выращивали *Pinus resinosa* вместе с аналогичным лизиметром без растительности. Скорость выветривания первичных минералов в 10 раз превышала скорость выветривания в контрольном опыте (Borman et al., 1998).

В работе Аросена с соавторами (Arosena et al., 1999) изучали минералогический состав эктомикоризосферы *Abies lasiocarpa* (горизонт Ae почвы Luvisol). Скорость трансформации слюд и хлоритов в лабильные минералы в эктомикоризосфере оказалась выше по сравнению с вмещающей почвой вследствие воздействия органических кислот и поглощения K, Mg.

Известно, что при сравнительно высоких концентрациях НМОК в почвенном растворе, что вполне характерно для ризосферы, алюминий жидкой фазы связан в прочные органометаллические комплексы, что препятствует вхождению алюминия в состав ППК; таким образом, функционирование корней может оказывать значительное влияние на процесс хлоритизации (Ranger et al., 1991; Augusto et al., 2001).

В работе Augusto с соавторами (Augusto et al., 2001) изучались трансформационные изменения тест-вермикулитов (в Na-форме), помещенных в ризосферу 7 пород деревьев на срок 1 или 3 года. В эксперименте использовались 2 типа вермикулита: низко- (Peyssac, Франция) и высокозарядный (Santa Olalla, Испания); инкубация минералов проводилась на разных глубинах в почвах, сформированных на разных породах и под разными растительными сообществами. После инкубации в межслоевом пространстве вермикулитов были обнаружены гидроксополимеры алюминия, послужившие причиной уменьшения ЕКО. При этом высокозарядный вермикулит имел большее сродство к алюминию, чем низкозарядный. Величина ЕКО зависела и от времени

пребывания в почве: очевидно, чем дольше минерал подвергался трансформации, тем меньше в итоге оказалась величина его ЕКО за счет процесса хлоритизации. Состав почвообразующей породы также оказал значительный эффект на трансформацию тест-минерала: величина этого эффекта уменьшалась в ряду песчаник – пылеватая порода – гранит. Образцы, заложенные на глубине 5 см, подверглись наибольшей трансформации; при увеличении и уменьшении глубины заложения эффект от пребывания в почве уменьшался. Наименее значимым фактором оказался видовой состав растения, в ризосфере которого находился тест-минерал. Степень трансформационных изменений уменьшалась в ряду *Picea abies*, *Abies alba* > *Pinus sylvestris*, *Pseudotsuga menziesii* > *Quercus spp.*, *Fagus sylvatica*.

В работе Calvaruso с соавторами (Calvaruso et al., 2006) изучали влияние корней проростков *Picea abies*, выращиваемых на субстрате из смеси кварца и биотита, на выветривание последнего. Авторы показали, что скорость выветривания биотита увеличивается в 1,5 раза по сравнению с вариантом опыта без растения. Авторы приводят следующие возможные механизмы влияния корней на выветривание биотита: во-первых, рост и развитие корней способствуют формированию макропор, которые, в свою очередь, усиливают преимущественные потоки влаги в почве и ускоряют выветривание минералов. Во-вторых, корни оказывают механическое воздействие на кристаллиты, частично разрушая их и увеличивая площадь реакционноспособной поверхности. В-третьих, экссудаты корней способны изменять ОВП и кислотность почвы/субстрата, ускоряя выветривание минералов. Влияние микроорганизмов на выветривание минералов протекает по третьему механизму; величина этого влияния зависит не только от видовой специфики, но и от взаимодействия микроорганизмов внутри сообщества. Так, эффект сообщества, состоящего из одного вида бактерий, может быть выражен сильнее, чем

эффект сообщества, состоящего из нескольких видов. Взаимодействие бактерий и растений в ризосфере значительно ускоряет выветривание минералов по сравнению с эффектом бактерий или растений по отдельности. В данном эксперименте биотит растворялся конгруэнтно, что, по утверждению авторов, противоречит результатам аналогичных исследований. Авторы объясняют этот факт разными условиями проведения экспериментов.

В работе Calvaruso с соавторами (Calvaruso et al., 2009) сравнивали минералогический состав почвы Typic Dystrochrept в ризосфере *Picea abies* и *Quercus sessiliflora* и во внеризосферном пространстве. Показано, что содержание иллитов в ризосфере обоих видов увеличилось, а аморфных минералов – уменьшилось. Валовой анализ иллитовой фракции показал, что ил ризосферы дуба содержит больше Si и меньше Fe, Al по сравнению с вмещающей почвой. Увеличение содержания K и иллитизация лабильных минералов объясняются влиянием потока масс, минерализацией органического вещества и выветриванием K-содержащих первичных минералов.

Выращивание винограда в течение 40 лет на регосолях способствовало вермикулитизации иллитов по сравнению с аналогичной почвой под естественной растительностью. Качественный минералогический состав регосоли под виноградниками не изменился (Bortoluzzi, 2012).

1.2.4 Методологические подходы к изучению выветривания минералов в ризосфере

В обзоре Dontsova и соавторов (Dontsova et al., 2020) приводится классификация экспериментальных подходов к изучению роли биоты в выветривании минералов в почве:

1) стерильные микроскопические (aseptic microcosm), в которых чаще всего изучается строение поверхности минерала или интерфейса минерал-гифа/корень (Jongmans et al., 1997; Bonneville et al., 2011);

2) контролируемые мезоскопические (controlled mesocosm), в которых изучаются свойства почвы ризосферы на примере отобранных в полевых условиях образцов (Calvaruso et al., 2006; Koele et al., 2009);

3) полевые (макроскопические). Один из наиболее распространенных подходов в рамках этой группы – использование тест-минералов, помещаемых в почву на определённое время (Ranger et al., 1991; Augusto et al., 2001; Wallander et al., 2001; Turpault et al., 2009; Толпешта и др., 2019; Толпешта и др., 2020).

Современные подходы к изучению выветривания и трансформации минералов в ризосфере, обладающие высоким пространственным разрешением (микроскопические методы), включают в себя спектр методов: электронная, гелий-ионная, атомно-силовая микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Эти методы позволяют изучать взаимодействие между твердой фазой и ризосферными микроорганизмами, получать визуальные доказательства этого взаимодействия, например, следы травления и каналы, вызванные деятельностью грибов и бактерий. Серьезной задачей является перенос закономерностей протекания процессов микроуровня на макроуровень. Идеальный метод изучения гетерогенных биохимических интерфейсов

должен обеспечивать получение объективных сведений о составе твердой, жидкой и газообразных фаз одновременно (Balogh-Brunstad et al., 2020).

Примером исследования с применением методов высокого пространственного разрешения является работа Bonneville с соавторами (Bonneville et al., 2011). На питательной среде выращивали саженцы *Pinus sylvestris*, корни которых были колонизированы грибом *Paxillus involutus*; в питательной среде находился стерильный кристалл биотита. Продолжительность инкубации составила 130 дней с поддержанием естественных для роста растений условий. Кристалл в эксперименте испытывал влияние только гиф. Свойства биотита после инкубации изучали методами фокусированного ионного пучка, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Показано, что поверхность биотита значительно изменяется при воздействии на неё гиф грибов вследствие биомеханического и химического воздействия, которое изменяет pH, окисляет структурное железо и способствует переходу катионов в раствор. Вследствие этого воздействия образуются зоны измененного биотита (внешние 20 нм) и зона, переходная к неизмененному биотиту (20 нм). Авторы указывают, что в этом эксперименте не воспроизводится естественный состав почвенной биоты, что искажает полученные результаты. Скорость выветривания биотита в эксперименте составила $3,2-4,9 \times 10^{-8}$ моль/м²/ч.

На наноуровне изучали поверхность выветривающихся минералов методами гелиевой ионной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Базальт, гранит, кварц (размерная фракция 53-250 мкм) инкубировали в течение 1 года в верхнем (10 см) слое почвы трёх разных экосистем. Метод позволил детектировать места биомеханического

выветривания, выпадения вторичных минералов, образования биопленок и покровов на минеральных зернах (Lybrand et al., 2019).

Авторы ряда работ обращают внимание на некоторые ограничения и неопределенности интерпретации экспериментов по изучению выветривания минералов в ризосфере. Несоответствие результатов разных исследований аналогичных объектов может быть связано с различиями в глубине прорастания корней, обеспеченности растений влагой, видовой специфики грибов и бактерий, сложности взаимодействий в системе растение-почва-микроорганизмы, которую не всегда можно учесть в экспериментах (Balogh-Brunstad et al., 2017). Т.к. в момент наблюдения минералы находятся в почве дольше, чем функционирует растительное сообщество, то по состоянию почвенных минералов сложно делать выводы о скорости их выветривания и её связи с деятельностью растений (Augusto et al., 2001). Присутствие микоризы, как правило, способствует интенсификации выветривания, но этот эффект зависит от условий эксперимента, состава минерального субстрата, видовой специфики грибов и растений (Dontsova et al., 2020).

Скорости выветривания минералов, полученные в лабораторных условиях, могут быть завышены на 1-3 порядка величин по сравнению с полевыми экспериментами (Bakker et al., 2004), что может быть связано с несоответствием условий лабораторного эксперимента с реальными условиями выветривания минералов в природе (Hinsinger et al., 1992). Наилучший способ оценить влияние растений на скорость выветривания минералов в ризосфере – *in situ* (полевые) эксперименты (Calvaruso et al., 2009). Различия в оценке скорости растворения минералов также могут возникать вследствие неопределенностей при оценке активной поверхности минеральных частиц (Соколова, 2013).

В эксперименте Augusto et al., 2001 скорость растворения тест-минералов в ризосфере разных пород деревьев составляла от 6×10^{-8} до

$2,4 \times 10^{-6}$ моль/м²/год, что на несколько порядков меньше, чем в лабораторных опытах многих авторов. Замедление растворения объясняется авторами образованием алюмосиликатных пленок на поверхности минералов, истощением наименее устойчивых по отношению к растворению позиций и ограниченным поступлением влаги к тест-минералам.

1.2.5 Специфика свойств ризосферы разных видов деревьев (на примере подзолистых почв ЦЛГПБЗ)

Вследствие большого набора факторов, влияющих на изменение минеральной фазы почвы в ризосфере и практической невозможности их количественного учета ввиду отсутствия в настоящее время доступных, досконально разработанных и повсеместно применяемых аналитических методов, обладающих большим пространственным и временным разрешением, ниже будет приведен обзор работ, посвященных специфике минералогического состава илистой фракции ризосферы только изучаемого в данной работе объекта, а именно палево-подзолистых почв на территории Центрально-Лесного заповедника.

Состав глинистых минералов тонких фракций органоминерального горизонта АЕЛао палево-подзолистой почвы (в котором наблюдается наибольшее обилие корней, вследствие чего именно он представляет особый интерес в контексте изучения ризосферы) представлен, прежде всего, иллитами, слюдами с дефицитом калия, минералами группы каолинита и лабильными минералами, преимущественно в составе смешанослойных иллит-вермикулитовых структур (Соколова и др., 1990; Кирюшин и др., 2002; Алексеева и др., 2007). Также диагностируется присутствие почвенных хлоритов (Алексеева и др., 2007; Толпешта и др.,

2010). Минералогический состав мелкопылеватой фракции в целом аналогичен таковому в илистой фракции (Алексеева и др., 2007).

В работе Алексеева и др., 2007 отмечена возможность протекания процессов трансформации иллитов в лабильные минералы в горизонте АЕЛао вследствие активного поглощения калия корнями растений. Основная часть лабильных минералов в этом горизонте представлена вермикулитовыми слоями в составе смешанослойных иллит-вермикулитовых структур (Соколова и др., 1990; Толпешта и др., 2010).

Несколько исследований было посвящено специфике некоторых свойств и минералогического состава палево-подзолистой почвы ЦЛГПБЗ в ризосфере *Picea abies* и *Acer platanoides*. Установлено, что в ризосфере *Picea abies* численность бактерий в 1,5 раза, а длина грибного мицелия – в 2 раза больше по сравнению с вмещающей почвой. Ризосфера характеризуется большими величинами содержания $C_{орг}$, обменной кислотности, обменного калия и меньшими значениями рН водной и солевой суспензий. Увеличение содержания обменного калия авторы объясняют увеличением его подвижности в буферной системе иллиты-лабильные минералы в условиях более кислой среды и более активного функционирования биоты (Соколова и др., 2015).

Показано, что почва ризосферы *Picea abies* и *Acer platanoides* по сравнению с вмещающей почвой характеризуется достоверно большим содержанием слюд и иллитов в составе илистой фракции, что можно объяснить интенсификацией в ризосфере процессов физического дробления этих минералов, заключенных в составе более крупных фракций, и возможным усилением процесса иллитизации. В ризосфере *Acer platanoides* по сравнению с вмещающей почвой почвенные хлориты характеризуются большей степенью хлоритизации вследствие более благоприятных для этого процесса кислотно-основных условий. В почве ризосферы ели по сравнению с вмещающей почвой выявлена тенденция к

более глубокой трансформации слюд и иллитов в лабильные структуры за счет более кислой реакции среды, способствующей мобилизации Al (Соколова и др., 2019).

В ризосфере *Acer platanoides* по сравнению с вмещающей почвой содержится больше трудногидролизуемого калия, что объясняется накоплением в ризосфере тонкодисперсных и плохо окристаллизованных слюд и иллитов. Эта закономерность связана с интенсификацией процессов иллитизации и физического дробления слюдистых и иллитовых частиц из более крупных фракций в ризосфере (Данилин и др., 2019).

Толпешта с соавторами (Толпешта и др., 2018) проводили эксперимент по трансформации тест-биотита (фракция <1 мкм) в гор. AEL подзолистой почвы, помещенного в контейнеры различной проницаемости, с целью оценки вклада различных факторов в трансформацию биотита в современных почвенных условиях. Установлено, что после двухлетнего пребывания в гор. AEL подзолистой почвы биотит трансформируется в вермикулит, смешанослойный биотит-вермикулит и почвенный хлорит. Наиболее интенсивно вермикулитизация происходит при воздействии на биотит гиф грибов, и, в меньшей степени, тонких корней растений и компонентов почвенного раствора. Образование лабильных структур из биотита сопровождается уменьшением толщины кристаллитов слюды, нарушением гомогенности слоев, выносом межслоевого K, выносом и окислением октаэдрического Fe, увеличением суммы обменных катионов, появлением в обменной форме Al. Процесс хлоритизации однозначно диагностирован при воздействии на биотит корней растений и грибных гиф.

Толпешта с соавторами (Толпешта и др., 2019) проводили эксперимент по трансформации тест-биотита илистой фракции (<1 мкм) и фракции средней пыли (5–10 мкм) в процессе одно- и трехлетнего пребывания в горизонте AELoa подзолистой почвы. Установлено, что в

условиях современного почвообразования за один год проведения эксперимента в горизонте AELoa подзолистой почвы биотит в составе фракции средней пыли и в составе илистой фракции частично трансформируется в неупорядоченный биотит-вермикулит. В течение трехлетнего пребывания в почве значительная доля биотита трансформируется в неупорядоченный биотит-вермикулит, биотит-вермикулит-почвенный хлорит, образуются небольшие количества вермикулита и почвенного хлорита. Образование лабильных структур из биотита сопровождается понижением заряда слоя, выносом межслоевого К и потерей Mg и Fe из октаэдрической сетки. Наиболее глубокая трансформация слюды происходит во фракции средней пыли.

1.3 Термодинамическая устойчивость глинистых минералов в почве

Термодинамический подход к изучению устойчивости минералов позволяет прогнозировать процессы их растворения и трансформации при известном составе контактирующей с ними жидкой фазы в почвах, горных породах или инженерных сооружениях, таких как защитные барьеры (Rai & Lindsay, 1975; Karathanasis, 2002; Gailhanou et al., 2012; Blanc et al., 2013).

Почва является открытой, гетерогенной, неравновесной системой, непрерывно обменивающейся веществом и энергией с окружающей средой. Отдельные процессы взаимодействия почвенных компонентов могут быть описаны в рамках равновесной термодинамики («Регуляторная роль...», 2002; Karathanasis, 2002). В почвах реализуется динамическое равновесие, называемое стационарным состоянием, которое характеризуется постоянством состава системы при существующих непрерывных процессах обмена веществом и энергией с окружающей средой. Критерием стационарности считается минимум производства

энтропии. Для сложных нелинейных систем, к которым относятся почвы, характерно существование нескольких стационарных состояний с возможностью перехода между ними. В случае, если состав почвенной системы на определенном этапе эволюции достиг стационарного состояния, она может быть успешно описана равновесной моделью («Регуляторная роль...», 2002; Karathanasis, 2002).

Почвенный раствор является чувствительным и динамичным индикатором физико-химических процессов, протекающих в почве, в том числе – процессов выветривания почвенных минералов (Karathanasis, 2002). Элементный состав почвенного раствора может являться источником информации о параметрах процесса выветривания минералов при условии достижения стационарного состояния (Arocena, Glowa, 2000). Содержание в почвенном растворе элементов, входящих в состав труднорастворимых соединений (например, алюмосиликатов), определяется величиной произведения растворимости соответствующих соединений. Произведение растворимости является константой для каждого отдельного вещества; величину произведения растворимости сравнивают с реально наблюдаемым произведением активностей ионов в растворе (при условии тождественности активности воды и твердой фазы единице), называемым ионным произведением (ionic activity product, IAP). Для расчета активности элементов, переходящих в раствор из труднорастворимых фаз, необходимо иметь представление о распределении элемента между компонентами твердой и жидкой фаз, формах его соединений, а также располагать термодинамическими параметрами реакций, протекающих в почвенном растворе. Как правило, эта информация весьма ограничена и не всегда есть основания использовать справочные данные, а самостоятельное получение необходимых данных связано с трудоемкими и не всегда возможными процедурами (Трофимов, Караванова, 2009).

В процессе выветривания минералов в почве состав почвенного раствора изменяется. В итоге из исходных минеральных ассоциаций формируются новые, обладающие большей устойчивостью при новом составе почвенного раствора. Каждый этап эволюции почвенной системы характеризуется определенным составом контактирующих твердой и жидкой фаз (Karathanasis, 2002).

Существует два подхода для построения термодинамических моделей почвенных систем: 1) статический, который рассматривает систему как равновесную, при этом потоки вещества и энергии равны нулю; 2) динамический, который использует кинетические модели стационарного состояния, в которых потоки вещества и энергии отличны от нуля, но являются постоянными (Karathanasis, 2002). Выбор того или иного подхода может определяться скоростью потока раствора через объём почвы и временем его удержания почвой. Почвенные системы, характеризующиеся малой проницаемостью, затруднённым дренажом, большим содержанием ила и глинистых минералов с лабильной кристаллической структурой лучше всего описываются статической моделью, поскольку вследствие достаточно большого времени контакта с жидкой фазой они могут достигать стационарного состояния (Jackson et al., 1948, цит. по: Kittrick, 1969; Kittrick, 1971; Karathanasis, 2002). Достижение стационарного состояния является продолжительным процессом: в лабораторных экспериментах с мономинеральными образцами оно достигается за несколько лет (Kittrick, 1984; Blanc et al., 2013; Gaboreau et al., 2019). Известно, что кислая реакция среды ускоряет достижение равновесного состояния (Blanc et al., 2013); этот факт позволяет предположить, что применение статического подхода к кислым суглинистым почвам может быть оправданным.

Цель термодинамического подхода к описанию устойчивости минералов в почве заключается в определении наиболее устойчивых

минералов, контролирующих концентрации определенных веществ в почвенном растворе в стационарном состоянии. Базовым термодинамическим принципом, позволяющим прогнозировать состав минералов почвенной системы при стационарном состоянии и при известном составе почвенного раствора, является правило фаз Гиббса. Согласно этому правилу, число степеней свободы (F), которое необходимо для описания или прогнозирования состава термодинамической системы при постоянных температуре и давлении, вычисляется по формуле (Karathanasis, 2002):

$$F = C - P - N \quad (2.1)$$

где F – число степеней свободы (число переменных, необходимых для термодинамического описания системы), C – минимальное число компонентов во всех фазах системы, P – число макроскопических гомогенных фаз, N – число независимых химических реакций, описывающих систему (Karathanasis, 2002). Это правило ограничивает максимальное число фаз из их общего числа, которое может *одновременно* находиться в состоянии равновесия при взаимодействии с жидкой фазой при заданных условиях и постоянных температуре и давлении (Blanc et al., 2013; Gaboreau et al., 2019).

Константы равновесия всех возможных реакций, протекающих в системе, и стандартная свободная энергия Гиббса образования реагирующих компонентов и их продуктов являются основными термодинамическими параметрами, необходимыми для моделирования почвенной системы. Для почвенных минералов объём справочных термодинамических данных весьма ограничен, т.к. почвенные минералы характеризуются непостоянством состава, разной степенью окристаллизованности и дисперсности, наличием дефектов

кристаллической решетки (Kittrick, 1971; May et al., 1986; Blanc et al., 2013). По этим причинам термодинамические данные, полученные для образцов одного минерального вида, но разного происхождения, могут значительно различаться. Показано, что палыгорскит в составе илистой фракции почвы Calcicic Haplustalf значительно устойчивее палыгорскита осадочных пород, что свидетельствует в пользу накопления в почвенных условиях наиболее устойчивых минералов (Bakhshandeh et al., 2011). Существуют и противоположные результаты: показано, что новообразованный в почве каолинит является менее стабильным по сравнению с референсным минералом (Karathanasis, Hajek, 1983; Karathanasis et al., 1983). С наибольшей уверенностью можно использовать термодинамические данные для минералов со сравнительно постоянным составом, таких как кварц, гематит, гипс, каолинит. Расчеты осложняются присутствием в растворе обменных катионов, не являющихся структурными, а также чрезвычайно малой концентрацией в жидкой фазе некоторых структурных катионов (Karathanasis, 2002).

Первым этапом построения равновесной термодинамической модели является идентификация и определение состава компонентов твердой фазы почвы. Характеристика минеральных фаз, присутствующих в почвенной системе, включает в себя определение качественного состава и количественного содержания минералов, определение химической формулы каждого идентифицированного минерала. Количественная диагностика глинистых минералов в илистой фракции почвы возможна с применением методов рентгеновской дифракции и термогравиметрии. Для определения валового состава илистой фракции используют сплавление с LiBO_2 (или другими плавнями) с последующим определением состава полученного раствора методами ИСП-ОЭС, ИСП-МС, а также РФА и сканирующую электронную микроскопию. Составление формул минералов, входящих в состав анализируемого образца, начинают с

минералов, характеризующихся постоянным составом, формулы оставшихся составляют, ориентируясь на данные количественного анализа минералов, справочные данные и результаты валового анализа (Karathanasis, 1988; Karathanasis, 2002).

Определение состава почвенного раствора также является необходимым элементом термодинамического моделирования почвы, но, как известно, состав почвенного раствора может значительно изменяться в процессе экстракции; также известно, что он подвержен временной динамике (см. разделы 1.1.1, 1.1.2). Эти факты следует учитывать при построении термодинамических моделей и оценке их способности отражать реальные свойства почвенной системы. Аналитические методы изучения состава почвенных растворов хорошо разработаны и включают в себя широкий спектр методов от классических (титриметрических, гравиметрических) до спектроскопии с ИСП, молекулярной спектроскопии, ионной хроматографии, капиллярного электрофореза. Перед анализом жидкую фазу фильтруют через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45-0,20 мкм для удаления твердофазных частиц и полимеров (Karathanasis, 2002).

Для термодинамического моделирования необходим пересчет концентраций компонентов системы в их активности. Наиболее часто для расчета активностей компонентов растворов с ионной силой не более 0,01 М используется уравнение Дебая-Хюккеля (Karathanasis, 2002; Kontogeorgis et al., 2018):

$$-\log f = Az^2\sqrt{I} \quad (2.2)$$

где f – коэффициент активности, A – эмпирический коэффициент, примерно равный 0,5 для воды при 25°C, z – заряд иона, I – ионная сила.

Для растворов с ионной силой 0,01-0,1 М используется модифицированное уравнение Дебая-Хюккеля, которое учитывает размеры ионов (Ritsema, 1993; Karathanasis, 2002; Kontogeorgis et al., 2018):

$$-\log f = \frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (2.3)$$

где f – коэффициент активности, A , B – эмпирические коэффициенты, примерно равные 0,5 и 0,33 соответственно для водных растворов при 25°C, z – заряд иона, I – ионная сила, a – эмпирическая константа, учитывающая размеры ионов и приблизительно равная 0,3.

Для растворов с ионной силой 0,1-0,5 М используют иную модификацию уравнения Дебая-Хюккеля (также известную как уравнение Дэвиса), содержащую эмпирический поправочный параметр для учета экспериментально наблюдаемого увеличения величины коэффициентов активности при больших ионных силах (Ritsema, 1993; Karathanasis, 2002; Kontogeorgis et al., 2018):

$$-\log f = \frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} - CI \quad (2.4)$$

где f – коэффициент активности, A , B – эмпирические коэффициенты, примерно равные 0,5 и 0,33 соответственно для воды при 25°C, z – заряд иона, I – ионная сила, a – эмпирическая константа, учитывающая размеры ионов и приблизительно равная 0,3, C – эмпирический коэффициент, величину которого определяют экспериментально.

Активность воды и твердой фазы чаще всего принимаются равными 1. Однако, далеко не всегда этот подход является корректным. В почвах

аридных регионов активность воды может уменьшаться до 0,8-0,6. Активность твердой фазы может быть не равна 1 вследствие протекания реакций соосаждения (Karathanasis, 2002).

Применимость равновесной термодинамики для оценки устойчивости глинистых минералов являлась предметом специальных исследований. На основании экспериментальных данных показано, что глинистые минералы (сметиты, иллиты, хлориты) при контакте с растворами известного состава при нормальных условиях достигают равновесного состояния и могут считаться истинными термодинамическими фазами (Aja, Rosenberg, 1992; Aja, 2019). Дискуссионным является вопрос о представлении смешанослойных минералов в виде одной фазы (твердого раствора) или нескольких самостоятельных. Показано, что смешанослойные минералы (например, иллит-сметиты) можно рассматривать не как твердый раствор, а как совокупность двух фаз (Garrels, 1984). Аналогичная проблема рассматривается в работе Kittrick (Kittrick, 1984), в которой рассматриваются три альтернативных подхода к фазовому составу иллитов: иллиты как однофазная однокомпонентная, однофазная многокомпонентная или многофазная система. В равновесных экспериментах с иллитами Beavers Bend (Oklahoma Geological Survey), Fithian (Ward's Natural Science Establishment, Rochester, New York) и Goose Lake (Illinois Clay Products Company, Joliet, Illinois) полученные результаты лучше всего описывались при допущении, что иллиты являются многофазной системой. Авторы указывают, что в большинстве подобных экспериментов иллиты считают однофазной, однокомпонентной системой.

Существует несколько подходов к оценке равновесия в системе твердая фаза – почвенный раствор, наиболее часто используют расчет индексов насыщенности и построение диаграмм устойчивости. Базовый принцип оценки устойчивости минералов основан на следующем факте:

минералы кристаллизуются в растворах, насыщенных по отношению к компонентам кристаллической решетки и, наоборот, растворяются в ненасыщенных. Кроме того, наиболее стабильный (наименее растворимый) минерал контролирует активность компонентов жидкой фазы, входящих в состав кристаллической решетки (Kittrick, 1971; Гаррелс, Крайст, 1986; Karathanasis, 2002). Другими словами, пока твердая фаза, включающая в себя рассматриваемый химический элемент, присутствует в системе или может образовываться в результате взаимодействия растворимых веществ с почвой, активность данного элемента в растворе будет определяться растворимостью этой твердой фазы (Karathanasis, 2002). Минерал находится в равновесии с раствором, если контролирует активность хотя бы 1 иона в растворе (Kittrick, 1971).

При определенном ионном составе почвенного раствора и постоянных давлении и температуре выражение для стандартной свободной энергии Гиббса реакции растворения минерала может быть записано так (Karathanasis, 2002):

$$\Delta G_r = -RT \ln(Q/K) \quad (2.5)$$

где Q – квотант реакции (ионное произведение), K – константа равновесия.

Отношение Q/K является индикатором равновесного состояния – индексом насыщенности. Если величина этого отношения >1 , то раствор перенасыщен по отношению к рассматриваемому минералу и минерал является стабильным, и наоборот. Следует учитывать, что в величину индекса насыщенности могут вносить погрешности следующие факторы: неправильное определение состава фаз, неправильный расчет активности ионов раствора, неопределенность при оценке величины константы равновесия, неверный выбор контролирующей состав раствора твердой

фазы и др. Из-за вышеуказанных неопределенностей для большинства практических целей величины индексов насыщенности в диапазоне от 0,1 до 1,0 считают достаточными для вывода об устойчивости минерала в рассматриваемых условиях (Karathanasis, 2002).

Диаграммы устойчивости могут служить для сравнения устойчивости минералов при заданном наборе условий окружающей среды, и в их основе также лежит уравнение (2.5), поэтому они являются альтернативным подходом к визуализации результата. Для построения диаграммы устойчивости важно правильно выбрать контролирующие состав почвенного раствора твердые фазы и располагать величинами ΔG_r . При применении данного подхода к почвам часто используют диаграммы, в которых в качестве переменных используют активности Al и Si как основных структурных компонентов почвенных минералов и pH как фактор, контролирующий выветривание минералов. Линии на диаграммах устойчивости соответствуют равновесию между жидкой фазой и минералом, область под линией соответствует области ненасыщенности, область над линией – области перенасыщенности жидкой фазы по отношению к минералу.

Для расчета индекса насыщенности или построения диаграмм устойчивости необходима величина константы равновесия реакции растворения минерала, которая может быть рассчитана из квотанта и энергии Гиббса реакции из уравнения (2.5). Квотант реакции рассчитывается из экспериментальных данных, величина стандартной свободной энергии Гиббса определяется для каждого вида минерала в равновесных (между минералом и жидкой фазой) экспериментах (solution experiments) (Kittrick, 1966; Kittrick, 1984; May et al., 1986; Aja et al., 1990), калориметрических экспериментах (Kittrick, 1971) или с помощью расчетных методов (Tardy and Fritz, 1981; Nriagu, 1975; Rai, 1975; Mattigod, Sposito, 1978; Tardy, Duplay, 1992; Varudachari et al., 1994; Vieillard, 2000;

Li et al., 2020). Равновесные эксперименты критикуются в работе Essene и Peacor, в которой авторы выражают сомнение, что глинистые минералы можно рассматривать как истинные термодинамические фазы вследствие их композиционной неоднородности (Essene, Peacor, 1995). Авторы считают, что наиболее корректным подходом к изучению устойчивости минералов является применение кинетических моделей. Интерпретация результатов равновесных экспериментов может быть чрезвычайно затруднена вследствие недостижимости истинного равновесия при нормальных условиях в разумные для эксперимента сроки, а также побочных процессов на границе раздела фаз, контролирующей активность ионных компонентов раствора. Однако, показано, что результаты равновесных экспериментов и вычисленные на их основе величины ΔG_r согласуются с результатами калориметрических измерений (Kittrick, 1971; Gaboreau et al., 2019), а сокращение времени достижения стационарного состояния возможно при регулировании условий эксперимента: температуры, ионной силы, перемешивания (Gaboreau et al., 2019).

В подавляющем большинстве случаев равновесные эксперименты проводятся с образцами чистых минералов, не подвергавшихся внутрипочвенному выветриванию, вследствие чего использование этих данных, как уже указывалось выше, может быть не вполне корректным при термодинамическом моделировании почвенных систем. Известен подход, в рамках которого для оценки устойчивости минерала используется не одна величина ΔG_r , а диапазон минимального и максимального известных значений (Kittrick, 1969).

При известном химическом составе минералов, входящих в состав изучаемой системы (в т.ч. почвы ризосферы), расчетные методы определения свободной энергии Гиббса реакции образования минерала представляются наиболее удобными и перспективными. В настоящее

время существует программное обеспечение, использование которого позволяет автоматизировать расчёт (Blanc et al., 2021).

Термодинамический подход имеет определенные ограничения. Химический состав минералов в почве не всегда возможно определить с достаточной точностью, а справочные данные для мономинеральных образцов известного состава не всегда можно использовать для почвенных минералов (Kittrick, 1971; May et al., 1986; Karathanasis, 2002; Blanc et al., 2013). Устойчивость минералов зависит не только от химического состава, но и от кинетических факторов. Тонкодисперсный минерал, термодинамически являющийся наиболее стабильным, кинетически может быть малостабильным (Karathanasis, 2002). В рамках термодинамического подхода невозможно описать механизм растворения минерала при его контакте с жидкой фазой. Следует учитывать, что даже при отрицательных величинах ΔG_r скорость трансформации (например, галлуазита в каолинит) определяется энергией активации и другими кинетическими параметрами, что осложняет применимость прогнозных термодинамических моделей (Huang, 1974). Другая проблема заключается в том, что растворение минералов в почве – неравновесный и необратимый процесс, поэтому описывать его в рамках равновесной термодинамики некорректно. С другой стороны, термодинамический подход позволяет выявить возможные и запрещенные минеральные ассоциации в почве при известном составе почвенного раствора (Kittrick, 1969), изучать трансформационные ряды без необходимости проведения долгосрочных кинетических экспериментов (например, монтмориллонит-бейделлит-каолинит) (Karathanasis, Hajek, 1983) и предсказывать изменение минерального состава почвенной системы (Kittrick, 1971). Термодинамический подход также предоставляет необходимые сведения для планирования кинетических экспериментов (Kittrick, 1971).

Термодинамический подход к описанию устойчивости минералов в ризосфере встречается в единичных работах. Arocena и Glowa (Arocena, Glowa, 2000) сравнивали состав почвенного раствора, выделенного из эктомикоризосферы *Abies lasiocarpa* и вмещающего горизонта Ae почвы Brunisolic Gray Luvisol в целях изучения влияния эктомикоризных грибов на обеспеченность растений калием, кальцием и магнием. Образцы эктомикоризосферы собирались с наиболее тонких корней пихты путём встряхивания и разделялись на 2 типа: ECS-A, в которых доминирующим видом являлись грибы рода *Piloderma*, и ECS-B, представленные *Mycelium radices atrovirens* и cottony yellow-brown. В данном исследовании авторы определили эктомикоризосферу как слой почвы, непосредственно прилегающий к корням растения на расстоянии не более 3 мм. Шесть смешанных образцов ECS-A, ECS-B и вмещающей почвы насыщались до наименьшей влагоёмкости (НВ) при комнатной температуре в течение 3 недель. Для экстрагирования почвенного раствора насыщенные влагой образцы центрифугировали 20 мин при 15000 об/мин и температуре 4°C, центрифугат фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и хранили при температуре 4°C. Содержание катионов в почвенном растворе определяли методом ИСП-ОЭС. В качестве меры термодинамической устойчивости минералов авторы использовали индекс насыщенности. При величине индекса насыщенности (saturation index) $SI < 0$ делали вывод о подверженности минерала растворению или выветриванию, при $SI > 0$ считали, что минерал при данном составе почвенного раствора стабилен. Для каждого идентифицированного минерала в составе илистой и песчаной фракций SI были рассчитаны в программах MINTEQA2 (все, кроме хлорита) и SOLMINEQPC (только хлорит). Расчёт коэффициентов активности проводился по уравнению Дэвиса, при расчётах были заданы условия 25°C и 1 атм. Для хлорита, мусковита и монтмориillonита значения SI составили < 0 как в

эктомикоризосфере, так и во вмещающей почве. Для каолинита значения SI составили >0 во вмещающей почве и в эктомикоризосфере типа ECS-B и <0 – в эктомикоризосфере типа ECS-A. Для гётита значения SI составили >0 во всех типах образцов. В целом значения SI уменьшались от вмещающей почвы к образцам типа ECS-B и ECS-A. Значения SI для альбита, анортита и К-полевых шпатов составили <0 для всех типов образцов.

В исследовании McGahan с соавторами (McGahan et al., 2014) использовались почвы, отобранные в штате Калифорния (США) и распределенные между 3 группами: нейтральные, кислые и кислые антропогенные, в каждой группе находились почвы, развитые на кислых, основных и аллювиальных породах. Антропогенные почвы были подкислены вне рамок эксперимента продолжительным внесением аммонийных удобрений. Почву ризосферы получали, выращивая в пробах изучаемой почвы томат (*Solanum lycopersicum*) и злак вульпию (*Vulpia myuros*), без внесения удобрений; полив производился деионизированной водой. В каждом варианте опыта выполняли три последовательных проращивания, каждый раз удаляя надземную часть растений и корни. После последнего цикла проращивания почвенный материал из каждого горшка, включая контрольные, сушили на воздухе и помещали в перфорированную нейлоновую удерживающую чашку с фильтровальной бумагой Whatman # 1 и прикладывали давление 33 или 10 кПа, в зависимости от гранулометрического состава и содержания воды, неплотно накрывали пластиком и оставляли на сутки. После этой процедуры выделяли почвенный раствор центрифугированием (120 мин., 9500 об/мин). pH центрифугата измеряли спустя 12-16 ч после центрифугирования для установления равновесия с углекислым газом воздуха. Концентрации Si, Al определяли методом ИСП-ОЭС. На основе анализа диаграмм устойчивости авторы пришли к следующему выводу:

состав жидкой фазы ризосферы томата находится дальше от равновесия с твердой фазой почвы по сравнению с жидкой фазы ризосферы овсяницы. Таким образом, подтвердилась гипотеза авторов о большем влиянии двудольных на химическое состояние почвы вследствие более интенсивного поглощения элементов питания. Авторы обращают внимание на ограниченность информативности диаграмм устойчивости и подчеркивают, что процессы выветривания минералов в ризосфере в большей степени определяются кинетическими, а не термодинамическими параметрами.

2. Объекты и методы

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являются образцы ризосферы ели обыкновенной (*Picea abies* L.), клена остролистного (*Acer platanoides* L.) и внеризосферной почвы, отобранные из органоминерального горизонта АЕLoa подзолистой почвы на территории Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника (ЦЛГПБЗ) (Нелидовский район, Тверская область).

В условиях ЦЛГПБЗ эти почвы развиваются при относительно хорошем дренаже, преимущественно под еловыми лесами. В напочвенном покрове преобладают зеленые мхи и разнотравье, представленное как бореальными, так и неморальными видами (Регуляторная роль..., 2002).

На фоне общего преобладания еловых древостоев на подзолистых почвах часто встречаются участки смешанного леса и парцеллы, в пределах которых господствует какая-либо лиственная порода деревьев, чаще других – береза (*Betula pendula* Roth.), осина (*Populus tremula* L.),

клен остролистный (*Acer platanoides* L.). Появление таких участков с преобладанием лиственных пород может быть следствием воздействия различных факторов. Широколиственные породы часто произрастают в местах с более близким залеганием карбонатной морены или на территориях, подвергшихся сильным ветровалам, что приводит к гибели елового древостоя и к улучшению освещенности.

На одном из участков с высокой долей (30-40%) в древесном ярусе клена остролистного (*Acer platanoides* L.) с возрастом деревьев от 15 до 30 лет была выбрана площадка размером около 50 м², в пределах которой из горизонта AELoa подзолистой почвы были отобраны образцы из ризосферы клена, ризосферы ели и из вмещающей почвы в пятикратной повторности массой 100-200 г.

Для изучения специфики химических свойств и минерального состава ризосферы клена и ели образцы отбирались в период 2016-2021 гг., но для изучения состава и свойств равновесной жидкой фазы, почвенного органического вещества и оценки термодинамической устойчивости глинистых минералов использовали образцы, отобранные в 2021 г.

Исследуемая почва соответствует следующему названию: палево-подзолистая легкосуглинистая почва на покровном суглинке, подстилаемом тяжелосуглинистой мореной (подтип палево-подзолистых почв в типе подзолистых почв по Классификации почв России 2004 года), Retisol (WRB 2014). Почвы развиты на двучленных отложениях: покровном суглинке, подстилаемом тяжелосуглинистой мореной на глубине 40-50 см.

Образцы из ризосферы отбирались следующим образом. Вначале из горизонта AELoa отбирался общий образец, и из него извлекали корни ели или клена. После встряхивания на корнях оставалось некоторое количество почвенного материала, который рассматривали как почву из

ризосферы. Осыпавшаяся при встряхивании почва рассматривалась как вмещающая.

Отбор образцов ризосферы и почвы внеризосферного пространства осуществляли только из горизонта AELoa, поскольку в нижележащем горизонте EL количество корней резко уменьшалось, а в вышележащих органогенных горизонтах (L, F, H), густо пронизанных корнями деревьев и травянистых растений, отделить почву ризосферы именно клена или ели было затруднительно.

2.2. Методы исследования

В ходе исследования характеристика химических свойств почвы была проведена с использованием общепринятых в химическом анализе почв методов (Воробьева, 1998; Пансю, Готеру, 2014):

- pH водной суспензии измерены потенциометрическим методом (pH-метр/иономер Mettler Toledo SevenGo pro™);
- общее содержание углерода и азота измерено методом сухого сжигания на автоматическом анализаторе vario MACRO Cube (Elementar);
- состав обменных оснований (Na, K, Ca, Mg) изучен методом атомно-абсорбционной в вытяжке $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ на спектрометре ContrAA 800 (AnalytikJena);
- содержание Fe, Al, Si в вытяжке Мера-Джексона определено методом ИСП-ОЭС (спектрометр Agilent 5110 ICP-OES).

Выделение илистой фракции почвы и минералов проводили методом седиментации (Айдинян, 1960) без предварительной химической обработки. Для каждой навески почвы цикл седиментации проводили

дважды. Суспензии коагулировали раствором 1М CaCl_2 и отмывали от избытка хлорид-иона диализом против дистиллированной воды.

Минеральный состав илистой фракции образцов определяли методом рентген-дифрактометрии на дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) в режиме $\text{CuK}\alpha$ -излучения, напряжение и сила тока в рентгеновской трубке составляли 30 кВ и 15 мА, детектор –D/teX. Расчет относительного содержания основных групп глинистых минералов проводили по модифицированному методу Корнблюма (Соколова и др., 2005). Анализ проводили для ориентированных препаратов илистых фракций в воздушно-сухом состоянии, насыщенных этиленгликолем и прокаленных при температурах 350°C и 550°C. Для оценки химического состава минеральных фаз рентгеновскую съемку проводили для неориентированных препаратов. Перед анализом образцы илистых фракций не подвергали химическим обработкам.

Содержание подвижных форм соединений калия измеряли в илистой (< 1 мкм), тонкопылевой (1-5 мкм) и остаточной (> 5 мкм) фракциях, выделенных вышеописанным методом седиментации, а также в неразделенной на фракции почве. Выделение разных форм соединений калия проводили вытяжками Масловой (1М NH_4OAc , только в неразделенной на фракции почве), Пчелкина (2М HCl) и Гедройца (10% HCl с кипячением).

Валовое содержание Al, Si, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti в илистых фракциях измеряли методом рентген-флуоресцентного анализа (спектрометр S2 Picofox, Bruker).

Равновесную жидкую фазу почвы получали после инкубации почвы в лабораторных стаканах при 10 °C и влажности 70% (масс.) в течение 72 ч при периодическом перемешивании. Оптимальная влажность почвы и срок инкубации были установлены в предварительном методическом эксперименте. Выделение жидкой фазы проводили методом

центрифугирования в пробирках с перфорированным дном, оснащенных коллектором жидкой фазы. Центрифугирование проводили при 16639g (центрифуга Eppendorf 5804, ротор FA-45-6-30) в течение 15 мин.

В полученной жидкой фазе измеряли pH потенциометрическим методом (pH-метр/иономер Mettler Toledo SevenGo pro™), удельную электропроводность, концентрацию Al, Si, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti (спектрометр Agilent 5110 ICP-OES) и Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (система капиллярного электрофореза Капель-105M), а также концентрацию углерода и азота методом термодинамического окисления (анализатор TOC-L CPH (Shimadzu)). Активность Al^{3+} , H_4SiO_4 , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} рассчитывали на основе полученных данных о составе жидкой фазы в программе Visual MINTEQ с применением модели NICA-Donnan.

Оценку термодинамической устойчивости минералов проводили путем расчета индекса насыщенности (см. Приложение 3). Для каждого минерала рассчитывали константу реакции K конгруэнтного растворения в кислой среде на основе оценки термодинамических характеристик минералов (см. Результаты). В выражение для K подставляли экспериментально полученные величины активностей ионов в растворе (Q). Индексом насыщенности называют результат вычитания $\log Q - \log K$. Отрицательные значения свидетельствуют о ненасыщенности раствора по отношению к минералу.

Оптические свойства растворенного органического вещества (POB) оценивали по свойствам водозэкстрагируемого органического вещества (ВЭОВ) оценивали методом спектрофлуориметрии (RF-6000, Shimadzu)). Параметры измерений: длины волн возбуждения 220-480 нм, шаг измерений 5 нм, ширина щели 5 нм; длины волн эмиссии 300-550 нм, шаг измерений 5 нм, ширина щели 5 нм, скорость развертки 2000 нм/мин. Обработка ЕЕМ была проведена с применением пакета StaRdom (Pucher et al. 2019) для языка программирования R. Обработка включала вычитание

спектра растворителя (деионизированная вода ASTM тип 1), коррекцию на внутренний фильтр по данным спектров поглощения, перевод в Рамановские единицы, вычитание Рамановского и Рэлеевского рассеяния, интерполяцию и расчет дескрипторов. Метод расщепления выборок (split-half analysis) и анализ остатков использовались для валидации модели. Спектры возбуждения и эмиссии полученных компонентов сопоставлялись с опубликованными в базе данных OpenFluor (openfluor.org).

Содержание водоекстрагируемого органического углерода и водоекстрагируемого азота в равновесной жидкой фазе измеряли на анализаторе Shimadzu TOC-L CSN (Япония). Прибор калибровали с помощью стандартных растворов гидрофталата калия (по углероду) и нитрата калия (по азоту).

Анализ методом ИК-спектроскопии в режиме диффузного отражения (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry, DRIFTS) проводили на приборе ФТ-801 с приставкой ПРИЗ (Симэкс, Россия) в диапазоне $550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Перед анализом образцы почвы дополнительно нагревали до 105°C в течение 15 мин с целью удаления адсорбированной влаги на анализаторе влажности BM-50-1 (BioBase, China). Все спектры снимали при разрешении 2 см^{-1} , каждый спектр образца получен путем усреднения 36 сканов. Влияние H_2O и CO_2 минимизировали путем вычитания опорного спектра из спектра образца и автоматической коррекции спектра в области $2240\text{--}2400$ и $663\text{--}674\text{ см}^{-1}$ в ПО ZaiR 3.5 (Симэкс, Россия). Для получения опорного спектра использовали металлическое опорное зеркало, для получения спектров образцов почву помещали в металлическую чашку диаметром 12 мм, поверхность выравнивали предметным стеклом. Образцы почвы не разбавляли бромидом калия. К полученным спектрам применяли сглаживание методом скользящего среднего (ширина окна – 15),

коррекцию мультипликативного рассеяния (multiplicative scatter correction), коррекцию базовой линии. Разметку пиков проводили по вторым производным спектров.

Термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария). Калибровка прибора проводилась по температуре и энтальпии плавления сертифицированных материалов – индия, цинка, алюминия и золота. Съемка образцов проводилась в атмосфере синтетического воздуха (состав: 80% N₂, 20% O₂) со скоростью потока газа 60 мл/мин в тиглях из оксида алюминия объемом 70 мкл, скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Перед анализом образцы выдерживались в течение нескольких суток в эксикаторе над насыщенным раствором нитрата кальция для поддержания постоянной относительной влажности, равной 55%. Масса навески варьировала в зависимости от содержания органического вещества и составляла примерно 50 мг для чистых минералов, 30 мг – для минералов, обработанных растворами гуминового вещества (ГВ) и 15 мг – для препарата гуминовой кислоты. Все измерения проводились в 2 повторностях. Обработку экспериментальных кривых проводили в ПО STARe Evaluation Software (v. 16.40). Для расчета площади пиков экзотермических эффектов использовали программу Fityk (v. 1.3.1), базовую линию проводили сплайн-функцией с крайними точками в областях 150-200°С и 550-800°С (Baretto et al., 2021). Выделение областей потери массы проводили визуально, сопоставляя кривые потери массы с пиками скорости потери массы по кривым ДТГ.

Для проведения сорбционных экспериментов использовались образцы монтмориллонита в составе бентонита (Саригюхское месторождение, Армения; подробное описание приведено в работе Чечетко и др., 2017), каолинита (Просяновское месторождение, Украина), мусковита («ФРАМИКА», ЗАО «ГЕОКОМ»), биотита (Толпешта и др.,

2018) В качестве сорбата использовался выделенный из бурого угля (далее в тексте – леонардита) препарат с коммерческим названием «POWHUMUS» (Humintech GmbH, Dusseldorf Hansaallee 201, D-89079) (ГК-Лео) и гуминовая кислота, выделенная из горизонта Н торфянисто-подзолисто-глееватой почвы ЦЛГПБЗ (описание профиля в Приложении) по методике IHSS (ГК-ТПГ). Для сорбционных экспериментов с разными ГВ использовали разные наборы минералов: для ГВ-Лео — каолинит, мусковит и монтмориллонит (в составе бентонита), а для ГВ-ТПГ — каолинит, мусковит и биотит.

Исходные монтмориллонит, каолинит, мусковит и биотит обрабатывали 10% HCl для удаления карбонатов кальция и магния, после чего из них выделяли илистую фракцию методом седиментации (осадитель – раствор CaCl_2 1 моль/л). Полученную илистую фракцию отмывали от избытка хлорид-иона методом диализа против дистиллированной воды, высушивали и растирали в агатовой ступке. К навескам подготовленных вышеописанным способом минералов приливали раствор ГВ с $\text{pH}=4,5$ (5 ммоль/л ацетатный буфер) в соотношении минерал:раствор = 1:1000 (0,1 г на 100 мл). Полученную суспензию взбалтывали на шейкере в течение 5 ч при 150 об/мин при комнатной температуре, pH суспензии контролировали в процессе перемешивания. Надосадочную жидкость отделяли от осадка центрифугированием при 489g (центрифуга ОС-6МЦ) в течение 15 минут. Полученный осадок количественно переносили в фарфоровые чаши и высушивали при умеренном нагревании (40 °C). Полученный материал удаляли с помощью лезвия со стенок фарфоровых чаш, растирали в агатовой ступке и повторяли вышеописанное дважды. К полученному после 3 циклов сорбции осадку приливали дистиллированную воду в соотношении 1:1000, после чего суспензию взбалтывали на шейкере в

течение 5 ч при 150 об/мин при комнатной температуре, повторно центрифугировали и высушивали в сушильном шкафу при 40 °С.

Определение молекулярной массы (ММ) ГВ проводили методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе нормального давления Biologic LP (Bio-Rad, США) с использованием колонки Econo-Column (1.0 × 50 см, Bio-Rad, США) и геля Sephadex G-75 (Sigma, США). При проведении ГПХ элюентом служил 0,025 М Трис-НСl буфер (рН 8,2) с добавлением 0,05 М NaCl и 0,1% додецилсульфата натрия. Скорость элюирования составляла 0,08 мл/мин. Калибровку проводили по растворам полистиролсульфоновых кислот (Sigma, США) с массами 6,8, 17 и 32 кДа. Объем пробы составлял 200 мкл.

Инкубационный эксперимент с минералами без и после обработки раствором ГВ проводили в течение 150 суток при температуре 25 °С и периодическом перемешивании в термостате. К навескам минерала приливали стерильный модельный почвенный раствор (соотношение 1 г на 100 мл) на основе бидистиллированной воды (рН = 3,5, подкисление соляной кислотой квалификации х.ч., с добавлением NaN₃ до концентрации 0,05% масс.) в герметично закрытых полипропиленовых пробирках. По истечении заданного времени инкубации суспензии центрифугировали при 16639g (центрифуга Eppendorf 5804, ротор FA-45-6-30) в течение 15 мин и фильтровали через мембранный фильтр из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0,45 мкм. Анализ состава жидкой фазы проводили методом ИСП-ОЭС (спектрометр Agilent 5110 ICP-OES).

Статистическую обработку и визуализацию данных проводили на языке R. Для корреляционного анализа использовали тест Спирмена. Сравнение средних проводили тестом Вилкоксона. Уровень значимости во всех статистических анализах принимали за 5 %; далее в тексте все упомянутые различия средних и коэффициенты корреляции являются значимыми, если не указано иное.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Свойства органического вещества жидкой фазы почвы

Содержание водоекстрагируемого углерода в ризосфере значительно больше по сравнению с вмещающей почвой (рис. 4), что связано с влиянием жизнедеятельности растений: поступлением экссудатов, краевых клеток корня и других ризодепозитов (Соколова, 2015, Xue et al., 2017, Chen et al., 2022, Aslam et al., 2022). Вид растения также значительно влияет на рассматриваемые показатели: в почве под елью они значительно выше по сравнению с почвой под кленом (рис. 1), что может быть связано с более активным поступлением в ризосферу ели экссудатов растения, эктомикоризных грибов и др.

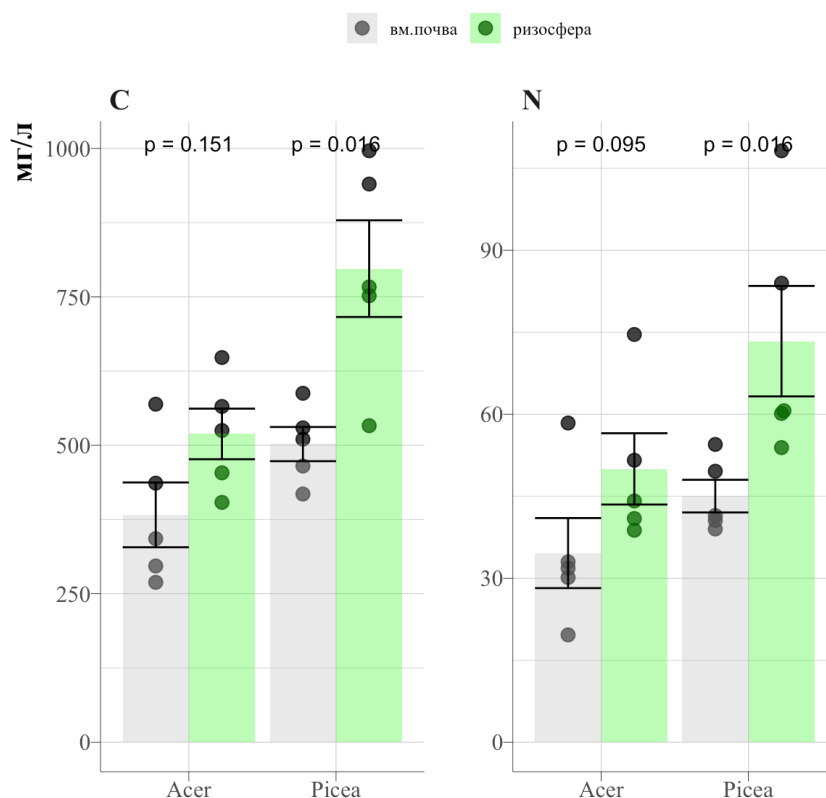


Рисунок 1. Концентрация водоекстрагируемого углерода и азота в водных вытяжках подзолистей почвы и ризосферы.

Свойства РОВ исследовали методом спектрофлуориметрии. Ограничения этого метода связаны с невозможностью охарактеризовать органическое вещество жидкой фазы, не способное к флуоресценции — углеводы, алифатические кислоты и др. Учитывая небольшое содержание нефлуоресцирующих соединений в почвенном растворе (см. обзор литературы), можно предполагать, что флуоресцирующее РОВ за счет относительно высокого содержания и устойчивости к микробной деструкции будет оказывать наибольшее влияние на активность катионов металлов вследствие образования металл-органических комплексов.

В составе жидкой фазы подзолистой почвы было идентифицировано 4 типа флуорофоров (далее — компоненты С1-С4) (табл. 1, рис. 2). Компонент С1 (320/425 нм, здесь и далее указаны длины волн возбуждения/испускания) в литературе описывается как протогуминовое вещество, характеризующееся относительно малой молекулярной массой и начальной степенью гумификации, а также продукт трансформации микробной некромассы. Компонент С2 (290/500 нм) описывается как гуминовое вещество большой молекулярной массы высокой степени гумификации. Компонент С3 (270, 365/450 нм) описывается как гуминовое вещество, промежуточное по свойствам между компонентами С1 и С2. Компонент С4 (270/305 нм) описывается как продукт трансформации белков.

Таблица 1. Описание видов флуорофоров и их соотнесение с описанными в литературе (по данным базы OpenFluor, уровень схожести (similarity score) составляет 95 % и больше).

Компонент	Длина волны возбуждения, нм	Длина волны испускания, нм	Описание	Ссылки
C1	320	425	Протогуминовое вещество, продукты трансформации микробной некротомассы	Chen et al., 2018 Gao et al., 2016 Murphy et al., 2006 Sharma et al., 2017 Yamashita et al., 2010
C2	290	500	ГВ высокой молекулярной массы (гуминовые кислоты)	Cory, McKnight, 2005 Lambert et al., 2016 Wunsch et al., 2017
C3	270, 365	450	ГВ средней молекулярной массы (фульвокислоты)	Gao et al., 2016 Murphy et al., 2008 Yamashita et al., 2010
C4	270	305	Белки и продукты неполной трансформации белков, содержащих тирозин	Gonçalves-Araujo et al., 2015 Stedmon, 2005 Wang et al., 2019 Yamashita et al., 2010

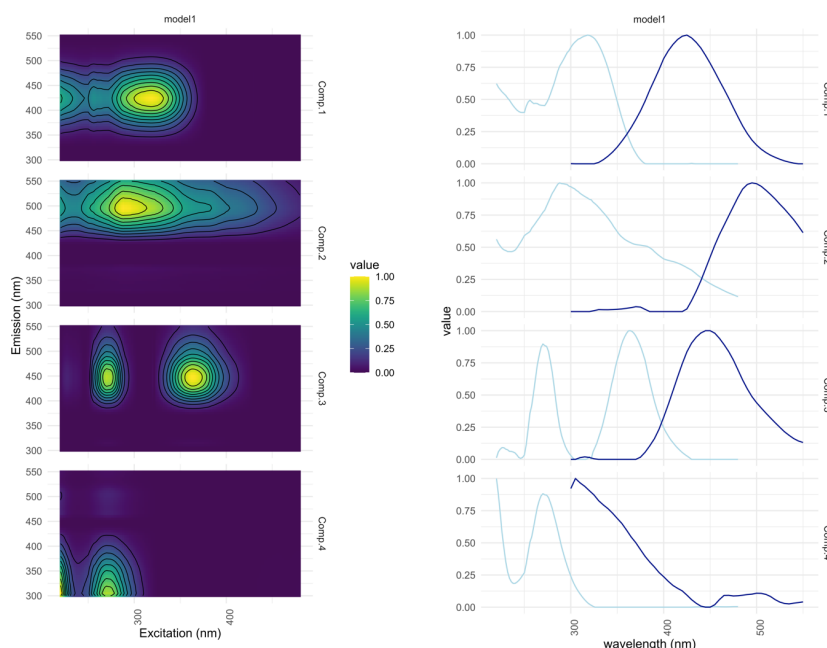


Рисунок 2. Идентифицированные методом PARAFAC типы флуорофоров в составе жидкой фазы почвы (слева — матрицы возбуждения-эмиссии, справа — соответствующие спектры возбуждения (бледно-синий) и испускания (темно-синий)).

Вклады в общую флуоресценцию компонентов C2 и C3, соответствующих высокомолекулярным соединениям относительно высокой степени гумификации, значимо не различаются во всех вариантах опыта (рис. 3) и далее обсуждаться не будут.

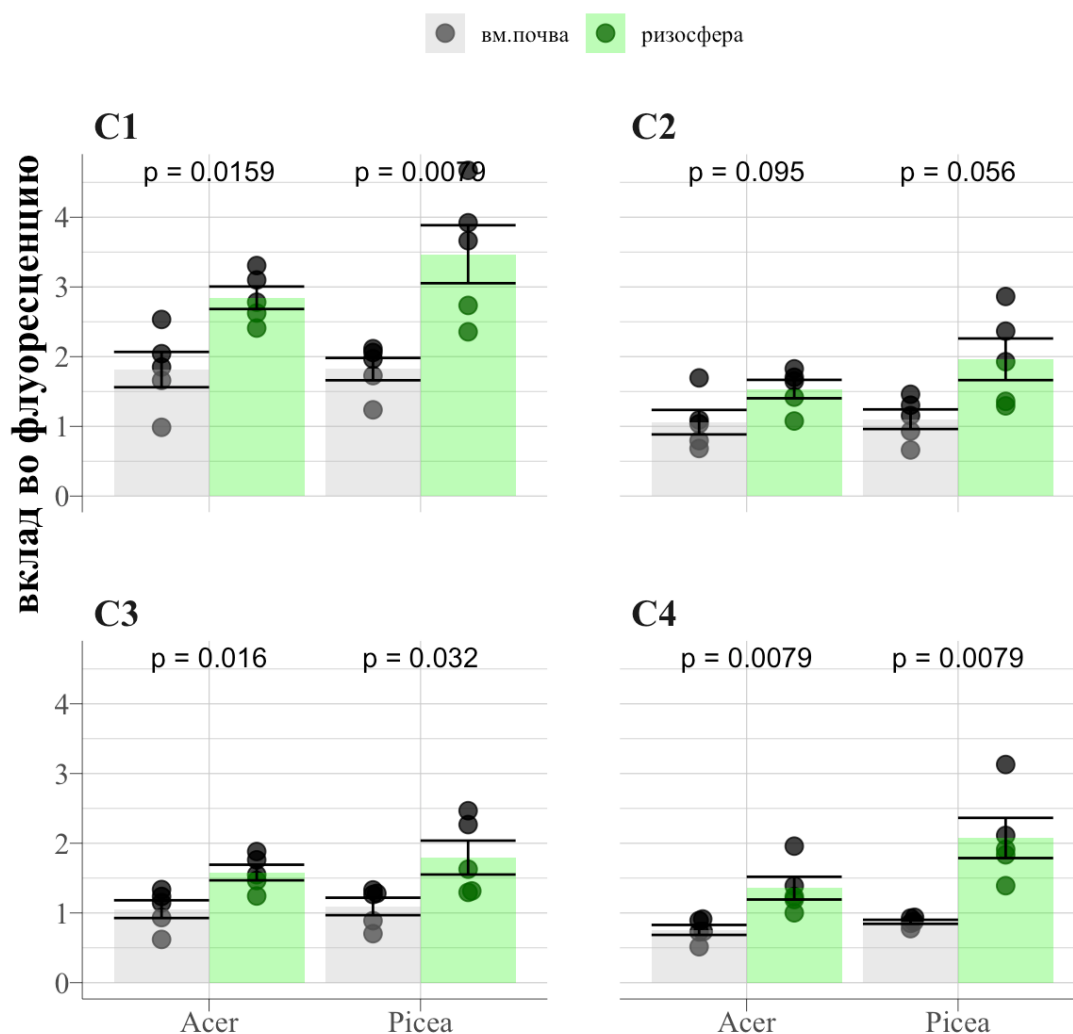


Рисунок 3. Вклады во флуоресценцию РОВ компонентов C1-C4 в составе РОВ подзолистей почвы.

Вклад компонента C1 значимо больше в почве под кленом по сравнению с почвой под елью, а также значимо больше в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой (рис. 3). Его присутствие может служить

индикатором процесса гумификации микробной некромассы. Увеличение вклада С1 в ризосфере клена и ели связано с большей микробной биомассой в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой, а также с большей её активностью (см. обзор литературы). Различия между почвой под кленом и почвой под елью могут быть связаны как со спецификой состава растительного опада, так и с кислотно-основными свойствами почвы: клен произрастает на участках с меньшей кислотностью почвы в местах выхода карбонатной морены

Вклад компонента С4 также значительно увеличивается в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой, но, в отличие от компонента С1, вклад этого компонента значимо больше в почве под елью по сравнению с почвой под кленом (рис. 3). Компонент С4 связан с присутствием белков и продуктов их трансформации в составе почвенного раствора, активно поступающих в ризосферу в составе микробной и растительной некромассы, а также экзоферментов и др. Отличия между кленом и елью могут быть связаны с меньшей активностью микроорганизмов в почве под елью вследствие большей кислотности. Поэтому белки в почве под елью в составе некромассы утилизируются медленнее по сравнению с почвой под кленом, что приводит к их относительному накоплению. Кроме того, в почве под елью и ризосфере ели биомасса эктомикоризных грибов может быть больше, чем в ризосфере клена (см. обзор литературы), что также может способствовать увеличению концентрации белков вследствие активного выделения экзоферментов.

3.2. Катионный состав жидкой фазы почвы

рН равновесной жидкой фазы почвы под кленом значимо больше по сравнению с почвой под елью (рис. 4), что может объясняться совокупным влиянием нескольких факторов. Кленовые парцеллы на участке

пробоотбора приурочены к выходам карбонатной морены, вследствие чего почва под кленом характеризуется большими величинами рН. Другими факторами является выделение более сильных органических кислот эктомикоризными грибами в ризосфере ели, в то время как клен не формирует эктомикоризу, а также спецификой состава опада. Из литературных данных известно, что в опаде ели содержится меньше Са, Mg и К, чем в опаде широколиственных древесных пород (Родин, Базилевич, 1965). Последняя закономерность частично связана с тем, что у многих широколиственных видов, включая клен, более глубокая корневая система, чем у ели, и поэтому деревья способны извлекать основания – элементы питания (Са, Mg, К) с большей глубины, чем корни ели, и возвращать их на поверхность и в верхние горизонты. Однако, величина этих различий мала и составляет 0,2-0,3 ед. рН.

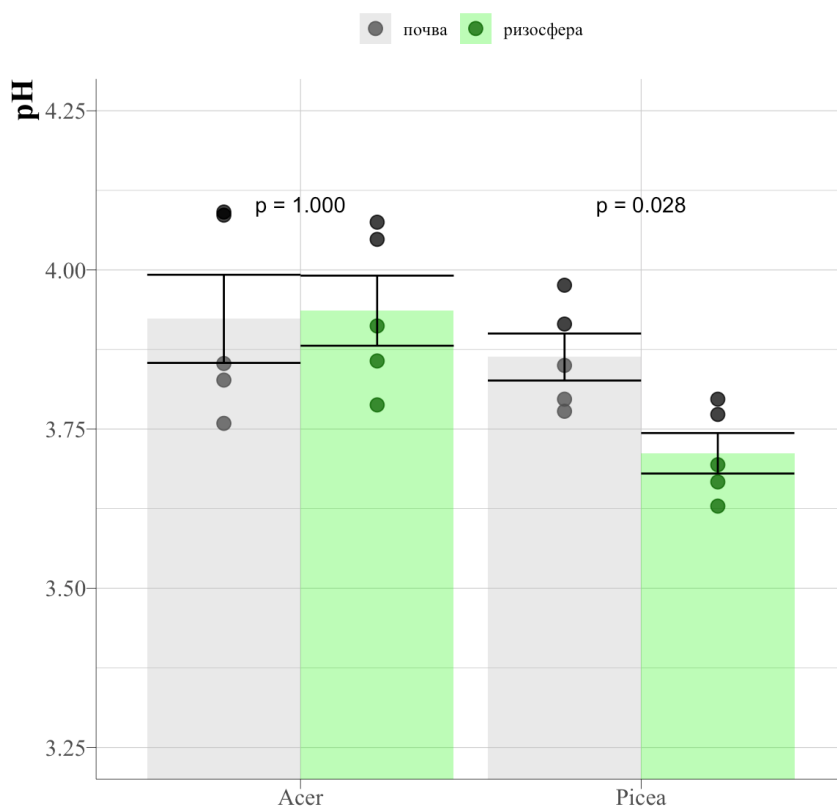


Рисунок 4. рН равновесной жидкой фазы в ризосфере клена и ели и вмещающей почвы.

В ризосфере ели в отличие от ризосферы клена pH значительно уменьшается по сравнению с вмещающей почвой, что связано с выделением низкомолекулярных кислот растением и микроорганизмами, накоплением соединений алюминия как продуктов выветривания алюмосиликатов, особенностями минерального питания (см. обзор литературы).

Среди изученных неорганических компонентов в составе жидкой фазы подзолистой почвы преобладают H_4SiO_4 , Na^+ и K^+ , в то время как активность остальных катионов меньше на 1-3 порядка (табл. 2). Основным источником этих катионов в почвенном растворе является, скорее всего, активное растворение щелочных полевых шпатов в составе почвообразующей породы, неустойчивых в зоне гипергенеза.

Таблица 2. Активности катионов металлов, H_4SiO_4 (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 H_4SiO_4 не зависит ни от вида растения, ни от локуса почвы, но выявлена тенденция к её увеличению в почве под елью по сравнению с почвой под кленом (табл. 2). Отсутствие значимых различий в активности H_4SiO_4 может быть связано с влиянием нескольких факторов. Активность H_4SiO_4 в почвенном растворе может контролироваться в большей степени растворением силикатов, таких как оливины, некоторые

гранаты, а также щелочные полевые шпаты (альбит, ортоклаз). К другим факторам можно отнести осаждение кремния на аморфных (гидр)оксидах железа и марганца и природное варьирование содержания кремния в опаде клена и ели, а также его поглощения разными видами растений (Wyttenbach et al., 1991; Sommer et al., 2006; Cornelis et al., 2009; Cornelis et al., 2011).

Активность Na^+ также не зависит от вида растения и локуса почвы при тенденции к накоплению в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой (табл. 2). Активность натрия в почвенном растворе может являться косвенным показателем интенсивности внутрипочвенного выветривания щелочных полевых шпатов, поскольку он не образует нерастворимых солей или устойчивых координационных соединений с органическим веществом почвенного раствора.

Активность Al^{3+} зависит и от локуса почвы (в ризосфере меньше по сравнению с вмещающей почвой), и от вида растения (в почве под елью больше по сравнению с почвой под кленом) (табл. 2). Первая закономерность соответствует известному факту более активного растворения минералов в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой (Arocena, Glowa, 2000; Bakker et al., 2004; Calvaruso et al., 2009) под действием анионов-комплексообразователей и может быть объяснена образованием комплексов алюминия с органическими соединениями в составе почвенного раствора. Вторая закономерность может быть связана с более активным растворением алюмосиликатов в почве под елью по сравнению с почвой под кленом, что связано с, предположительно, присутствием более агрессивных кислот в составе РОВ почвы под елью, а также большей актуальной кислотностью (Augusto et al., 2001; Strobel, 2001; van Hees et al., 2004; Соколова, 2020).

Активность Al^{3+} в почве под елью отрицательно коррелирует с вкладами всех 4 типов флуорофоров (рис. 5), при этом аналогичная

корреляция с общей концентрацией алюминия в жидкой фазе отсутствует. Это подтверждает гипотезу об уменьшении активности Al^{3+} именно за счет связывания в металл-органические комплексы с ГВ. Для почвы под кленом эта корреляция незначима для всех 4 видов флуорофоров и присутствует на уровне тенденции. Возможно, сродство к алюминию органического вещества почвенного раствора под елью больше по сравнению с почвой под кленом.

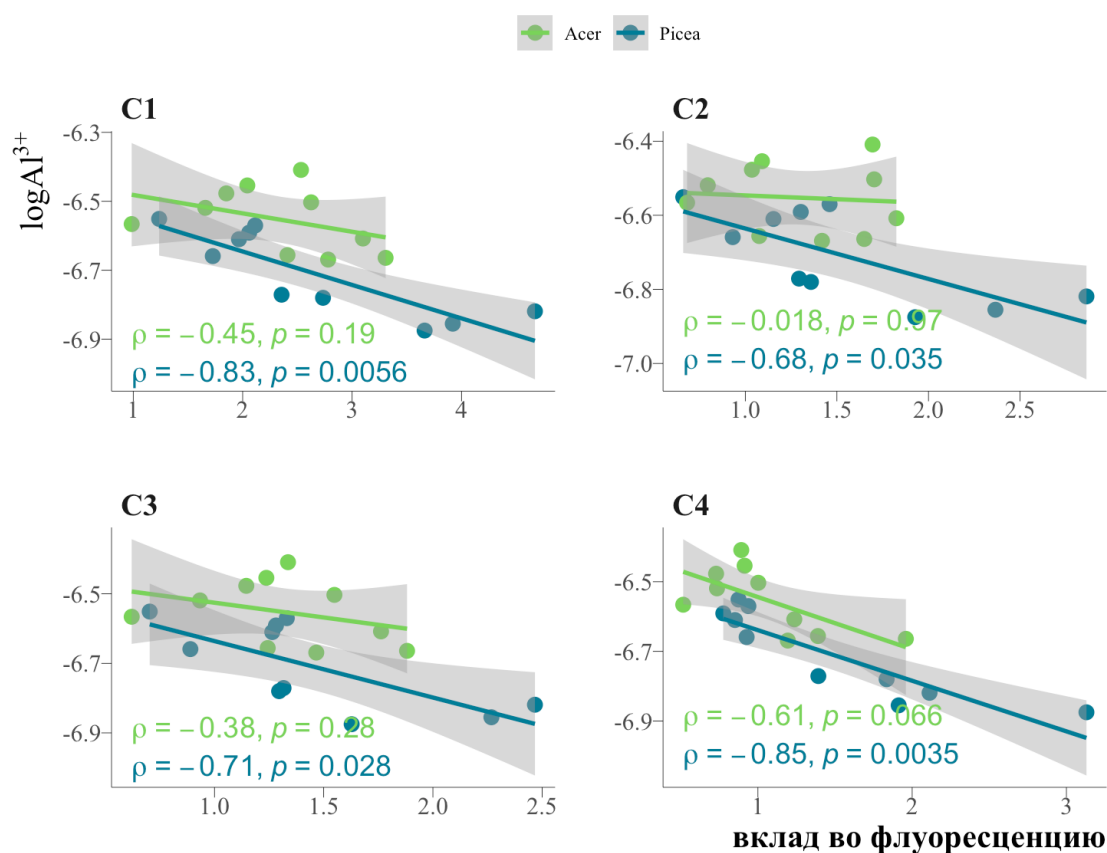


Рисунок 5. Зависимость активности Al^{3+} (логарифмическая шкала) от относительного содержания флуоресцирующих компонентов C1-C4.

Активность Fe^{2+} меньше в ризосфере клена, но больше в ризосфере ели по сравнению с соответствующей вмещающей почвой (табл. 3). На активность железа в почвенном растворе также может одновременно влиять целый ряд факторов. Вероятно, в ризосфере ели вследствие

функционирования эктомикоризных грибов выветривание Fe-содержащих минералов протекает активнее по сравнению с вмещающей почвой, что приводит к накоплению Fe^{2+} . В ризосфере клена поглощение Fe растением и микроорганизмами может протекать более активно по сравнению с елью вследствие видовых особенностей минерального питания.

Значимая корреляция между активностью Fe^{2+} и вкладами флуоресцирующих компонентов РОВ выявлена для всех сочетаний, кроме компонентов С2 и С4 для почвы под елью (рис. 6). При этом для почвы под кленом корреляция отрицательна, а для почвы под елью – положительна. Отрицательная корреляция связана с уменьшением активности катиона за счет образования металл-органических комплексов. Положительная корреляция может быть связана с увеличением содержания РОВ при увеличении микробной активности, что сопровождается интенсификацией выветривания минералов и увеличением концентрации продуктов выветривания в жидкой фазе. Вероятно, органическое вещество жидкой фазы почвы под елью обладает большим сродством к Fe.

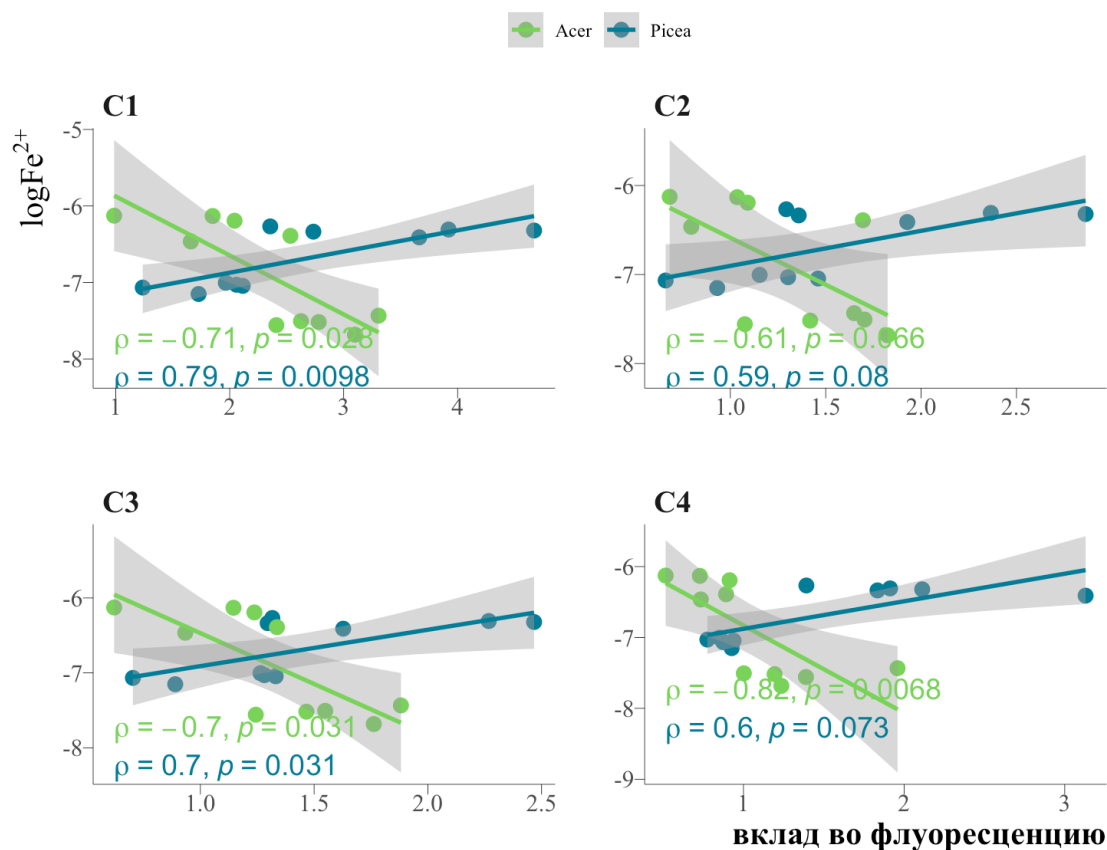


Рисунок 6. Зависимость активности Fe^{2+} (логарифмическая шкала) от относительного содержания флуоресцирующих компонентов C1-C4

Активность Mn^{2+} уменьшается в ризосфере, при этом в почве под кленом и елью этот показатель не различается (табл. 2). Марганец является элементом минерального питания и, вероятно, поглощается растением и ризосферной биотой быстрее, чем переходит в почвенный раствор из некромассы и выветривающихся минералов, что объясняет уменьшение его активности в ризосфере клена и ели. Другое объяснение связано с образованием металл-органических комплексов с РОВ (рис. 7). Отсутствие значимых различий в парах "ризосфера клена-ризосфера ели" и "почва под кленом-почва под елью" свидетельствует о единообразных механизмах, контролирующих активность Mn^{2+} в почвенном растворе. Вероятнее всего, основным его источником является выветривание Mn-содержащих минералов почвообразующей породы.

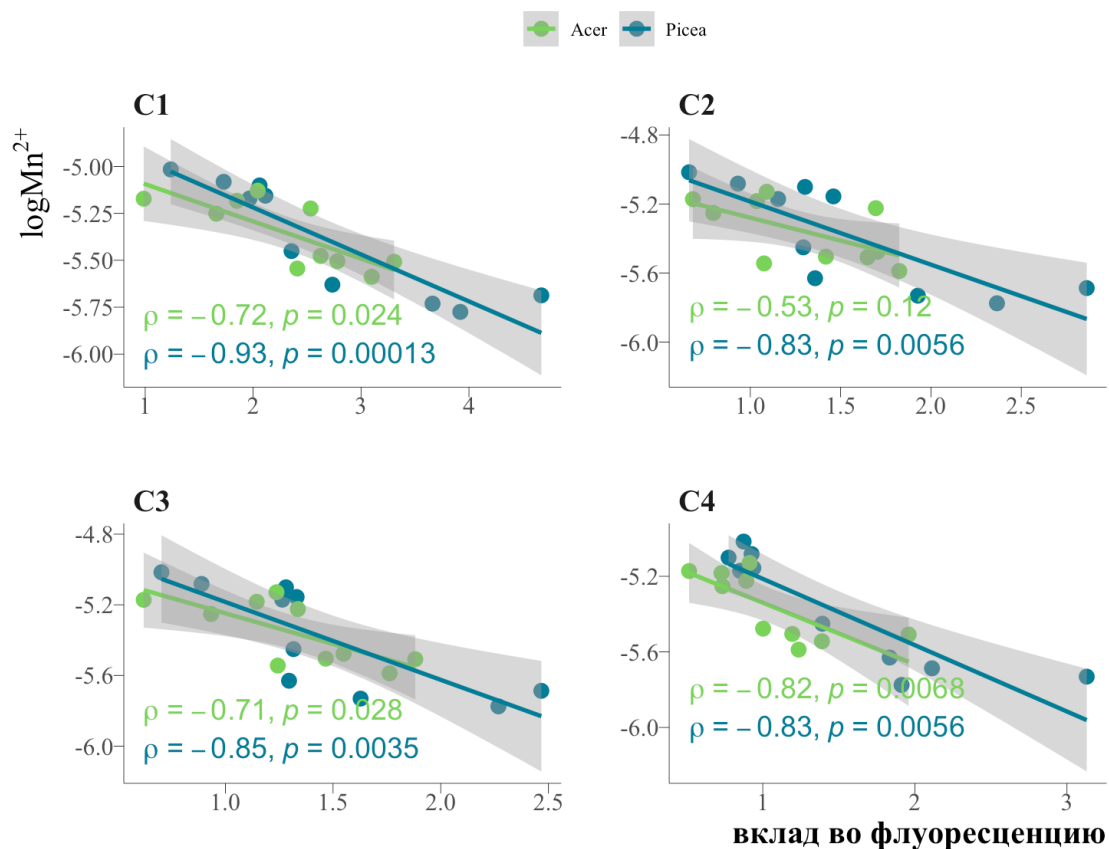


Рисунок 7. Зависимость активности Mn^{2+} (логарифмическая шкала) от относительного содержания флуоресцирующих компонентов C1-C4.

Нет оснований полагать, что локальные изменения pH и ОВП в ризосфере хвойных и широколиственных пород деревьев, как правило не превышающие 2 ед. pH (Augusto et al., 2001; Hinsinger et al., 2006) и 300 мВ (Husson, 2013; Kuzyalov, Razavi, 2019), могут способствовать активному переходу Fe^{2+} и Mn^{2+} в твердофазные соединения. По сравнению с аэрированной вмещающей почвой ризосфера характеризуется более низким парциальным давлением кислорода (вследствие корневого дыхания и активного потребления кислорода ризосферной биотой) и является средой с преимущественно восстановительной обстановкой (Hinsinger et al., 2009). Таким образом, уменьшение активности Fe^{2+} и Mn^{2+}

не может быть связано с их переходом из почвенного раствора в твердую фазу почвы.

В почве под кленом величины активности Ca, Mg значимо больше (табл. 2), что связано, вероятно, с заменой подстилающего покровного суглинка на карбонатную морену (Соколова и др., 2019). На уровне тенденции активность этих катионов в ризосфере уменьшается по сравнению с вмещающей почвой вне зависимости от вида дерева, что также, скорее всего, связано с их поглощением растением и ризосферными микроорганизмами.

Активность калия значимо больше в почве под елью по сравнению с почвой под кленом, но не зависит от локуса почвы (табл. 2). Более кислая реакция среды и специфика состава РОВ в почве под елью может способствовать более активному растворению К-содержащих минералов. В ризосфере растворение почвенных минералов происходит более активно по сравнению с вмещающей почвой, но накопления калия в ризосфере не выявлено, что может быть связано с его активным поглощением растением и микроорганизмами, что нивелирует различия между ризосферой и вмещающей почвой. Анализ литературы показывает, что в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой может наблюдаться как недостаток калия (Turpault et al., 2008), так и его избыток (Bourbia et al., 2013; Соколова и др., 2015; Данилин и др., 2019). На активность калия в почвенном растворе могут влиять видовая специфика растения, его текущая потребность в этом элементе и некоторые другие факторы - например, активность ионов алюминия и др.

3.3. Содержание и химический состав глинистых минералов илистой фракции¹

Рентгенограммы илистых фракций всех воздушно-сухих образцов визуально не различаются (рис. 8, рис. 9): на всех присутствует симметричный интенсивный пик с максимумом при $12,4^\circ 2\theta$ (d/n 0,72 нм), не изменяющийся при насыщении этиленгликолем и прокаливании при 350°C , но исчезающий после прокаливания при 550°C . Также на всех рентгенограммах выражен ассиметричный пик в диапазоне $9,0\text{--}5,5^\circ 2\theta$ (d/n в области 1,0–1,6 нм) в воздушно-сухом состоянии, смещающийся в сторону больших углов 2θ после прокаливания при 350°C и становящийся бимодальным при насыщении этиленгликолем. Изменение положения пиков на рентгенограммах после указанных обработок свидетельствует о присутствии в них минералов с лабильной кристаллической структурой (вермикулита) и вермикулитовых и(или) смектитовых слоев в составе смешанослойных иллит-вермикулитов(смектитов). Присутствие на рентгенограммах пика малой интенсивности с максимумом при $6,3^\circ 2\theta$ (d/n 1,4 нм) на препаратах, прокаленных при 550°C (рис. 8, рис. 9), свидетельствует о незначительном содержании в образцах минералов группы хлорита.

¹Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы в работе: 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. – SJR: 0,393. (1,28 п.л./0,70 п.л.).

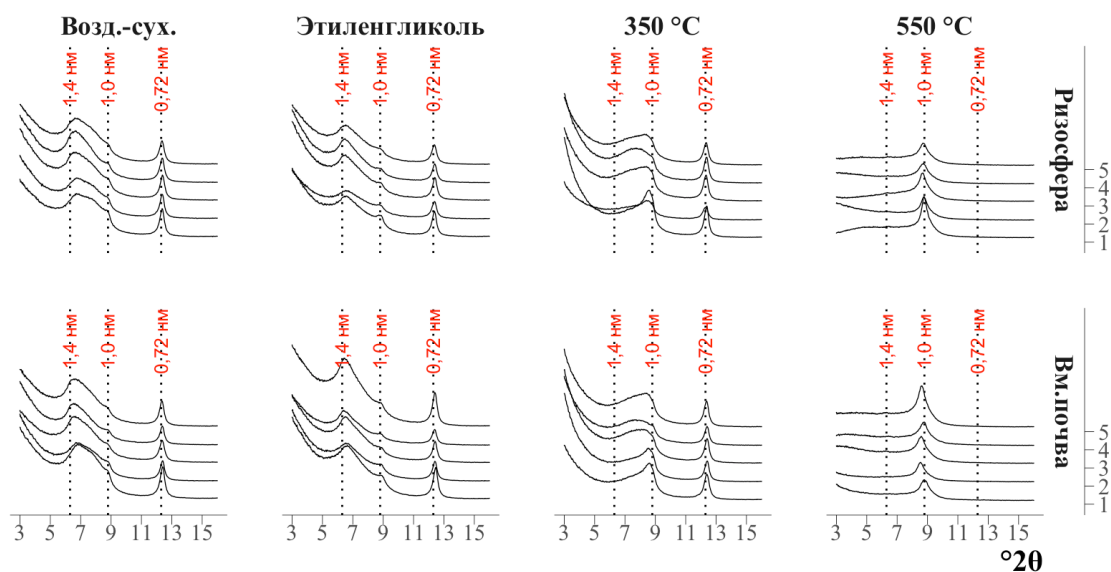


Рисунок 8. Рентген-дифрактограммы илистой фракции ризосферы клена и вмещающей почвы под кленом. На шкале справа указаны повторности.

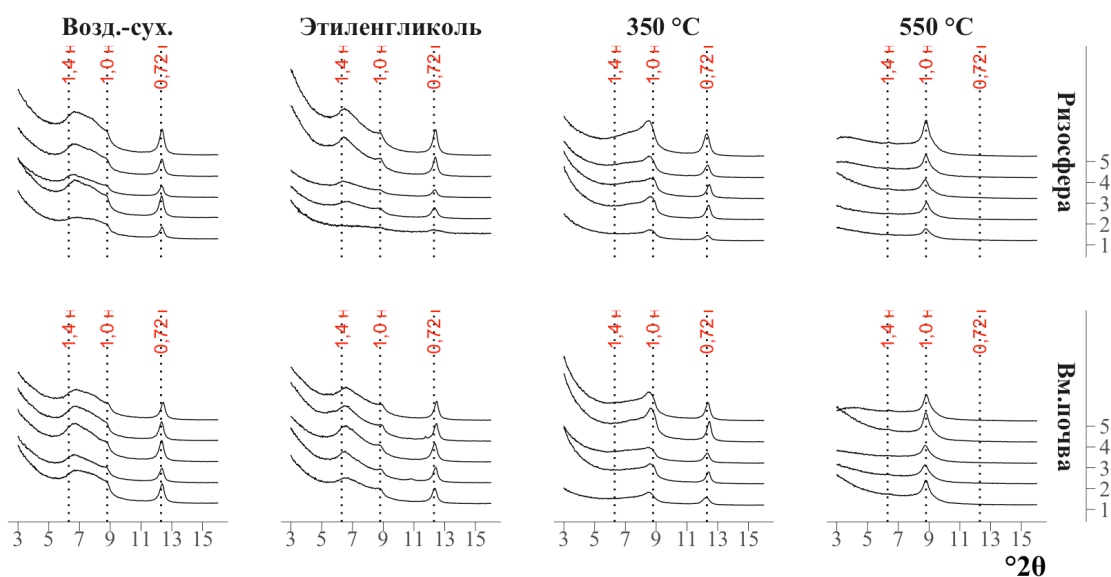


Рисунок 9. Рентген-дифрактограммы илистой фракции ризосферы ели и вмещающей почвы под елью. На шкале справа указаны повторности.

При расчете содержания основных групп глинистых минералов по методике Корнблюма (Соколова и др., 2005) в образцах 2021 года отбора выявляется преобладание каолинита в сумме с хлоритом (42-51%) в составе илистой фракции горизонта AELao (ризосфера и вмещающая

почва) (табл. 3). Слабая выраженность пика $\sim 1,4$ нм на рентгенограммах образцов, прокаленных при 550°C , свидетельствует о преобладании каолинита в сумме каолинита с хлоритом.

Таблица 3. Содержание основных групп глинистых минералов в илистой фракции горизонта AE_{Loa} (ризосфера и вмещающая почва) (као. – каолинит, хл. – хлорит, лаб.мин. – минералы с лабильной кристаллической структурой) (n=5, 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 ± 7	51 ± 7	$20 \pm 4^*$	21 ± 3	49 ± 5	$30 \pm 6^*$
Ель	34 ± 5	44 ± 5	$22 \pm 2^*$	26 ± 6	42 ± 9	$32 \pm 6^*$
2016-2017 гг. отбора						
Клен	20 ± 2	70 ± 3	9 ± 4	22 ± 2	73 ± 2	5 ± 1
Ель	30 ± 2	53 ± 2	17 ± 3	32 ± 2	51 ± 2	17 ± 2

Вторым компонентом илистых фракций являются минералы, которым соответствует пик ~ 1 нм и включающие собственно слюды, иллит, триоктаэдрические слюды с дефицитом калия и, вероятно, смешанослойные иллит-вермикулиты и иллит-сметиты с высоким содержанием иллитовых слоев. На долю этой группы минералов приходится от 21 до 34% (табл. 3). Как в ризосфере, так и во вмещающей почве, отношение интенсивностей отражений первого и второго порядков слюд и иллитов варьируют в пределах от 2,0 до 2,3, что может

свидетельствовать о диоктаэдрическом характере заполнения октаэдрических сеток.

Третьим компонентом илистых фракций (20-32%) являются минералы с лабильной кристаллической структурой (вермикулиты) (табл. 3), представленные в том числе лабильными слоями в смешанослойных иллит-вермикулитах и/или иллит-сметитах. Присутствие фазы лабильных минералов диагностировано по приращению пика 1 нм после прокаливании при 350°C, а также изменению дифракционных картин после насыщения этиленгликолем; о присутствии смешанослойных структур также свидетельствует асимметрия отражений 1,44 нм воздушно-сухих препаратов.

По присутствию отражения 1,44 нм на дифрактограммах препаратов, прокаленных при 550°C, диагностирован собственно хлорит, а по отражениям >1,0 нм, но <1,4 нм на дифрактограммах препаратов, прокаленных при 350° C, диагностирован хлоритизированный вермикулит (далее - почвенный хлорит). В незначительных количествах в илистых фракциях содержатся кварц и полевые шпаты. Такой минералогический состав илистой фракции в горизонте AELao типичен для подзолистых почв ЦЛГПБЗ (Соколова и др., 1990; Кирюшин и др., 2002; Алексеева и др., 2007; Соколова и др., 2019).

На примере почвы под кленом (2018 год отбора) был изучен минеральный состав подфракций ила (табл. 4). Илистая фракция более чем на половину представлена подфракцией 1-0,2 мкм (56% в ризосфере клена и 60% во вмещающей почве) и примерно на треть – подфракцией 0,2-0,06 мкм (20% в ризосфере клена и 27% во вмещающей почве). Содержание двух более тонкодисперсных подфракций в среднем не превышает 10% при преобладании подфракции 0,06-0,02 мкм (см. Приложение). Выявлено значимое накопление наиболее тонкодисперсных подфракций 0,06-0,02 мкм и <0,02 мкм в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой. Для

остальных фракций значимых различий между ризосферой и вмещающей почвой не выявлено. Синтез новых минеральных фаз в ризосфере маловероятен вследствие относительно большой концентрации комплексообразователей, в т.ч. НМОК (Соколова, 2015). Выявленные различия можно объяснить механическим дроблением наиболее крупных частиц ила под влиянием функционирования корней и микробного сообщества до размера коллоидных частиц (April, Keller, 1990) и трансформационными изменениями минералов, сопровождающимися уменьшением размеров кристаллитов (Соколова и др., 2005).

Таблица 4. Содержание основных групп глинистых минералов в илистой фракции горизонта AELoa (ризосфера и вмещающая почва) и её подфракциях (као. – каолинит, хл. – хлорит, лаб.мин. – минералы с лабильной кристаллической структурой) (среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение, значимые различия между ризосферой и вмещающей почвой отмечены знаком *).

Фракция, мкм	Вмещающая почва			Ризосфера		
	Слюды	Каол.+хл.	Лаб.мин	Слюды	Каол.+хл	Лаб.мин.
< 1	27 $\pm$ 3	55 $\pm$ 2	18 $\pm$ 3	27 $\pm$ 3	52 $\pm$ 7	21 $\pm$ 4
1-0,2	30 $\pm$ 2	54 $\pm$ 7	15 $\pm$ 7	29 $\pm$ 4	57 $\pm$ 7	14 $\pm$ 3
0,2-0,06	56 $\pm$ 4*	34 $\pm$ 1	11 $\pm$ 3	51 $\pm$ 2*	36 $\pm$ 2	13 $\pm$ 3
0,06-0,02	68 $\pm$ 4*	12 $\pm$ 3	20 $\pm$ 2*	59 $\pm$ 3*	15 $\pm$ 2	25 $\pm$ 2*
< 0,02	71 $\pm$ 3	5 $\pm$ 3	24 $\pm$ 1	71 $\pm$ 10	6 $\pm$ 1	22 $\pm$ 11

На долю минералов группы слюд в составе ила в целом приходится от 19 до 32% (табл. 4). Содержание минералов с лабильной кристаллической структурой (вермикулит и смешанослойные иллит-

вермикулиты или иллит-сметиты), наличие которых диагностировано по приращению пика 1 нм после прокаливания при 350°C, а также по изменению дифракционных картин после насыщения этиленгликолем и по асимметрии пиков 1,44 нм на рентгенограммах воздушно-сухих препаратов составляет от 13 до 27 % (табл. 4). В незначительных количествах в иллитовой фракции содержатся кварц и полевые шпаты.

С уменьшением размеров частиц в составе иллитовой фракции уменьшается доля минералов группы каолинита. Каолинит является одним из наиболее устойчивых к выветриванию глинистых минералов. Выветривание каолинита, как и других глинистых минералов, сопровождается уменьшением размера частиц. Поскольку каолинит растворяется медленнее других глинистых минералов, то его содержание уменьшается с уменьшением размера подфракций ила.

Влияние ризосферных процессов на долю минералов группы слюд не выражено во фракции 1-0,2 мкм, но во фракциях 0,2-0,06 и 0,06-0,02 мкм наблюдается значимое уменьшение доли слюд в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой. Минералы группы слюд являются одним из основных источников калия для растений и почвенных микроорганизмов, вследствие чего в ризосфере возможно их селективное растворение с образованием лабильных минералов, доля которых увеличивается вместе с уменьшением доли слюд. Другое возможное объяснение заключается в механическом дроблении кристаллитов слюд, но в таком случае следовало бы ожидать накопления слюд в составе фракции <0,02 мкм.

Лабильные минералы в составе иллитовой фракции и подфракций ила представлены преимущественно вермикулитовыми (возможно, сметитовыми) сетками в составе смешанослойных минералов. Их доля в составе каждой из фракций изменяется немонотонно, но в целом происходит относительное накопление этих минералов в составе фракций

$<0,06$ мкм. Этот факт может быть объяснен уменьшением доли минералов группы каолинита, дроблением кристаллитов корнями и гифами (April, Keller, 1990, Arocena, Glowa, 2000; Van Hees et al., 2004; Finlay, 2008), а также трансформацией почвенных хлоритов и частичным разрушением более крупных кристаллитов лабильных минералов вследствие химических обработок, используемых в данном исследовании и вермикулитизацией слюд. При этом стоит отметить, что метод Корнблюма, использовавшийся в данной работе, может давать искаженные оценки содержания слюд и минералов с лабильной кристаллической структурой из-за отсутствия четко выраженного пика $1,0$ нм на рентген-дифрактограммах наиболее тонкодисперсных фракций (см. Приложение).

Таким образом, влияние ризосферных процессов на минеральный состав илистой фракции будет в наибольшей степени проявляться в наиболее тонкодисперсных фракциях $<0,2$ мкм.

Минеральный состав илистых фракций образцов вмещающей почвы под кленом и елью значимо не различается (табл. 3), что свидетельствует об отсутствии влияния литогенной неоднородности на соотношение основных групп глинистых минералов.

Влияние ризосферных процессов на минеральный состав илистых фракций выражено одинаково и для клена, и для ели: в ризосфере уменьшается доля минералов группы слюд и иллита (на уровне тенденции) и значимо увеличивается доля лабильных минералов, при этом доля минералов группы каолинита остается неизменной (табл. 3). Каолинит является относительно устойчивым к факторам внутрипочвенного выветривания, что объясняет отсутствие различий в его доле между ризосферой и вмещающей почвой. Увеличение доли лабильных минералов и уменьшение доли слюд может объясняться как конгруэнтным растворением последних, так и их трансформацией с

образованием лабильных минералов или их слоев в смешанослойных минералах. Полученные результаты согласуются с данными большинства авторов, которые наблюдали в ризосфере накопление лабильных минералов вследствие усиления процессов трансформационных изменений слюд, иллитов и хлоритов (см. обзор литературы).

Изучение минерального состава илистой фракции ризосферы клена и ели и вмещающей подзолистой почвы проводили для образцов, отобранных в течение нескольких лет (2016, 2017, 2021 гг.), но для получения равновесной жидкой фазы и оценки термодинамической устойчивости глинистых минералов использовались образцы 2021 г. отбора.

Значительное отличие минерального состава илистых фракций между образцами 2016-2017 и 2021 гг. заключается в накоплении в ризосфере минералов группы слюд и иллита в 2016-2017 гг. (табл. 3), что может быть связано с временным варьированием интенсивности иллитизации и физического дробления слюд и иллитов, заключенных в составе более крупных фракций по годам наблюдений. В 2016-2017 гг. термодинамическая устойчивость растворения глинистых минералов не изучалась, поэтому оценить влияние состава жидкой фазы почвы на накопление слюд и иллита в ризосфере невозможно, но по вышеназванной причине можно предположить значительное различие между составом равновесной жидкой фазы в 2016-2017 и 2021 гг., что могло привести к изменению термодинамической устойчивости минералов.

Т.к. отбор образцов проводился на одном опытном участке, результаты показывают, что трансформационные изменения слюд в минералы с лабильной кристаллической структурой в условиях подзолистых почв являются обратимыми.

Основным механизмом трансформационных изменений слюд в лабильные минералы является инконгруэнтное растворение под действием

низкомолекулярных органических кислот, выделяемых в составе экссудатов растением, эктомикоризными грибами и другими микроорганизмами ризосферы. Количество и состав выделяемых экссудатов непостоянны во времени и зависят от множества факторов, таких как обеспеченность растения элементами питания и др. В момент отбора образцов обеспеченность клена и ели калием могла быть достаточно высокой, чтобы интенсивность выветривания слюд значительно уменьшилась.

На дифрактограммах образцов илистой фракции ризосферы клена (повторности 2-5) и вмещающей почвы под кленом (повторности 2-5), прокаленных при 350°C, наблюдается диффузное рассеяние, соответствующее d/n от 1,4 нм до 1,0 нм (иногда с небольшими максимумами в области 1,2-1,3 нм), свидетельствующее о неполном сжатии кристаллических решеток лабильных минералов до 1,0 нм (рис. 10-Б). Описанные изменения на дифрактограммах образцов после прокаливания при 350°C свидетельствует о наличии в илистой фракции почвы под кленом почвенных хлоритов более высокой степени хлоритизации.

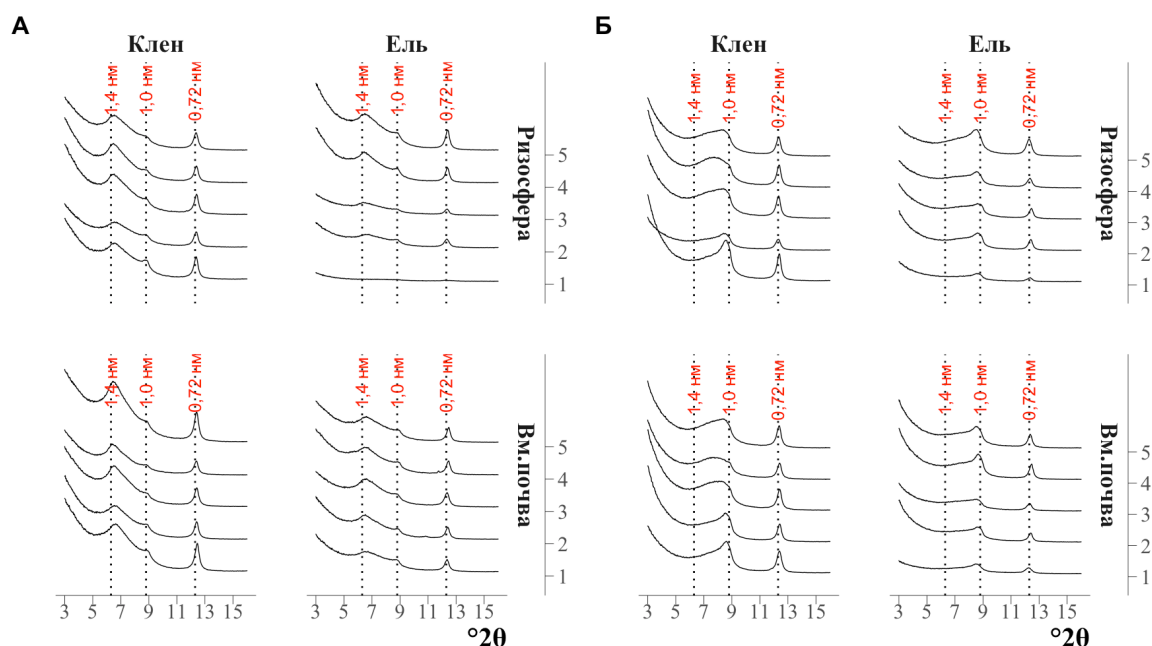


Рисунок 10. Рентген-дифрактограммы илстой фракции после насыщения этиленгликолем (А) и прокаливания при 350°C (Б).

На основании математического разложения области рентгендифрактограмм илстых фракций образцов, отобранных в 2021 году, насыщенных этиленгликолем в диапазоне от 5 до 9,5°2 θ (рис. 10-Б, Приложение) было выделено 4 области с максимумами пиков, примерно соответствующими 1,35; 1,24; 1,13 и 1,01 нм (рис. 11). Пик 1,35 нм соответствует отражению минералов группы вермикулита, 1,01 нм – отражению {001} минералов группы слюд и иллитов, остальные – смешанослойным иллит-вермикулитам и иллит-смектитам. Значимые различия между ризосферой и вмещающей почвой выявлены только для ели и площади пика 1,35 нм (рис. 11-А), что может свидетельствовать о более глубокой степени трансформации минералов с лабильной кристаллической структурой в ризосфере ели по сравнению с ризосферой клена. При этом соответствующее увеличение суммы площадей пиков 1,24 и 1,13 нм не наблюдается (рис. 11-А), а положение пиков не сдвигается в сторону малых углов (рис. 11-Б). Более глубокая степень трансформации

минералов с лабильной кристаллической структурой в ризосфере ели по сравнению с вмещающей почвой и ризосферой клена была выявлена для образцов 2017, 2019 гг. по большому смещению отражения в области 1,4 нм в сторону меньших углов 2θ при насыщении этиленгликолем (Соколова и др., 2019). Это различие может быть связано с погодными условиями в момент отбора образцов: в 2016-2017 гг. отбор проводился в период относительно низкой дневной температуры воздуха ($12-15^{\circ}\text{C}$) и высокой частоты и интенсивности дождей, а в 2021 г. — при высокой температуре ($25-27^{\circ}\text{C}$) в условиях продолжительного отсутствия дождей. Последнее привело к подтягиванию капиллярной каймы, содержащей карбонаты подстилающей морены, к горизонту AE_{Loa}, что способствовало уменьшению кислотности почвы и интенсивности растворения минералов.

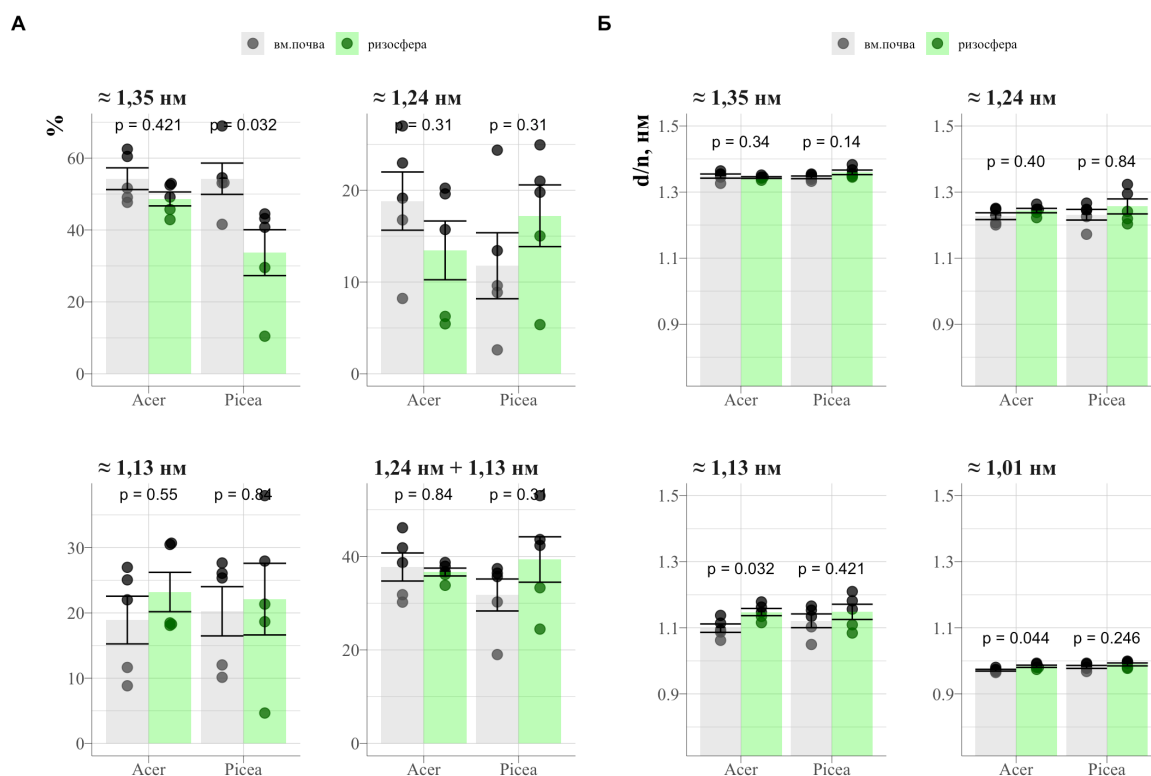


Рисунок 11. Результаты математического разложения дифрактограмм илистых фракций ризосферы клена, ели и вмещающей почвы: А - площади отражений в области 1,4-1,0 нм, Б - положение пиков.

На рентгенограммах ризосферы ели и вмещающей почвой под елью почвенные хлориты так же обнаружены, но степень хлоритизации этих минералов значительно меньше, чем в почвах под кленом. Основными факторами, контролирующими степень хлоритизации почвенных хлоритов, являются кислотно-основные свойства почв, а также концентрация НМОК. Известно, что ризосфера хвойных пород деревьев отличается большей кислотностью по сравнению с ризосферой широколиственных деревьев за счет более интенсивного выделения НМОК (см. обзор литературы), что затрудняет их полимеризацию, в т.ч. в межслоевом пространстве лабильных минералов. Таким образом, в ризосфере клена и в почве под кленом формируются более благоприятные кислотно-основные условия для хлоритизации по сравнению с почвой под елью.

На основе данных валового анализа минеральной части илистой фракции образцов (РФА) и анализа вытяжки из илистых фракций по методу Мера-Джексона, в которую, как считается, переходит Fe из несиликатных соединений, была проведена оценка химического состава силикатов в составе илистой фракции. Методом полнопрофильного моделирования дифрактограмм по Ритвельду для минеральных фаз, идентифицированных в составе илистых фракций, таких как каолинит, хлорит, иллит и вермикулит были отобраны минералы с кристаллохимической формулой, в наилучшей степени отвечающей экспериментальной рентгенограмме образцов илистых фракций. Для почвенного хлорита моделирование не проводилось, так как самостоятельные пики от минералов группы смектитов на рентгенограммах не наблюдались, а для почвенного хлорита базы данных с их кристаллохимическими формулами не существует. Результатом сопоставления химического состава илистой фракции и кристаллохимических характеристик фаз-кандидатов являются

химические формулы фаз каолинита, хлорита, иллита и вермикулита в составе илистой фракции подзолистой почвы (табл. 3). Эти формулы могут являться усредненной оценкой химического состава соответствующих минералов и были использованы для термодинамических расчетов. Установление точного химического состава каждой из присутствующих минеральных фаз не представилось возможным вследствие присутствия смешанослойных минералов, сложного минерального состава илистой фракции и искажений рентгенограмм, связанных с присутствием органического вещества и несиликатных соединений Fe.

Для минеральных фаз с известной оценкой химического состава была рассчитана свободная энергия Гиббса кристаллизации в ПО ClayTherm на основе предложенных в литературе моделей оценки ΔG на основе химического состава минералов (Blanc et al., 2015, Vieillard et al., 2019). На основе ΔG минеральных фаз илистой фракции, а также минимальных и максимальных значений ΔG соответствующих минералов, известных из литературных источников, были рассчитаны константы равновесия реакции конгруэнтного растворения минералов при 10° С (температура проведения инкубационного опыта по выделению равновесной жидкой фазы почв) (табл. 5).

Таблица 5. Химический состав и термодинамические характеристики минеральных фаз (ΔG – свободная энергия Гиббса образования, ккал/моль) в составе илистой фракции подзолистой почвы и сравнение с литературными данными (Robie and Waldbaum, 1968; Kittrick, 1969; Nriagu, 1975; Misra and Upchurch, 1976; Kittrick, 1984; Karathanasis, 1988; Varudachari et al., 1994; Viellard 2002; Gailhanou et al., 2012; Blanc et al., 2013; Varadachari, 2017) (н/о - не определялось).

Минерал	Химическая формула	К расчетн.	ΔG расчетн.	ΔG теор. мин.	ΔG теор. макс.	К теор. мин.	К теор. макс.
Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	6.9	-906.2	-912.1	-898.4	2.3	12.9
Хлорит	$(Mg,Fe)_5(Al,Si)_5O_{10}(OH)_8$	61.3	-2112.7	-1974.0	-1938.2	63.1	76.8
Иллит	$(K_{0.71}Ca_{0.01}Na_{0.01})$ $(Al_{1.86}Mg_{0.15}Fe_{0.04})$ $(Si_{3.27}Al_{0.73})O_{10}(OH)_2$	13.3	-1312.0	-1313.6	-1250.5	12.9	17.1
Вермикулит	$(Mg_{0.38}Ca_{0.03}Na_{0.02})_2$ $(Mg_{2.46}Al_{0.3}Fe_{0.22}Ti_{0.021})_2$ $((Si_{2.83}Al_{1.17})O_{10})_2$ $OH_4 (H_2O)_{3.4}$	33.8	-1363.2	-1298.0	-1364.8	20.2	45.2
Почвенный хлорит	н/о	н/о	н/о	-1842.7	-1418.0	4.6	140.9

3.4. Равновесия в системе минерал-жидкая фаза почвы

Расчет индекса насыщенности (SI) для каждой минеральной фазы с известным химическим составом показал, что термодинамическая устойчивость минералов уменьшается в ряду каолинит > иллит > вермикулит > хлорит (табл. 6) в условиях насыщенной водой подзолистой почвы. Во всех вариантах опыта величина SI была значительно меньше 0, что свидетельствует о ненасыщенности жидкой фазы подзолистой почвы относительно преобладающих глинистых минералов. Наименее стабильны минералы в ризосфере ели, наиболее стабильны - в почве под кленом.

Таблица 6. 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

Согласно полученным индексам насыщенности, ризосферные процессы могут приводить к значительному уменьшению (на 0.2-0.5 единиц SI) термодинамической устойчивости глинистых минералов. Основными химическими факторами, влияющими на выветривание минералов в почвах, являются pH жидкой фазы и состав РОВ. Изменение величины pH равновесной жидкой фазы (рис. 4) в целом соответствует изменению величин индекса насыщенности: ризосфера и вмещающая почва ели отличаются меньшими величинами pH, что отражается на уменьшении величин SI. Связь компонентов РОВ и индексов насыщенности (см. раздел 3.9) является опосредованным через влияние на активность катионов: уменьшение активности приводит к сдвигу равновесия в сторону растворения минералов и наоборот.

Различия SI в большей степени выражены для растительных сообществ (клен и ель), чем для почвенных локусов (ризосфера и

вмещающая почва), что может свидетельствовать о влиянии растения и его опада на трансформацию минералов на сравнительно большом расстоянии от поверхности корня (20-30 мм), а также о ведущей роли реакции среды. При этом более активное выветривание минералов в ризосфере, не приводит к абсолютному накоплению продуктов выветривания в жидкой фазе, что связано с их поглощением растением и связыванием с РОВ.

Растворение всех глинистых минералов в подзолистой почве является термодинамически разрешенным процессом. Однако, эта оценка не учитывает неоднородность химического состава отдельных минеральных фаз, в связи с чем здесь и далее на всех диаграммах насыщенности нанесены линии, соответствующие минимальной и максимальной термодинамической устойчивости минеральной фазы по литературным данным (рис. 12). Эти линии образуют полосу устойчивости, которая соответствует состоянию, близкому к равновесию и также может быть использована для оценки термодинамической устойчивости минерала.

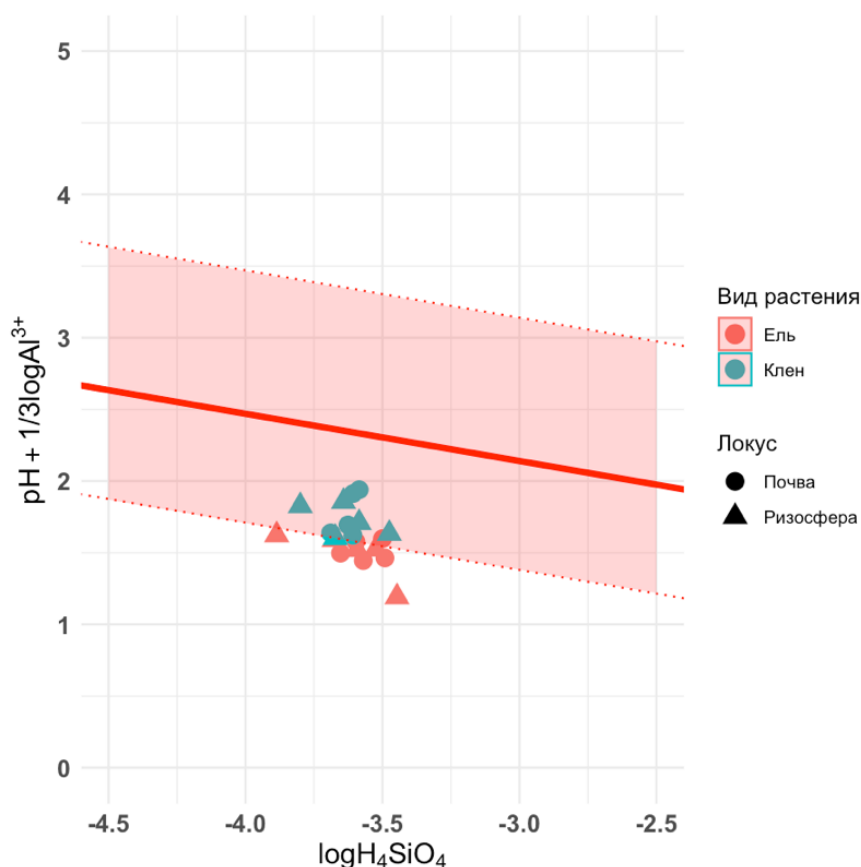


Рисунок 12. Диаграмма растворимости каолинита (сплошная линия – линия равновесия, рассчитанная по экспериментальным данным, пунктирные линии – границы термодинамической устойчивости, рассчитанные по литературным данным).

Как следует из рис. 12, в почве под кленом минералы группы каолинита попадают в зону устойчивости, в то время как в почве под елью – нет. Это свидетельствует о более интенсивном выветривании каолинита в почве под елью по сравнению с почвой под кленом. Вероятно, именно с этим связана меньшая доля каолинита в почве под елью по сравнению с почвой под кленом.

Все изученные глинистые минералы самопроизвольно растворяются при контакте с почвенным раствором горизонта AELoa подзолистой почвы, поскольку все рассчитанные значения SI оказались отрицательными (табл. 6). Этот факт не противоречит факту присутствия

глинистых минералов в составе илистой фракции почвы, поскольку скорость растворения глинистых минералов довольно низкая (Соколова, 2013). Основным компонентом илистой фракции является каолинит (табл. 3), который также является наиболее стабильным в соответствии с SI (табл. 6). Кристаллизация каолинита из почвенного раствора невозможна вследствие ненасыщенности почвенного раствора по отношению к этому минералу (табл. 6). То же самое верно для остальных глинистых минералов (табл. 6). Другим источником каолинита может быть процесс трансформации иллита в каолинит (Wilson, 1999). Этот процесс может протекать в подзолистой почве (ΔG составляет около -300 ккал/моль), но промежуточный продукт этого процесса - смешаннослойный иллит-каолинит - отсутствует в составе илистой фракции (рис. 8-9). При этом каолинит и иллит входят в состав почвообразующих пород подзолистых почв Среднерусской возвышенности (Gagarina et al., 2014). Еще одним подтверждением того, что каолинит в исследуемом почвенном горизонте унаследован от почвообразующей породы, может быть отсутствие этого минерала во фракции $<0,02$ мкм (Данилин и др., 2025). В почвенных растворах, выделенных из горизонта AELoa подзолистых почв с помощью вакуумных лизиметров, более 90% алюминия находится в комплексах с гуминовыми кислотами (Толпешта, Соколова, 2009), что, очевидно, препятствует синтезу каолинита из почвенного раствора.

Растворение вермикулита является термодинамически разрешенным процессом во всех образцах (рис. 13, табл. 6). Точки, соответствующие расчетам исходя из состава раствора, не попадают в зону устойчивости вермикулита (рис. 13). Вермикулит в подзолистой почве может быть продуктом почвенной трансформации триоктаэдрических слюд (Толпешта и др., 2018), что косвенно подтверждается обогащенностью состава октаэдрической сетки магнием (табл. 5).

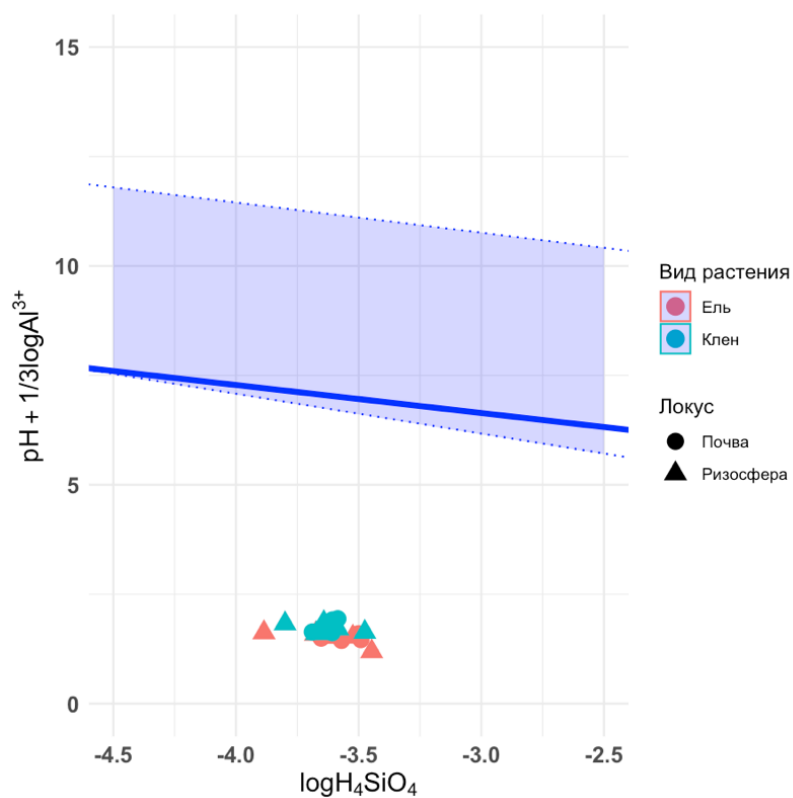


Рисунок 13. Диаграмма растворимости вермикулита (сплошная линия – линия равновесия, рассчитанная по экспериментальным данным, пунктирные линии – границы термодинамической устойчивости, рассчитанные по литературным данным).

Растворение хлорита является термодинамически разрешенным процессом во всех образцах (рис. 14, табл. 6). Из всех изучаемых минералов хлорит является наименее устойчивым (табл. 6), что объясняет его чрезвычайно малое содержание в образцах.

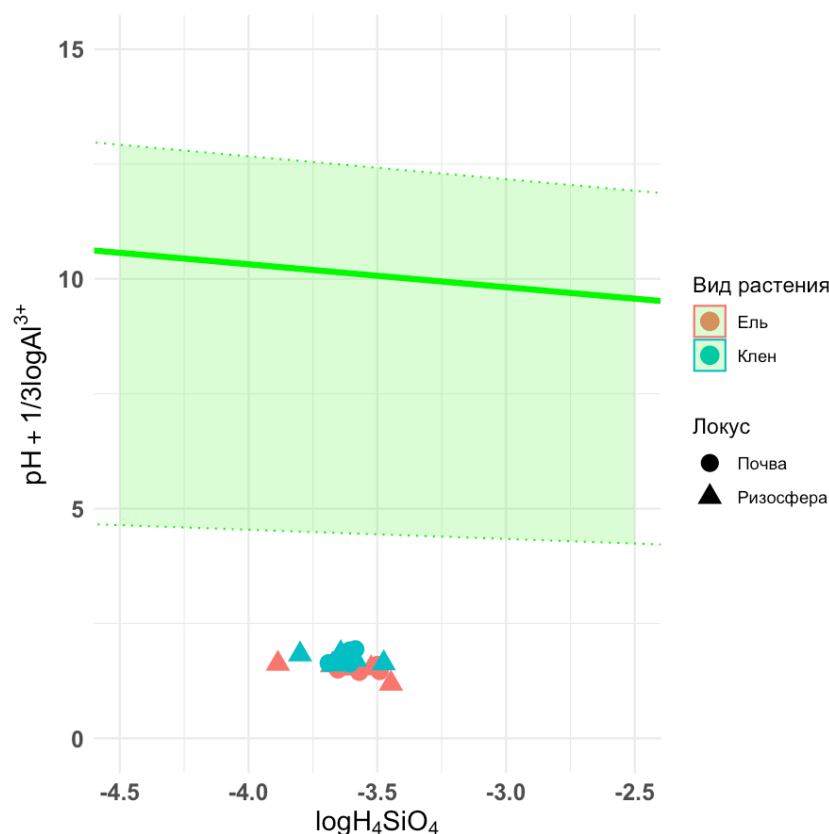


Рисунок 14. Диаграмма растворимости хлорита (сплошная линия – линия равновесия, рассчитанная по экспериментальным данным, пунктирные линии – границы термодинамической устойчивости, рассчитанные по литературным данным).

Как уже было сказано выше, установить химический состав фазы почвенных хлоритов не представилось возможным. Зона устойчивости, построенная по литературным данным, отличается от остальных (рис. 15) наибольшим размахом по оси ординат, что отражает сильную вариабельность состава этой группы минералов. Все образцы находятся в пределах зоны устойчивости, что может свидетельствовать о существовании равновесия между почвенными хлоритами и жидкой фазой подзолистой почвы.

Происхождение почвенных хлоритов связывают с несколькими возможными механизмами: аградационным (синтез фрагментов

добавочной октаэдрической сетки в межслоевом пространстве вермикулитов и смектитов) и деградационным (разрушение добавочной октаэдрической сетки хлоритов). Рассчитанная величина ΔG реакции образования почвенного хлорита из вермикулита отрицательна, что подтверждает аградационную теорию их образования при рассматриваемых условиях.

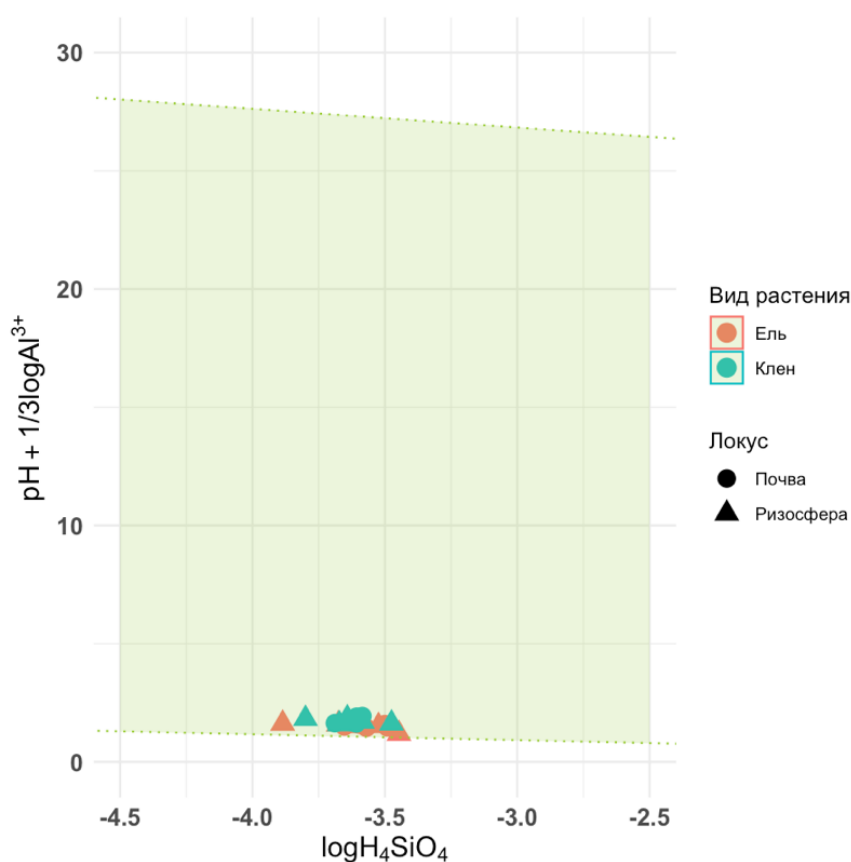


Рисунок 15. Диаграмма растворимости почвенного хлорита (пунктирные линии – границы термодинамической устойчивости, рассчитанные по литературным данным).

Малая термодинамическая устойчивость минералов группы слюд и иллита в подзолистой почве (рис. 16, табл. 6) связана с недостаточной для достижения равновесия активностью калия в жидкой фазе (табл. 2). Помимо трансформации иллита в вермикулит, в литературе также описана трансформация иллита в почвенный хлорит (Wilson, 1999). ΔG этой

реакции составляет приблизительно 150 ккал/моль в соответствии с термодинамическими характеристиками почвенных хлоритов, описанными в литературе (Karathanasis et al., 1983). Таким образом, трансформация иллита в почвенный хлорит не является самопроизвольной, но, вероятнее всего, возможна, если активность калия окажется достаточно низкой вследствие поглощения почвенной биоты. Напротив, в периоды повышенного поступления калия биогенная трансформация слюды в вермикулит, вероятно, значительно подавляется. Поскольку растворение слюд требует от растения больших энергетических затрат (Canarini et al., 2019), в условиях оптимального снабжения растений калием интенсивность выветривания иллита может снизиться из-за меньшего количества выделяющихся экссудатов.

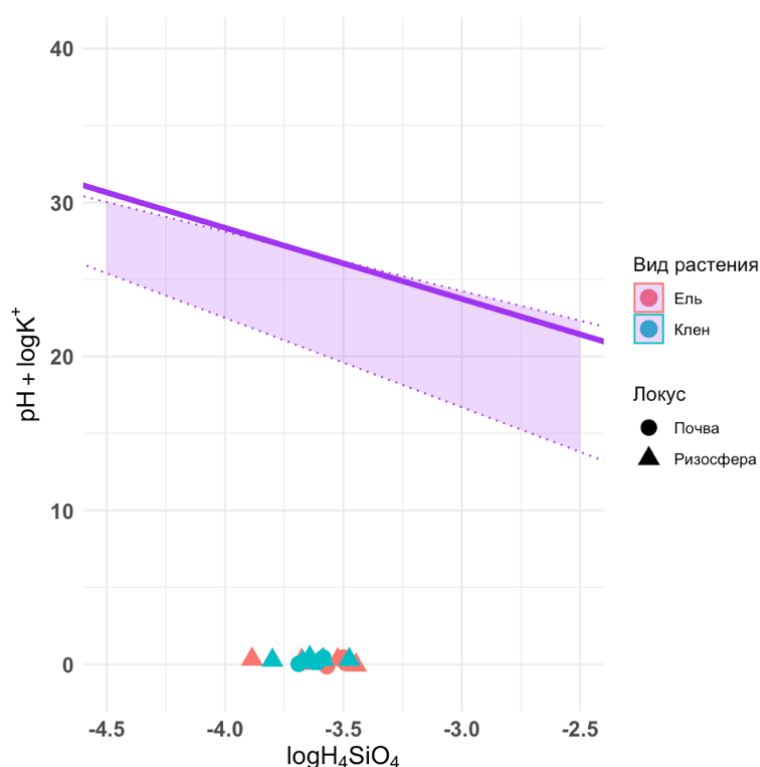


Рисунок 16. Диаграмма растворимости иллита (сплошная линия – линия равновесия, рассчитанная по экспериментальным данным, пунктирные линии – границы термодинамической устойчивости, рассчитанные по литературным данным).

Почва ризосферы клена и ели значительно обогащена обменным калием по сравнению с вмещающей почвой (рис. 17).

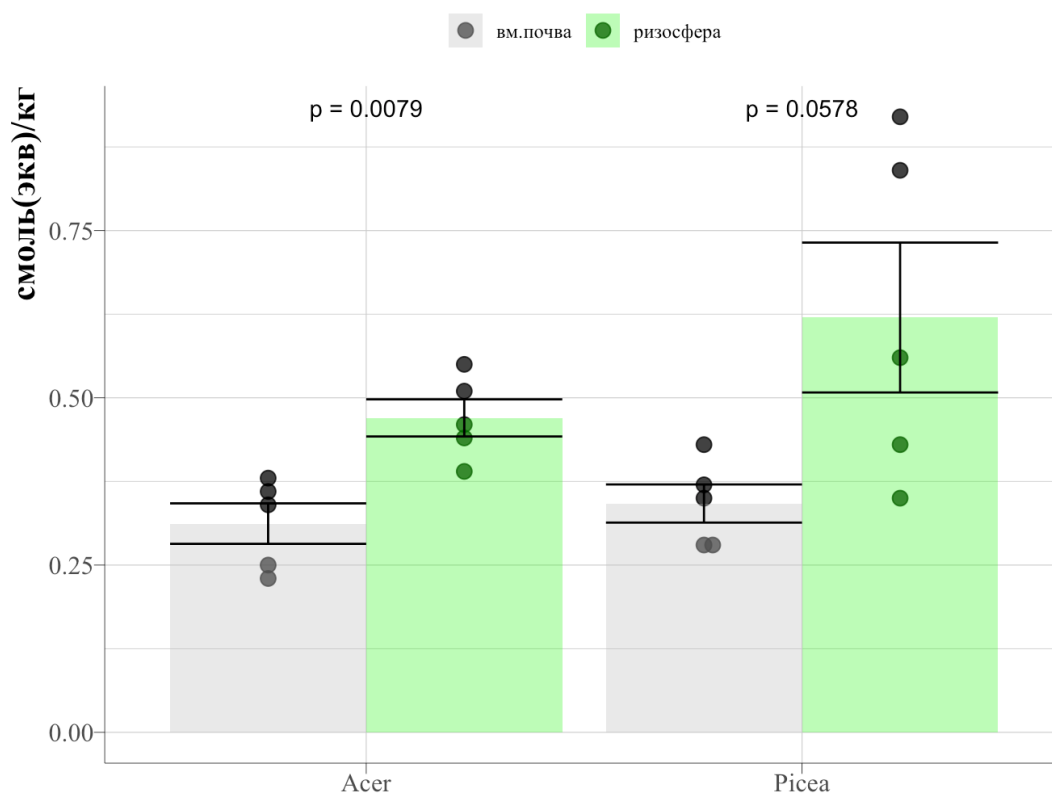


Рисунок 17. Содержание обменного калия в ризосфере клена и ели и вмещающей почве.

Обменный калий вытесняется преимущественно с обменных позиций, находящихся на функциональных группах органического вещества, что подтверждается высоким коэффициентом корреляции между содержанием обменного калия и $C_{ОРГ}$ (рис. 18). При этом в ризосфере наблюдается уменьшение доли иллитов и увеличение доли лабильных минералов. Из этого можно предположить, что одним из источников обменного калия в ризосфере является выветривание слюд с образованием лабильных минералов.

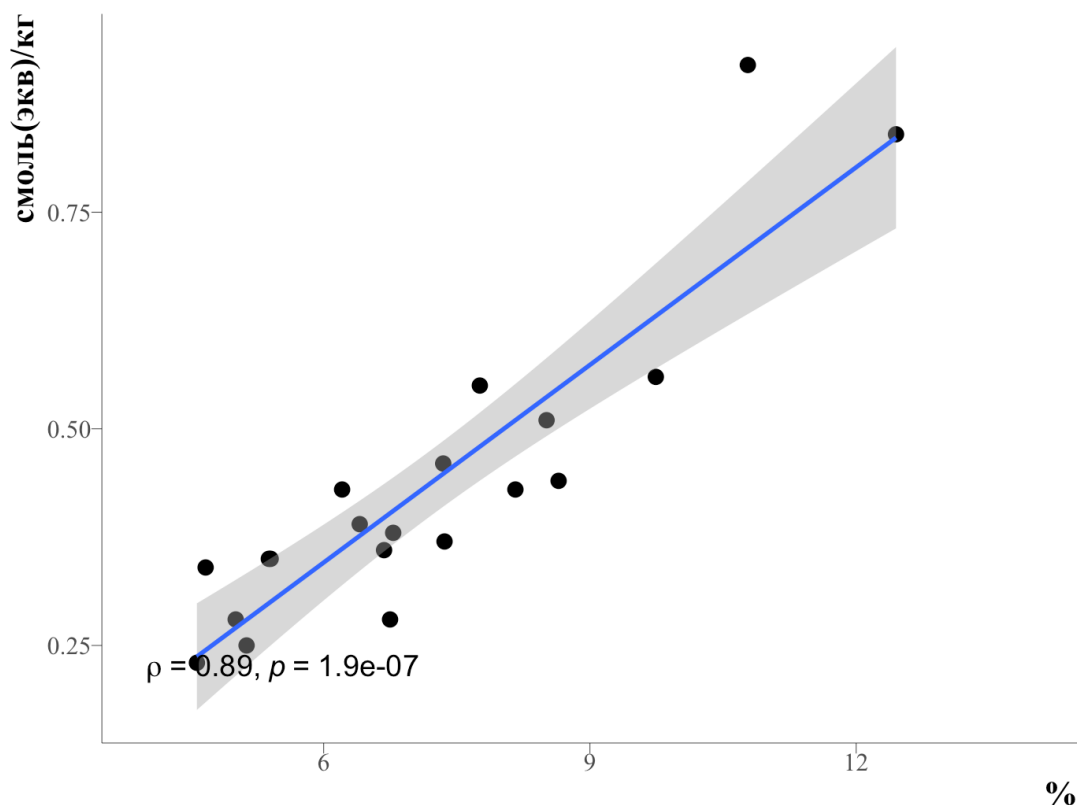


Рисунок 18. Корреляция между содержанием обменного калия и содержанием углерода органического вещества подзолистого почвенного горизонта.

Величина калийного потенциала в почве под елью значительно больше в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой (рис. 19), а также на уровне тенденции больше в почве под кленом по сравнению с почвой под елью. Таким образом, доступность калия для растений больше в почве под елью по сравнению с кленом, и больше в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой, что связано с более активным выветриванием слюд в почве под елью и в ризосфере ели.

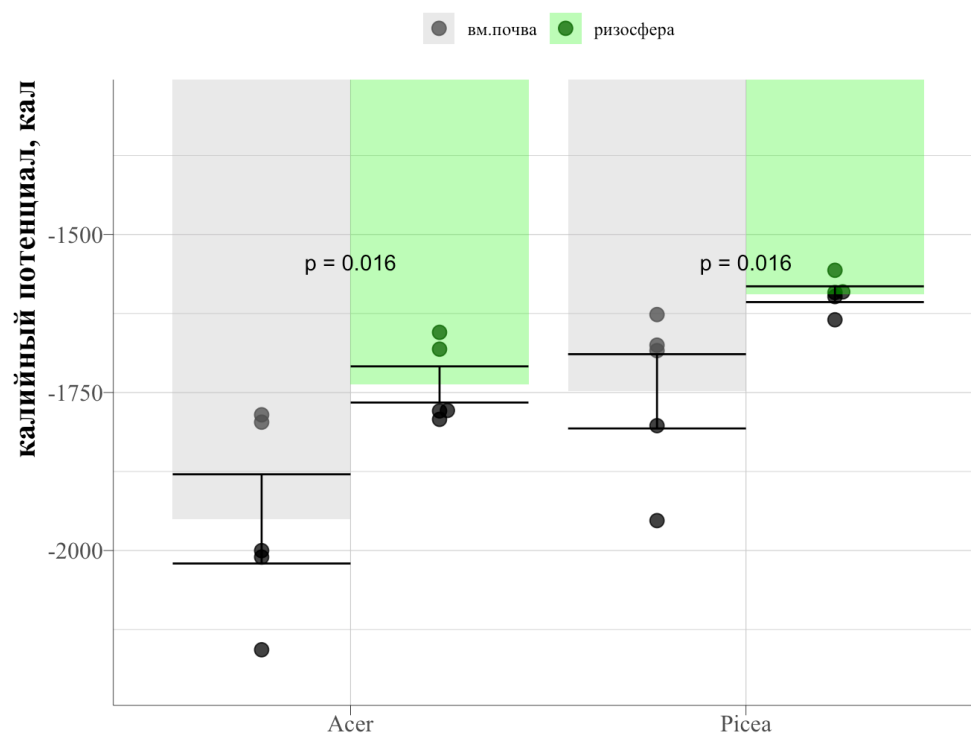


Рисунок 19. Калийный потенциал в ризосфере клена и ели и вмещающей почве.

Несмотря на большую обеспеченность калием, в ризосфере клена и ели содержание слюды и иллита уменьшается по сравнению с вмещающей почвой. Известно, что слюды и лабильные минералы формируют динамичную систему по отношению к калию, и при большой активности K^+ происходит трансформация вермикулита в слюды и иллит (Соколова и др., 2015). Вероятно, растения способны ограничивать процесс иллитизации, интенсивно поглощая только наиболее доступные (подвижные) формы соединений калия.

3.5. Подвижные формы соединений калия в ризосфере²

Содержание подвижных форм соединений калия отдельно изучалось на примере ризосферы клена и вмещающей подзолистой почвы 2017 г. отбора, т.к. направление трансформации минерального состава илистой фракции в ризосфере слабо зависит от вида дерева.

Количество подвижного калия увеличивается по мере увеличения агрессивности реагентов от 1М NH₄OAc (вытяжка Масловой) к 2М HCl без нагревания (вытяжка Пчёлкина) и 10% HCl с кипячением (вытяжка Гедройца) (табл. 7).

Таблица 7. Содержание различных соединений калия во фракциях разного размера и в неразделенной на фракции почве в ризосфере и во вмещающей почве, смоль(экв)/кг, медианные значения, n = 5.

Фракция, образец Соединения калия	< 1 мкм		1-5 мкм		> 5 мкм		Почва в целом	
	Ризо- сфера	Вмещ. почва.	Ризо- сфера	Вмещ. почва	Ризо- сфера	Вмещ. почва	Ризо- сфера	Вмещ. почва
Трудно- гидролизующий	4,35	3,93	2,43	2,04	1,23	0,78	2,04	1,79
Легко- гидролизующий	1,32	1,26	1,06	1,02	0,33	0,34	0,65	0,59
Обменный	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,28	0,18

По полученным данным была рассчитана разность между содержанием трудногидролизующего калия в вытяжке Гедройца и легкогидролизующего калия в вытяжке Пчёлкина. Такой расчет возможен, поскольку в обеих вытяжках использован один и тот же реагент, но в разной концентрации, при этом в вытяжке Гедройца добавляется еще

²Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы в работе:
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: 0,571. (0,71 п.л./0,50 п.л.).

воздействие более высокой температуры. Поэтому полученную разность можно рассматривать как содержание наиболее прочно связанных с твердой фазой подвижных соединений калия. Из табл. 8 видно, что во всех фракциях и в неразделенной на фракции почве трудногидролизующий калий на 50-70% представлен именно такими наиболее прочно связанными соединениями.

Таблица 8. Содержание наиболее прочно связанных с твердой фазой подвижных соединений калия во фракциях разного размера и в почве в целом в ризосфере и во внеризосферном пространстве, медианные значения, $n = 5$, и доля этих соединений от содержания трудногидролизующего калия (%).

Фракция, образец	< 1 мкм		1-5 мкм		> 5 мкм		Почва в целом	
	Ризо-сфера	Вмещ. почва	Ризо-сфера	Вмещ. почва	Ризо-сфера	Вмещ. почва	Ризо-сфера	Вмещ. почва
Смоль(экв)/кг	3,03	2,62	1,42	1,03	0,8	0,45	1,25	1,25
% от трудно-гидролизующего К	69	66	58	50	71	58	68	70

Количество калия, переходящее во все использованные вытяжки (Гедройца, Пчелкина и Масловой) значительно увеличивается по мере уменьшения размера фракций, т.е. с увеличением поверхности частиц, взаимодействующей с реагентом. В неразделенной на фракции почве количество подвижного калия занимает промежуточное положение между крупной и тонкими фракциями, поскольку неразделенная на фракции почва включает в себя частицы всех размеров. В составе фракции > 5 мкм содержание как трудногидролизующего, так и легкогидролизующего калия остается достаточно высоким. Это можно объяснить неполным отделением фракций ила и тонкой пыли из образцов по методу Айдиняна без предварительной обработки ультразвуком или химическими

реагентами. В результате в составе крупных фракций глинистый материал может оставаться в составе прочных агрегатов.

Содержание трудногидролизуемого калия в ризосфере значительно больше по сравнению с вмещающей почвой в неразделенной на фракции почве и фракции > 5 мкм, а во фракциях ила и тонкой пыли эти различия выявляются на уровне тенденции. Содержание наиболее прочно связанных с твердой фазой подвижных соединений калия, рассчитанное по разности между количеством калия в вытяжках Гедройца и Пчелкина, увеличивается в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой на уровне тенденции. Содержание легкогидролизуемого калия, извлекаемого вытяжкой Пчелкина, на уровне тенденции увеличивается в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой в илистой фракции и неразделенной на фракции почве.

Ризосфера по сравнению с вмещающей почвой обогащена трудногидролизуемым калием, представленного наиболее прочно связанными с твердой фазой подвижными соединениями этого элемента. В то же время содержание легкогидролизуемого калия в ризосфере мало отличается от вмещающей почвы. Источником трудногидролизуемого калия и наиболее прочно закрепленных в твердой фазе соединений этого элемента в тонкодисперсных фракциях являются, прежде всего, минералы группы слюд и иллита. Поскольку при определении легкогидролизуемого и трудногидролизуемого калия используются вытяжки с низкими значениями pH, а вытяжка Гедройца включает кипячение с 10% HCl, можно ожидать растворения в них слюд и иллитов и перехода в вытяжку Гедройца большего количества калия, чем в вытяжку Пчелкина.

При этом в вытяжке Гедройца растворяется лишь небольшая часть иллитов. При содержании наиболее прочно закрепленных в твердой фазе соединений калия, равном 3 ммоль-экв/100г (табл. 8), после пересчета этой величины в K_2O в единицах массы, полученный результат ≈ 140 мг/100г,

т.е. 0,14 г/100г. Исходя из предположения, что количество K_2O в иллитах составляет 7,5%, расчётное содержание иллита равно $\approx 1,9\%$ от илистой фракции. В действительности количество иллитов в илистой фракции элювиальных горизонтов палево-подзолистых почв Центрально-лесного Заповедника на порядок больше и варьирует в пределах 20-30%. Очевидно, в вытяжку Гедройца калий переходит за счет растворения только наименее устойчивых иллитов, представленных самыми тонкодисперсными и плохо окристаллизованными кристаллитами. Таким образом, уменьшение индекса насыщенности минералов группы слюд и иллита (а также и других глинистых минералов) в ризосфере может быть связано с влиянием агрессивных экссудатов и механическим дроблением кристаллитов.

3.6. Свойства органического вещества твердой фазы почвы и илистой фракции

На спектрах поглощения инфракрасного излучения неразделенной на фракции почвы и илистой фракции были идентифицированы 32 полосы поглощения (табл. 9). На интенсивность этих полос могут влиять как органические компоненты почвы (гумус и растительные остатки), так и минеральные (преимущественно кварц и алюмосиликаты).

Таблица 9. Отнесение полос поглощения инфракрасных почвы и илистой фракции (по Volkov et al., 2021, Margenot et al., 2023, Matamala et al., 2017, Clabel et al., 2020, da Silva et al., 2020, Thai et al., 2021, Lado et al., 2023).

Полоса поглощения, cm^{-1}	Неорганические компоненты почвы	Органические компоненты почвы
647	H_2O , Si-O	-
692	Деформационные колебания Si-O-Si	-
750	Si-O , Mg-OH , Al-OH	Деформационные колебания C-H (замещенных) ароматических соединений
812	SiO_2 (аморфн.), Ti-O	Деформационные колебания C-H (замещенных) ароматических соединений
849	Al-OH	Деформационные колебания C-H (замещенных) ароматических соединений, целлюлоза
886	Si-O-Si	Деформационные колебания C-H (замещенных) ароматических соединений
919	Si-O , Al-OH , OH	Деформационные колебания C-O-N карбоксильных групп, деформационные колебания C-H (замещенных) ароматических соединений
966	Валентные колебания Si-O	Деформационные колебания C-H (замещенных) ароматических соединений
1018	Валентные колебания Si-O	Валентные колебания C-O-C эфиров, C-O-N фенолов, C-OH полисахаридов
1054		Валентные колебания C-O-C эфиров, C-O-N фенолов, C-OH полисахаридов
1084	Валентные колебания Si-O	Валентные колебания C-O-C эфиров, C-O-N фенолов, C-OH полисахаридов, C-N
1121	SiO_2 (аморфн.)	Валентные колебания C-O , C-OH спиртов
1169	SiO_2	Валентные колебания C-OH алифатических спиртов
1241	Составная полоса SiO_2	Амиды III, валентные колебания C-O фенолов, ароматических колец и карбоксильных групп, C-O-C эфиров
1279	Составная полоса SiO_2	Валентные колебания C-O карбоксильных

		групп, фенолов, С-О-С эфиров Деформационные колебания CH_2 Валентные колебания С-N
1356		Деформационные колебания CH_2
1411	Валентные колебания Mg-OH	Валентные колебания С-O карбоксильных групп
1436		Деформационные колебания С-O-N карбоксильных групп
1465		Деформационные колебания О-N, С-N
1505		Валентные колебания С=C ароматических колец
1545	Составная полоса SiO_2	Амиды III, колебания С=C ароматических колец
1573		Валентные колебания С-С, С-N ароматических колец, амиды
1628	H_2O	Деформационные колебания N-H, валентные колебания С=О, колебания С=C ароматических колец
1708	Составная полоса SiO_2	Валентные колебания С=О
1770		Валентные колебания С=О
1802		Валентные колебания С=О
1852	SiO_2	Валентные колебания С=О
1907	SiO_2	Валентные колебания С=О
1961	SiO_2	Валентные колебания С=О
2865		Симметричные валентные колебания $-\text{CH}_2$
2897		Симметричные валентные колебания $-\text{CH}_3$
2969		Асимметричные валентные колебания - CH_3

В координатах главных компонент (рис. 20) изучаемые образцы явно разделяются на два кластера, соответствующие неразделенной на фракции почве и илистой фракции. Как следует из расположения переменных на рис. 20, в илистой фракции увеличивается интенсивность полос в диапазонах $1050\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ и $2850\text{-}2970\text{ см}^{-1}$, а в неразделенной на фракции почве — $750\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ и $1300\text{-}1900\text{ см}^{-1}$.

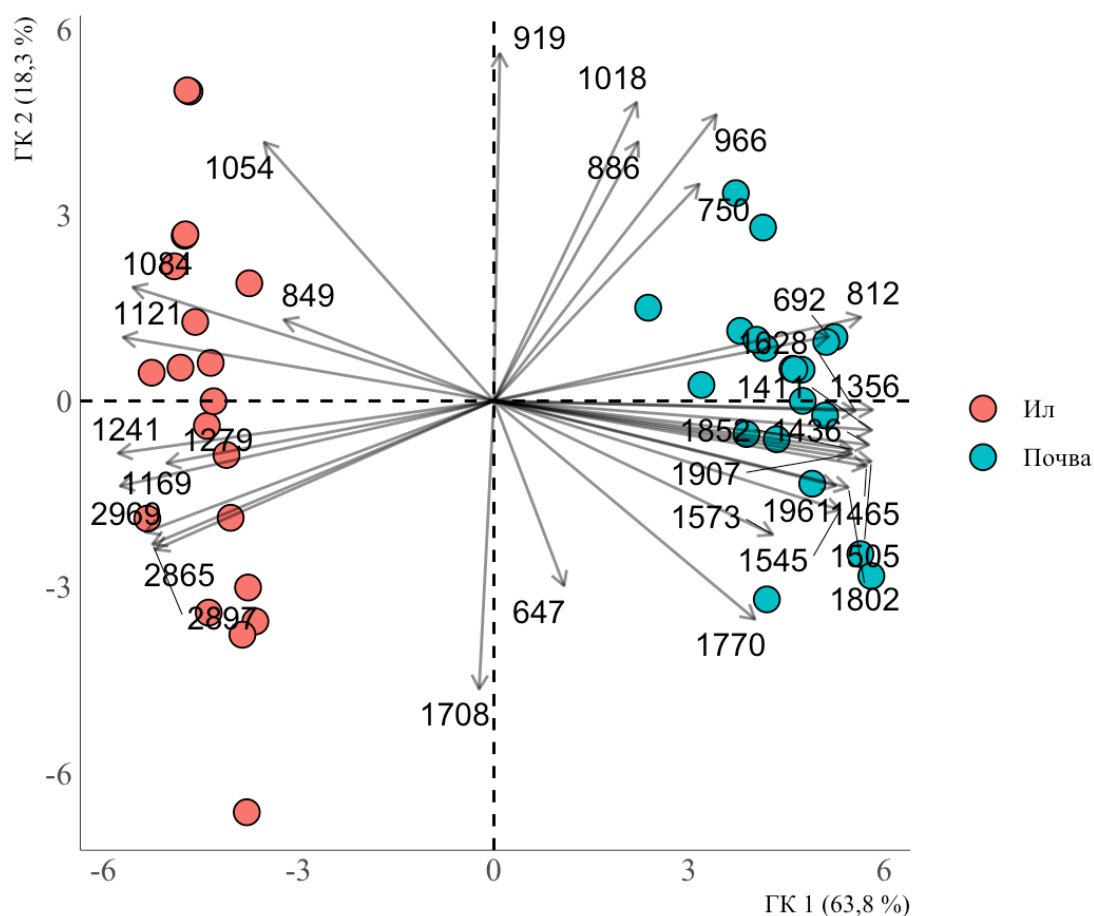


Рисунок 20. Кластеризация образцов почвы и илистой фракции по относительным интенсивностям полос поглощения инфракрасного излучения.

Выявленные различия частично объясняются различиями в минеральном составе образцов — в илистой фракции практически отсутствуют кварц и другие формы кремнезема, в то время как в почве они доминируют по массе среди прочих компонентов почвы. Это приводит к дискриминации кластеров илистой фракции и почвы по полосам 692, 750, 812, 886, 966, связанным с колебаниями связи Si–O (табл. 9). Полосы, соответствующие связям Al–OH, не вносят значительного вклада в дискриминацию. Увеличение в илистой фракции интенсивности полос

1084, 1121, 1169, 1241, 1279, 2865, 2897, 2969 cm^{-1} свидетельствует об относительном накоплении в ПОВ илистой фракции алифатических соединений и полисахаридов (в т.ч. целлюлозы). Для неразделенной на фракции почвы наблюдается относительное увеличение интенсивности полос, соответствующих ароматическим компонентам и карбоксильным группам в составе ПОВ (1500-1800 cm^{-1}). Таким образом, в почве в целом преобладают карбоксильные, карбонильные, ароматические компоненты ОВ, а в составе ОВ илистой фракции – алифатические компоненты ОВ и углеводы. Такое распределение ОВ можно объяснить закреплением в илистой фракции продуктов трансформации микробной некромассы, что связано с концентрированием микробной биомассы на поверхности почвенных минералов, в то время как для неразделенной на фракции почвы по сравнению с илистой фракцией значительно увеличивается доля органического вещества растительного происхождения (продукты трансформации лигнина). Также вследствие преобладания каолинита в составе илистой фракции на минеральной фазе может активнее протекать сорбция неполярных соединений. На химический состав ПОВ неразделенной на фракции почвы ризосферные процессы оказывают большее влияние (рис. 21) по сравнению с видом растения (рис. 22). Химический состав ПОВ илистой фракции также подвержен влиянию ризосферных процессов (рис. 23), но не вида растения (рис. 24). При этом для илистой фракции кластеризация образцов выражена слабее по сравнению с неразделенной на фракции почвой. Дискриминация между ризосферой и внеризосферным пространством обусловлена полосами в диапазонах 1000-1200 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} , 1200-1350 cm^{-1} , 1800-2000 cm^{-1} .

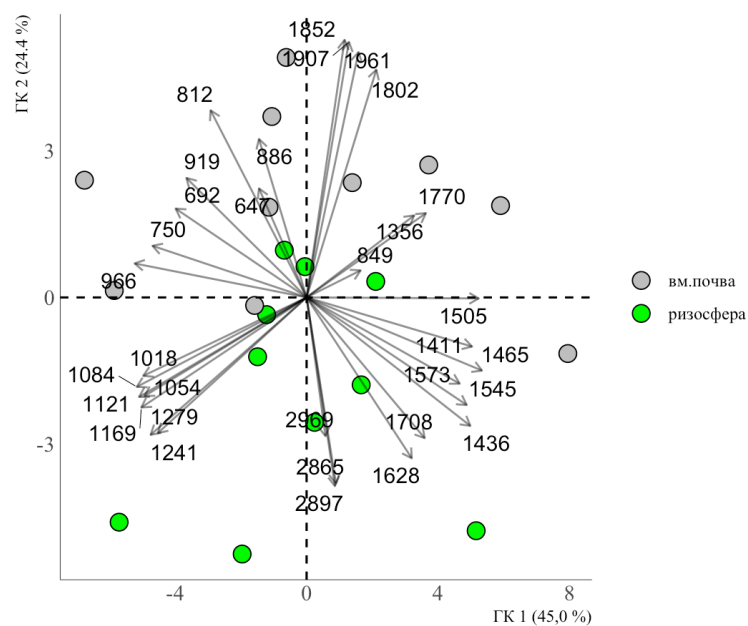


Рисунок 21. Кластеризация образцов почвы по относительным интенсивностям полос поглощения инфракрасного излучения (группировка по локусу).

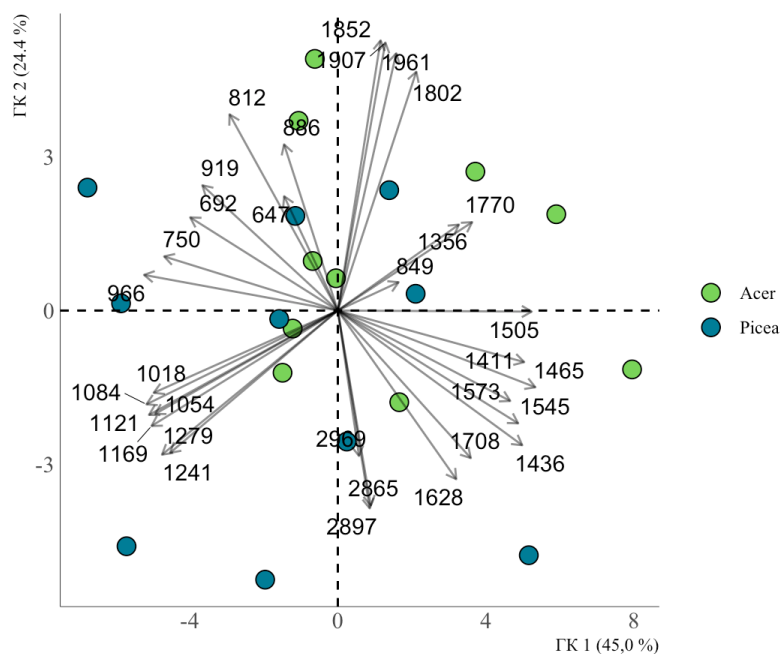


Рисунок 22. Кластеризация образцов почвы по относительным интенсивностям полос поглощения инфракрасного излучения (группировка по виду растения).

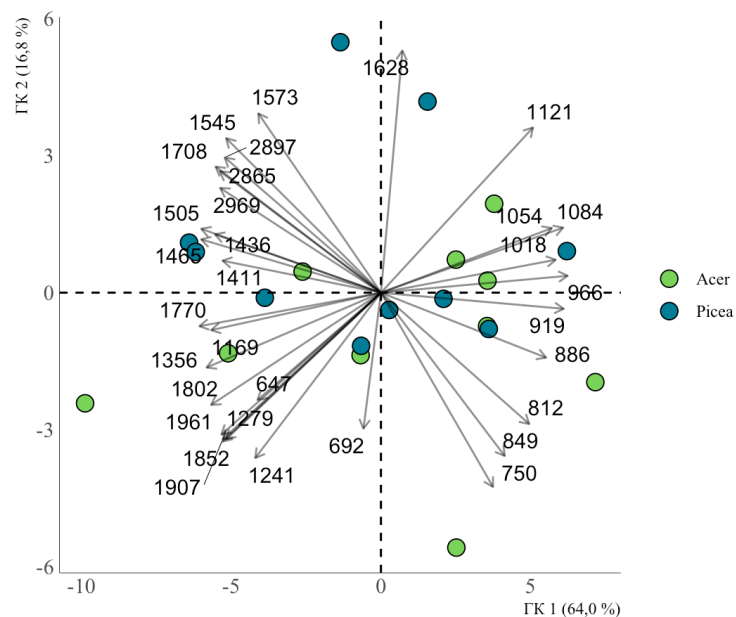


Рисунок 23. Кластеризация образцов илистой фракции по относительным интенсивностям полос поглощения инфракрасного излучения (группировка по локусу).

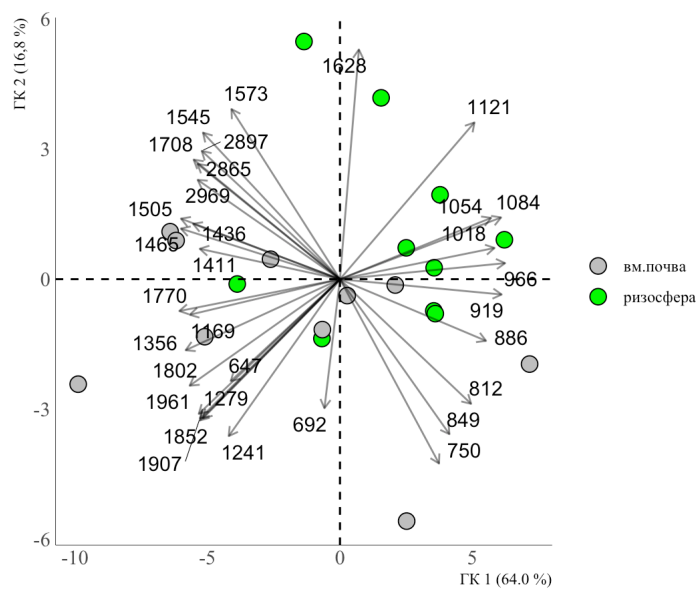


Рисунок 24. Кластеризация образцов илистой фракции по относительным интенсивностям полос поглощения инфракрасного излучения (группировка по виду растения).

В составе ПОВ илистой фракции ризосферы происходит относительное накопление полисахаридов и алифатических молекул, в составе илистой фракции вмещающей почвы — карбоксильных и амидных групп. Эта закономерность связана как с большей биологической активностью ризосферы, так и с преимущественной сорбцией неполярных компонентов ПОВ (см. выше). Меньшее содержание азот-содержащих соединений в илистой фракции почвы ризосферы по сравнению с илом вмещающей почвы можно объяснить их активной утилизацией микробами в ризосфере. Вероятно, на состав ОВ илистой фракции в большей степени влияет не состав растительного опада, а состав микробной некромассы и/или свойства поверхности глинистых минералов.

На кривых ДСК неразделенной на фракции почвы (рис. 24) идентифицируются 3 основных термических эффекта: дегидратации (50-150 °C), фазового перехода кварца из альфа- в бета-форму (573 °C) (Barwood & Hajek, 1979), а также экзотермический эффект термодеструкции ПОВ в области 250-450 °C. Связь этого термического эффекта с окислением ПОВ подтверждается корреляцией между количеством выделившейся энергии и содержанием углерода (рис. 26). Термический эффект окисления ПОВ удовлетворительно описывается после деконволюции экспериментальных кривых 4 условными компонентами с пиками в области 250-260, 300, 370, 430-450° C, которым были присвоены названия E_{хo}1, E_{хo}2, E_{хo}3 и E_{хo}4 соответственно. Кривые ДСК илистой фракции аналогичны термограммам почвы (рис. 25), но на них отсутствует термический эффект кварца, выражен эндотермический эффект дегидроксиляции каолинита (500-550 °C), а экзотермический эффект термодеструкции ПОВ описывается 3 условными компонентами с пиками в области 240-260, 280-300, 330-350 °C, соответствующих первым трём условным компонентам (E_{хo}1-E_{хo}3) на

кривых ДСК почвы. Четвертый компонент (430-450° С, Ехo4) на термограммах илистой фракции отсутствует.

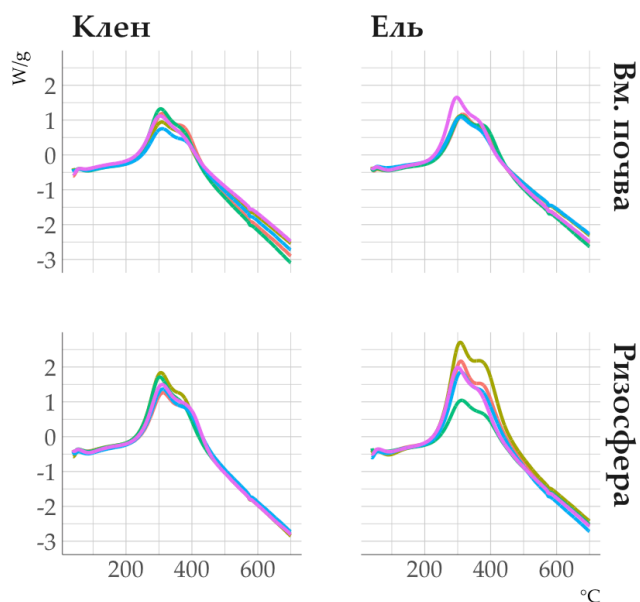


Рисунок 24. Кривые ДСК почвы (разными цветами показаны экспериментальные повторности).

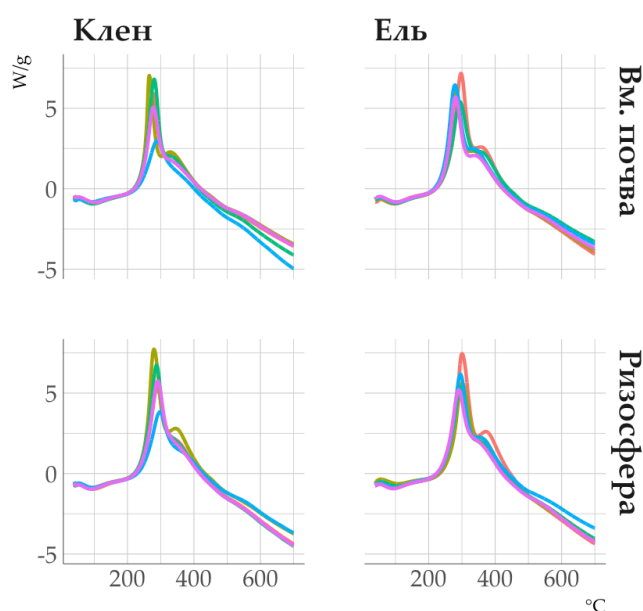


Рисунок 25. Кривые ДСК илистой фракции (разными цветами показаны экспериментальные повторности).

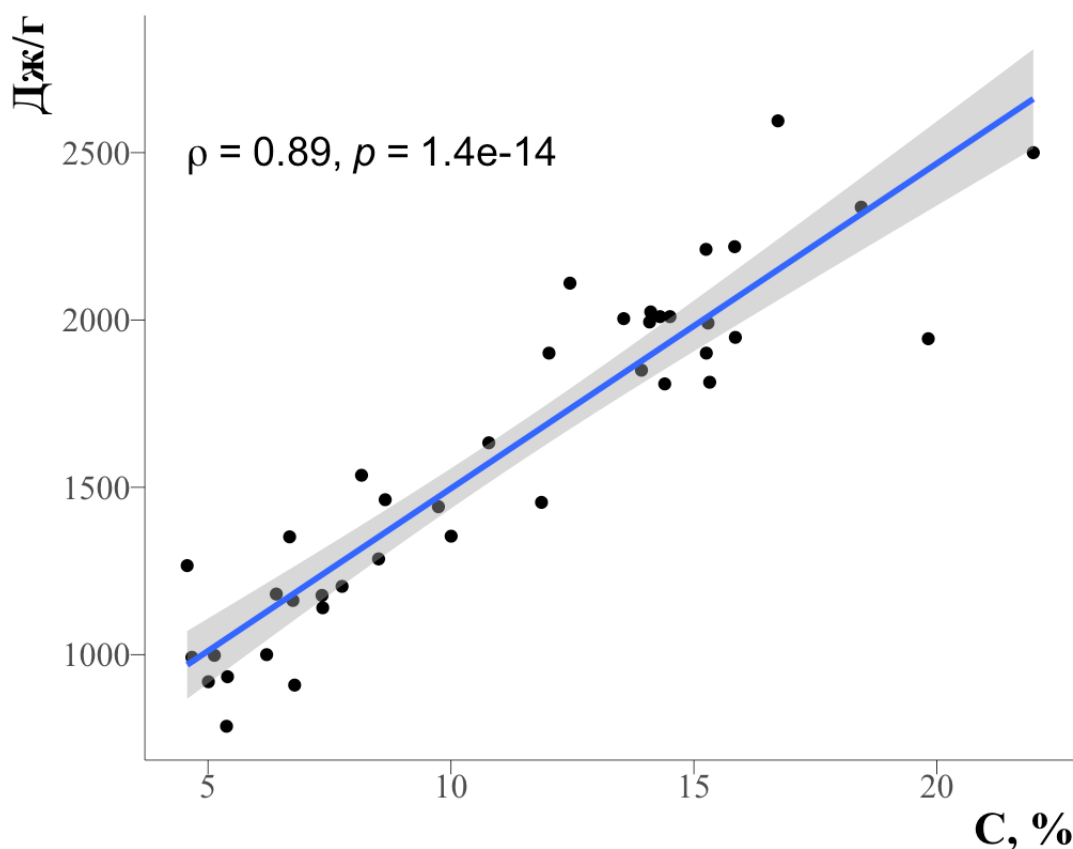


Рисунок 26. Взаимосвязь между энергией горения ПОВ (Дж/г) и содержанием углерода (%).

Однозначная идентификация химического состава соответствующих термических фракций ПОВ методом ТГА/ДСК невозможна, т.к. масс-спектрометрический анализ выделяющихся газов не проводился. В литературных источниках на кривых ДСК, полученных в атмосфере воздуха для образцов почв, отдельных гранулометрических фракций и препаратов ГВ, часто выявляются два экзотермических эффекта, соответствующих термической деструкции термолабильной и термостабильной фракций ПОВ в областях 300°C и 400-500°C соответственно. К термолабильной фракции относят углеводороды, углеводы и полисахариды, аминокислоты, пептиды; к термоустойчивой –

преимущественно ароматические молекулы, в т.ч. лигнин и продукты его трансформации (Dell'Abate et al., 2000; Dell'Abate et al., 2003; Lopez-Capel et al., 2005; Plante et al., 2005; Dorodnikov et al., 2007; Francioso et al., 2007; De la Rosa et al., 2008; Rovira et al., 2008; Plante et al., 2009; Barros et al., 2011; Kleber et al., 2011; Barros et al., 2014; Gao et al., 2015; Kučerík et al., 2018; Baretto et al., 2021). Эта интерпретация пиков подтверждается методами ЯМР, ИКС, ГХ/МС (Leinweber, Schulten, 1992; Francioso et al., 2007; Barros et al., 2011; Barros et al., 2014; Boguta et al., 2017), но не всегда возможно однозначно установить взаимосвязь между химическим составом и термической устойчивостью ПОВ, а термическая устойчивость соединения зависит не только от энергии активации реакции окисления, но и от прочности связи с минеральной фазой почвы.

Для уточнения возможной химической природы термических фракций ПОВ, был проведен корреляционный анализ площадей термических эффектов и интенсивности полос спектров DRIFTS. Результаты корреляционного анализа между площадями термических эффектов и интенсивностями полос DRIFTS свидетельствуют о высокой степени взаимосвязи различных комбинаций этих параметров (рис. 27). Площади термических эффектов 240-260, 280-300 и 330-370°C (Ехo1-Ехo3) положительно коррелируют с полосами 1099, 1160, 1185, 1238, 2860 и 2927 см⁻¹, что свидетельствует об их преимущественной связи с углеводами (в т.ч. целлюлозой), почвенными липидами и другими алифатическими веществами. Площадь термического эффекта при 430-450°C (Ехo4) положительно коррелирует с полосами, соответствующим ароматическим и карбоксильным структурам, что подтверждает предположение о его связи с наиболее глубоко трансформированным ПОВ. Эта интерпретация в целом соответствует данным других авторов (Baretto et al., 2021, Gao et al., 2015, Barros et al., 2011).

Несмотря на отсутствие значительных отличий в составе фракций ПОВ, соответствующих термическим эффектам Ехo1-Ехo3, их термическая устойчивость различна и, таким образом, определяется не только их химическим составом, но и степенью связи с минеральной фазой почвы.

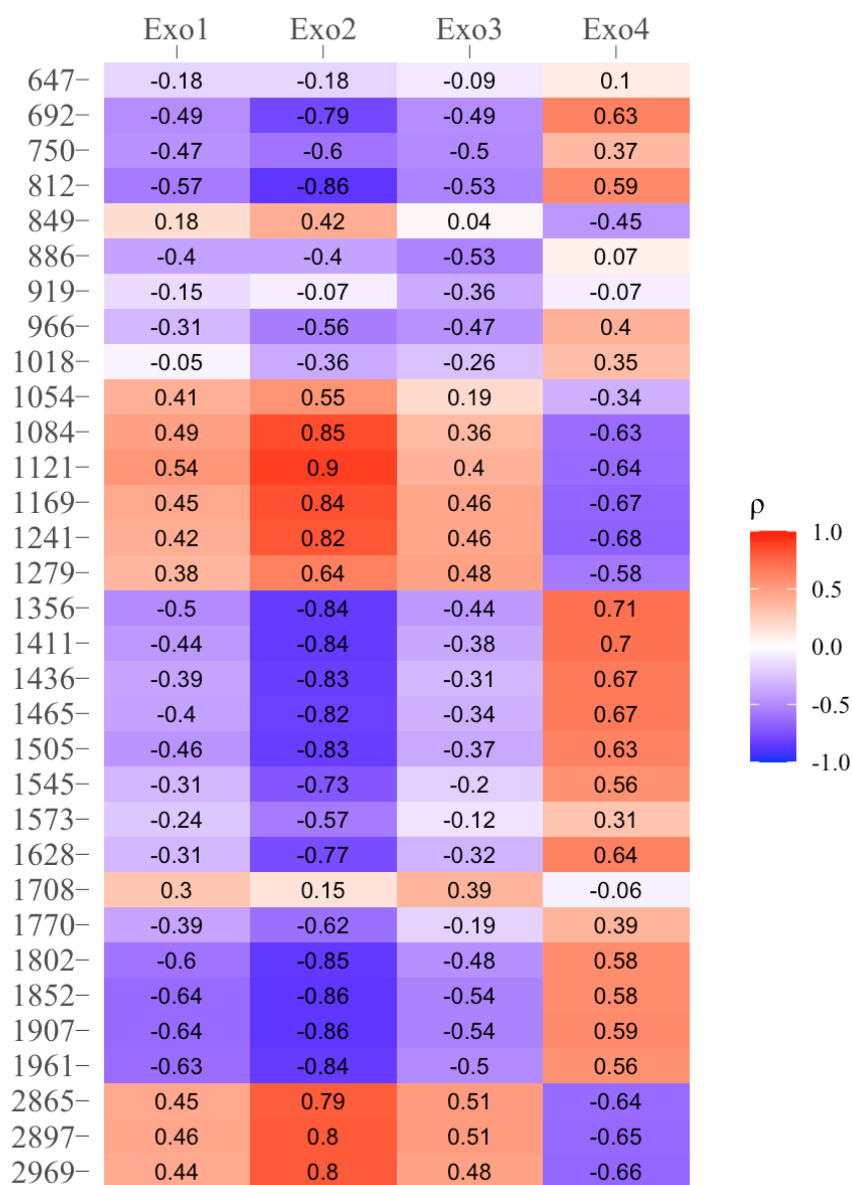


Рисунок 27. Корреляции между площадью термических эффектов и интенсивностью полос на спектрах диффузного отражения инфракрасного излучения.

Оценку термической устойчивости часто проводят на основании расчета термических индексов: TG_{50} (температура, при которой образец теряет половину массы), DSC_{50} (температура, при которой выделяется половина от общей энергии экзотермических реакций), ED (энергетическая плотность, energy density, которая рассчитывается как количество энергии, выделившейся при термической деструкции ОБ, нормированное на содержание углерода в почве) (Rovira et al., 2008; Plante et al., 2009; Duguay et al., 2010; Fernández et al., 2012; Feng et al., 2014; Barré et al., 2016). Предложены и другие индексы, например – отношение площадей двух экзотермических пиков деструкции ПОВ на кривых ДСК (Dell'Abate et al., 2000; Lopez-Capel et al., 2005; Plante et al., 2009; Gao et al., 2015). Этот подход лежит в основе определения степени гумификации по данным термического анализа, а также установления происхождения ГВ (Gonet, Cieslewicz, 1998; Provenzano, Senesi, 1999).

Индекс TG_{50} (температура половины потери массы) в ризосфере значительно меньше по сравнению с внеризосферным пространством для неразделенной на фракции почвы (рис. 28), что свидетельствует о накоплении во вмещающей почве ПОВ более глубокой степени трансформации, в то время как в ризосферу с опадом растений и биомассой/некромассой микроорганизмов поступает менее устойчивое (лабильное) органическое вещество. Различия в минеральном составе илистой фракции (табл. 3) не оказывают заметного влияния на термическую устойчивость ПОВ. Различия в индексе TG_{50} между почвой и илистой фракцией в большей степени выражены для ризосферы; общей закономерностью является увеличение TG_{50} в илистой фракции по сравнению с неразделенной на фракции почвы, что не может быть объяснено различиями в химическом составе ПОВ (в илистой фракции накапливаются преимущественно алифатические соединения и углеводы, термически менее устойчивые по сравнению с карбоксильными и

ароматическими компонентами ПОВ) и обусловлено, вероятно, с более прочной связью между ПОВ и минеральной матрицей в илистой фракции по сравнению с неразделенной на фракции почвой.

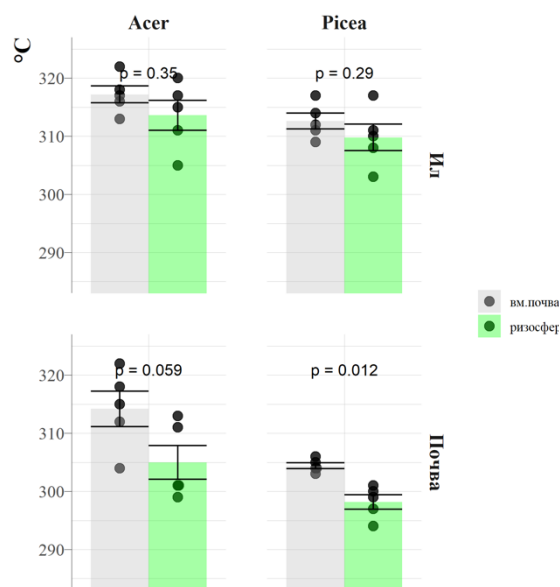


Рисунок 28. Индекс TG_{50} органического вещества почвы и илистой фракции

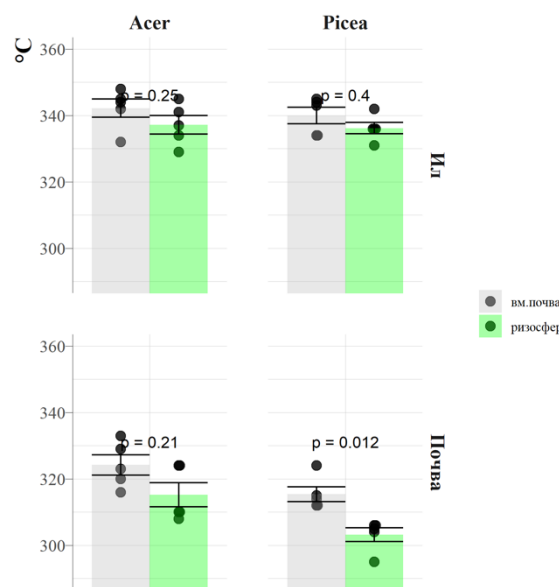


Рисунок 29. Индекс DSC_{50} органического вещества почвы и илистой фракции

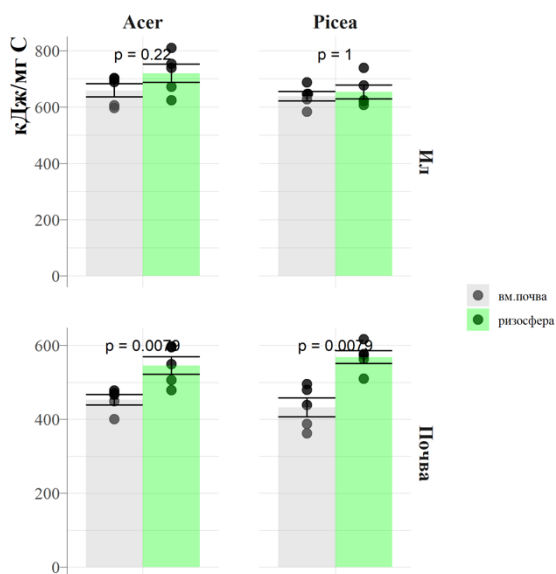


Рисунок 30. Энергетическая плотность органического вещества почвы и илистой фракции

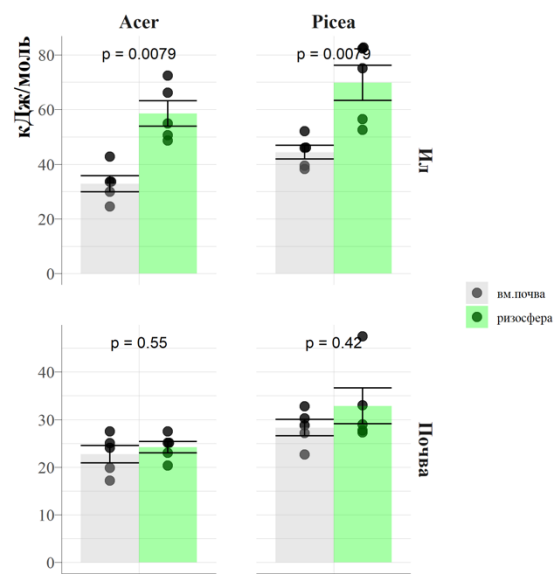


Рисунок 31. Энергия активации окисления органического вещества почвы и илистой фракции

Индекс DSC_{50} (температура выделения половины энергии экзотермической реакции окисления ПОВ), так же как и TG_{50} , служит мерой термической устойчивости ПОВ, поскольку чем меньше температура сгорания ПОВ, тем меньше требуемая энергия для разрушения компонентов ПОВ и тем меньше их термическая устойчивость (Baretto et al., 2021). Закономерности изменения величины индекса DSC_{50} в целом аналогичны индексу TG_{50} (рис. 29), поэтому подробно обсуждаться не будут.

Индекс ED (energy density, энергетическая плотность ПОВ – отношение количества выделяющейся энергии реакции сгорания ПОВ к содержанию углерода) соответствует тому количеству энергии, которое доступно для микроорганизмов при утилизации ПОВ, преимущественно за счет разрушения С-Н связей (Baretto et al., 2021). ED илистой фракции значительно больше по сравнению с неразделенной на фракции почвой (рис. 30), что соответствует данным ИК-спектроскопии, согласно которым в илистой фракции накапливаются алифатические компоненты, а в почве – ароматические и карбоксильные. В неразделенной на фракции почве, в отличие от илистой фракции, ED ризосферы значимо больше по сравнению с внеризосферным пространством.

Энергия активации окисления ПОВ неразделенной на фракции почвы не зависит от локуса почвы, но демонстрирует слабо выраженную зависимость от состава растительного сообщества: под елью эта величина больше (рис. 31). В илистой фракции энергия активации окисления ПОВ значительно увеличивается, причем различия между ризосферой и вмещающей почвой становятся значимыми для клена и ели. Увеличение этого показателя в илистой фракции объясняется более прочной связью ПОВ с минеральной матрицей. Увеличение энергии активации окисления ПОВ в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой может быть связано как со спецификой состава ПОВ ризосферы (рис. 23), так и относительным

накоплением минералов с лабильной кристаллической структурой (табл. 3), являющихся эффективным сорбентом по отношению к компонентам ПОВ. Более прочная сорбция ПОВ на минеральной фазе может приводить к значительному увеличению энергии активации окисления ПОВ (Barre et al., 2016) и увеличению его термической устойчивости (Danilin et al., 2023). Однако, согласно другим оценкам, ПОВ, прочно связанное с минеральной матрицей почв, характеризуется меньшими величинами энергии активации (Leifeld, von Lützow, 2014; Williams et al., 2018).

Из вышеприведенных данных также следует, что термические свойства ризосферы не могут быть оценены по термическим свойствам неразделенной на фракции почвы.

3.7. Модельные эксперименты по сорбции гуминового вещества на минералах³

Для изучения связи между свойствами сорбированного ГВ и изменением термодинамической устойчивости минералов были проведены эксперименты по обработке некоторых глинистых минералов растворами ГВ, выделенного из леонардита (ГВ-Лео) и горизонта Н (ГВ-ТПГ) торфянисто-подзолисто-глеевой почвы (описание почвенного профиля приведено в Приложении). Выбор двух разных препаратов объяснялся различиями в их составе и свойствах: ГВ-Лео отличается более высокой ароматичностью и термоустойчивостью по сравнению с ГВ-ТПГ.

Илистая фракция бентонитовой глины состоит преимущественно из монтмориллонита, межплоскостное расстояние которого в Са-форме составляет 1,49 нм и увеличивается после насыщения этиленгликолем до

³Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы в работе: 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. (1,36 п.л./1,00 п.л.).

1,72 нм (рис. 32). В составе каолинита в незначительных количествах присутствует слюда с d (001) 1,01 нм (рис. 32). На дифрактограмме мусковита диагностируются слабоинтенсивные пики от каолинита (0.72 нм), кварца (0.426 нм) и полевых шпатов (0.322 нм) (рис. 32).

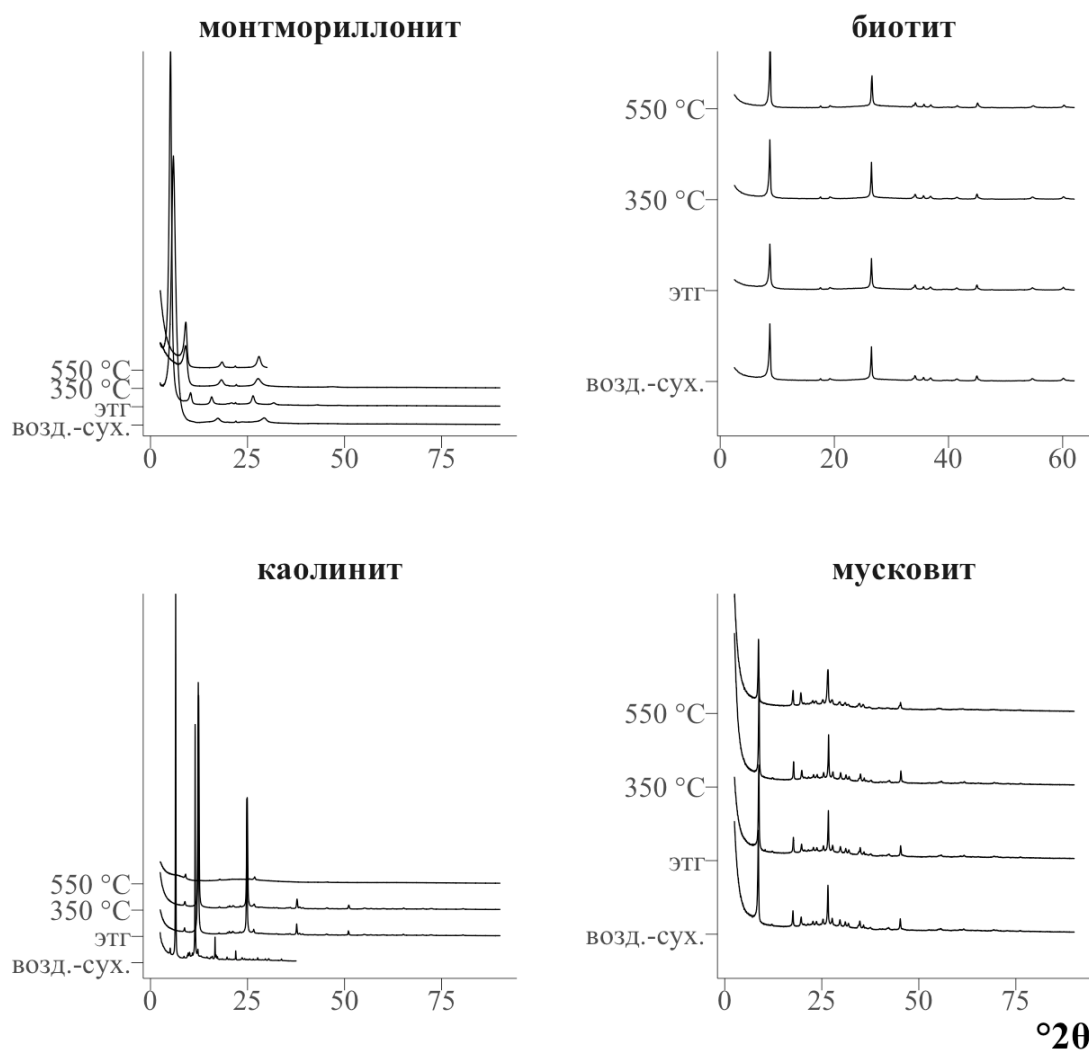


Рисунок 32. Дифрактограммы каолинита, монтмориллонита, мусковита, биотита.

На кривой ДСК монтмориллонита (рис. 33) видно, что пик дегидратации является двухвершинным с пиками в области 115 и 200°С, что часто наблюдается для смектитов, насыщенных двухвалентными

катионами (Karathanasis, 2008). Также на кривой ДСК присутствуют эндотермические эффекты с пиками в области 645°C и 865°C, которые соответствуют процессам дегидроксиляции и разрушению кристаллической решетки минерала (Önal, Sarikaya, 2007).

На кривой ДСК каолинита (рис. 33) явно выражен характерный для минералов группы каолинита (Karathanasis, 2008) эффект дегидроксиляции с пиком при примерно 550°C. Известно, что каолинит не способен к межслоевой сорбции воды, вследствие чего эндотермический эффект дегидратации выражен слабо и выявляется в области до 100°C), что соответствует потере физически адсорбированной воды (Karathanasis, 2008; Arab et al., 2015). На основании сравнения с термограммами, приведенными в литературных источниках, можно сделать вывод, что используемый каолинит в целом соответствует как эталонным (KGa-1(b), Clay Minerals Society), так и другим природным образцам (Pérez-Rodríguez et al., 2006; Cheng et al., 2011; Arab et al., 2015; Plevova et al., 2020).

На кривой ДСК мусковита (рис. 33) ярко выражен эндотермический эффект дегидратации (34-200°C). Этот факт расходится с литературными данными (Schomburg, Zwahr, 1997; Karathanasis, 2008), т.к. мусковит не способен к межслоевой сорбции воды. Наблюдаемый факт можно объяснить трансформационными изменениями мусковита вследствие его обработки кислотой (см. раздел Объекты и методы). Эффект дегидроксиляции слабо выражен, но присутствует экзотермический эффект с максимумом при 750°C, который, согласно литературным данным, соответствует разрушению кристаллической решетки минерала (Arab et al., 2015).



Рисунок 33. Кривые ДСК каолинита, монтмориллонита, мусковита, биотита.

3.7.1. Термический анализ сорбентов и сорбата (эксперимент с угольным гуминовым веществом)

На кривой ДСК каолинита выделяются два эндотермических эффекта: слабовыраженный в диапазоне 35-100 °C, соответствующий потере гигроскопической влаги и интенсивный в диапазоне температур 500-600 °C, обусловленный реакцией дегидроксиляции (рис. 34).

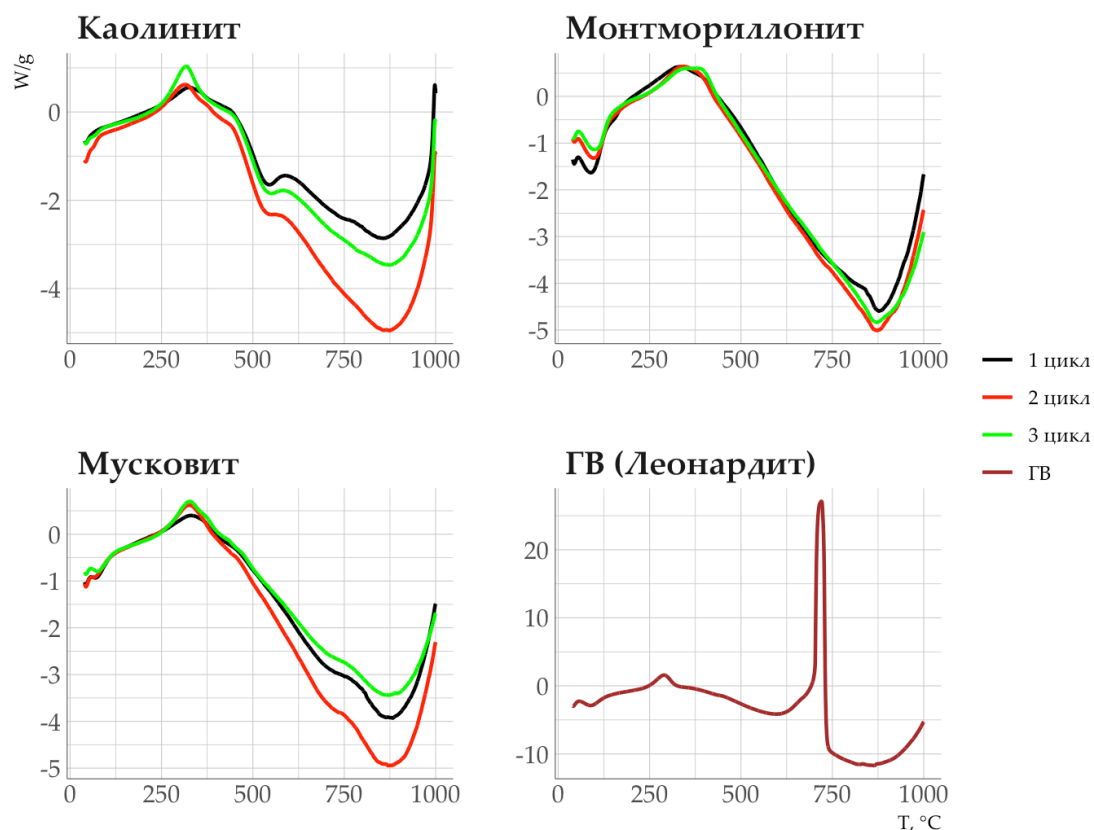


Рисунок 34. Кривые ДСК минералов, органо-минеральных комплексов и ГВ (леонардит).

На кривой ДСК препарата ГВ выделяются слабый эндотермический эффект при 80°С экзотермический эффект средней интенсивности с максимумом при 290°С и очень интенсивный экзотермический эффект, максимальная интенсивность которого наблюдается при температуре 740°С (рис. 34).

Сорбированное ГВ в большей степени обогащено N по сравнению с исходным ГВ. В органическом веществе, сорбированном на монтмориλλονите, каолините и мусковите, отношение C/N оказалось в 2,0, в 1,3 и в 3,6 раз меньше по сравнению с исходной ГВ соответственно (табл. 10).

Таблица 10. Содержание С, N и термические свойства органо-минеральных комплексов и ГВ (леонардит) (среднее из 2 повторностей).

Образец	N, %	C, %	C/N	DSC ₅₀	TG ₅₀	ED, кДж/мг С	Ea, кДж/моль CO ₂
Монтмориллонит	0,09	0,18	2,0	н/о	н/о	н/о	н/о
Каолинит	0,09	0,12	1,3	н/о	н/о	н/о	н/о
Мусковит	0,05	0,18	3,6	н/о	н/о	н/о	н/о
Монтмориллонит+ГК	0,17	3,10	18,2	404	441	1128	86
Каолинит+ГК	0,07	1,93	27,8	322	328	326	167
Мусковит+ГК	0,11	1,74	16,0	367	422	785	97
ГК	0,91	40,35	44,2	711	457	249	237

На кривых ДСК минералов после первого и последующих циклов сорбции ГВ в диапазоне температур 250–500°C появились два экзотермических эффекта (рис. 34). Далее по тексту эти максимумы обозначаются как E_{хo1} и E_{хo2} соответственно. Максимумы E_{хo1} и E_{хo2} у каолинита диагностируются при 320°C и в диапазоне 360-390° С (рис. 34), у монтмориллонита — в интервалах температур 330-350°C и 370-390°C (рис. 34), а у мусковита — при 330°C и 360°C соответственно (рис. 34). На кривых ДСК мусковита также идентифицирован слабоинтенсивный экзотермический эффект в диапазоне температур от 400 до 470°C (E_{хo3}). Интенсивный экзотермический эффект, наблюдаемый на кривой ДСК гуминовой кислоты при 750°C (рис. 34) на кривых ДСК минералов после сорбции ГВ отсутствует. На кривых ДСК минералов, обработанных гуминовой кислотой, экзотермические эффекты значительно смещены в высокотемпературную область относительно исходного экзотермического эффекта гуминовой кислоты при 290°C (рис. 34).

Отношение площадей пиков $Exo1/Exo2$ максимально для мусковита и минимально для монтмориллонита, величина этого отношения уменьшается от первого к третьему циклам сорбции (рис. 35).

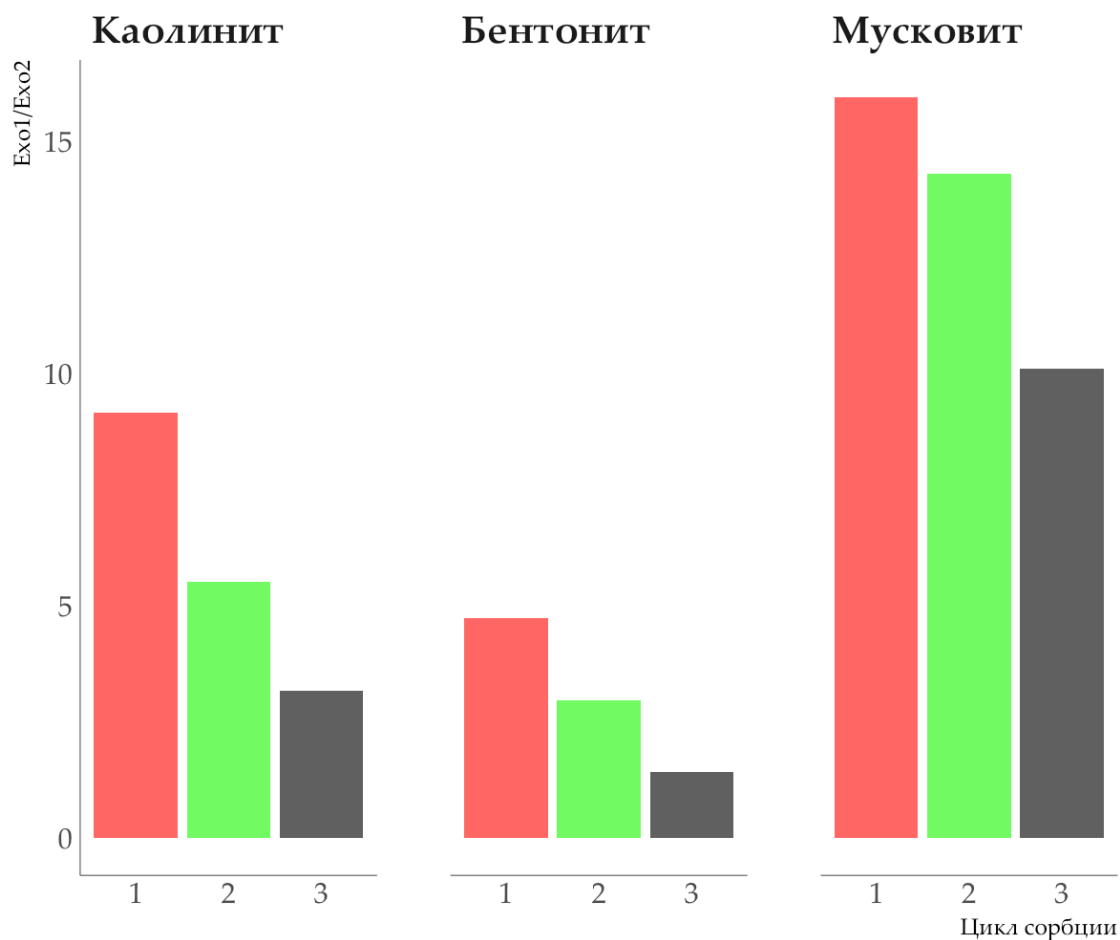


Рисунок 35. Отношение площадей пиков $Exo1/Exo2$ сорбированной ГВ (леонардит) (среднее из 2 повторностей).

После сорбции ГВ на кривых ДСК каолинита наблюдается смещение эндотермического эффекта минерала в области $500\text{--}550^\circ\text{C}$ в более низкотемпературную область (рис. 34). Для монтмориллонита и мусковита после сорбции ГВ смещение термических эффектов минералов, связанных с дегидроксилизацией, не наблюдалось.

Выделенные на кривой ДСК гуминовой кислоты экзотермический эффект средней интенсивности с максимумом при 290°C, слабовыраженный, но сопровождающийся потерей массы экзотермический эффект с максимумом $\approx 470^\circ\text{C}$ и очень интенсивный экзотермический эффект с максимумом при температуре 740°C (рис. 34) можно объяснить термическим разрушением органических структур различного строения. Согласно данным, полученным методами ДСК, ДТА, ЯМР, DRIFTS для ГВ, состав которых аналогичен ГВ, использованной в эксперименте, экзотермический эффект при температуре $\approx 300^\circ\text{C}$ обусловлен деструкцией углеводов и гидроксильированных алифатических структур, при температуре $\approx 470^\circ\text{C}$ происходит деструкция полиядерных систем, длинноцепочечных углеводов и азотсодержащих веществ, а в районе 700°C разрушаются продукты реакции поликонденсации наиболее термически устойчивых ароматических структур (Francioso et al., 2005; Francioso, Montecchio, 2007; Nasir et al., 2011).

В пересчете на единицу веса наибольшее количество ГВ сорбировано на монтмориллоните (табл. 10). Обработка монтмориллонита раствором ГВ с pH 4,5 привела к частичному замещению Ca^{2+} на H^+ в межслоях монтмориллонита без интеркаляции в межслоевое пространство (Chotzen et al., 2016; Chen et al., 2017).

В условиях проведенного нами эксперимента ГВ на всех минералах сорбировалось преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий на участках силоксановых поверхностей, не испытывающих влияния постоянного отрицательного заряда кристаллической решетки минерала. Гидрофильные компоненты ГВ также сорбируются на поверхности минералов. pH точки нулевого заряда (pH_{ТНЗ}) для бентонитовых глин составляет около 8 единиц (Kim, 2003; Hernández-Hernández et al., 2013), а pK_a силанольных и алюминольных групп монтмориллонита варьируют от

6,7 до 8,2 и от 4,8 до 8,5 соответственно (Zachara, Smith, 1994; Liu et al., 2013). $pH_{ТНЗ}$ мусковита, использованного в эксперименте, равен 8,1 (Kolchanova et al., 2021). Поскольку сорбция ГВ проводилась при значении pH 4,5, меньшем чем pK_a функциональных групп pH -зависимых поверхностей каолинита, мусковита и монтмориллонита, то эти функциональные группы частично были протонированы и доступны для сорбции депротонированных функциональных групп ГВ, pK_1 которых составлял 4,5. Амино-группы при pH 4,5 протонированы и заряжены положительно, поэтому также могли закрепляться на поверхности минералов посредством электростатического взаимодействия. Этот механизм в большей степени вероятен при сорбции ГВ на мусковите, имеющем высокий отрицательный заряд слоя. Высказанные предположения подтверждаются низкими значениями C/N сорбированного на мусковите органического вещества (табл. 10). На монтмориллоните, обладающем высокой емкостью катионного обмена и частично насыщенным Ca^{2+} , ГВ может удерживаться посредством мостиковых связей через ион Ca^{2+} . Из полученных данных можно заключить, что гидрофобный механизм сорбции ГВ в основном реализуется на каолините и монтмориллоните, а сорбция ГВ на мусковите в значительной степени определяется электростатическими взаимодействиями.

Сорбция ГВ на глинистых минералах сопровождается фракционированием не только по амфифильным свойствам, но и по химическому составу (von Lützow et al., 2006; Ghosh et al., 2009; Zhang et al., 2012; El-Sayed et al., 2019). На каолините избирательно сорбировались наиболее обеднённые азотом компоненты ГВ, а монтмориллонит и мусковит сорбировали больше азот-содержащих компонентов (табл. 10). При этом фракционирование ГВ по молекулярным массам в процессе сорбции не было выявлено (см. Приложение).

Увеличение температуры термодеструкции ГВ и уменьшение отношения площадей пиков E_{x01}/E_{x02} , убывающее в ряду мусковит > каолинит > монтмориллонит (рис. 34), свидетельствуют об увеличении содержания на поверхности твердой фазы более термически устойчивого ГВ по сравнению исходным ГВ. Асимметрия и двувёршинность экзотермического эффекта деструкции сорбированного ГВ становится наиболее четко выраженной после 3 цикла сорбции. Это можно объяснить как сорбцией компонентов ГВ с разной термической устойчивостью, так и изменением термической устойчивости ГВ вследствие многослойной сорбции. Согласно литературным данным, в процессе сорбции на минеральных поверхностях молекулы ГВ не образуют равномерный слой, а концентрируются на ограниченных участках (patches). При увеличении количества ГВ оно сорбируется преимущественно на этих участках, формируя слоистые структуры (Kaiser, Guggenberger, 2003; von Lützow et al., 2006). Также в литературе предложена концептуальная модель многослойной сорбции ГВ на участках поверхности каолинита, согласно которой по достижении насыщения первого слоя сорбированного ГВ на нем начинает формироваться второй слой, приводящий к конформационным изменениям первого и так далее (Zhu et al., 2016).

Термическая устойчивость сорбированного ГВ не уменьшается по мере насыщения, а наоборот, увеличивается (что отражается в увеличении площади эффекта E_{x02}). Вероятно, в условиях проведения эксперимента максимальная сорбция ГВ не была достигнута (Feng et al., 2014). Полученные результаты можно объяснить более прочным закреплением ГВ на поверхности минералов вследствие циклов высушивания, предусмотренных методикой эксперимента, или изменением сорбционных свойств минерала после образования органоминерального сорбционного комплекса (Ghosh et al., 2009).

После сорбции ГВ положение эндотермических эффектов дегидратации глинистых минералов смещается в область меньших температур, а их положение на кривых ДСК практически совпадает с положением аналогичного эффекта исходной ГВ. Гигроскопические свойства минерала после обработки раствором ГВ в наибольшей степени определяются именно сорбированной ГВ.

Смещение эндотермического эффекта дегидроксиляции каолинита в область более низких температур с 562°С в исходном каолините до 540-530° С после сорбции ГВ можно объяснить ослаблением связей в октаэдрической сетке и уменьшением ее термической устойчивости, но для подтверждения высказанного предположения требуются дальнейшие исследования.

Так как в результате обработки глинистых минералов раствором ГВ-Лео сорбировалась исключительно термолабильная фракция, в то время как термостабильная фракция, связанная с полиароматическими структурами, очевидно, не взаимодействовала с минералами, полученные органо-минеральные комплексы не могли использоваться для дальнейшего изучения влияния высокогумифицированного органического вещества на термодинамическую устойчивость минералов.

3.7.2. Термический анализ и химический состав сорбентов и сорбата (эксперимент с почвенным гуминовым веществом)

Обработка минералов раствором гуминовой кислоты привела к появлению новых полос поглощения на ИК-спектрах минералов в диапазонах 1000-1100 и 1500-1800 см⁻¹, являющихся также наиболее интенсивными полосами поглощения спектра исходного ГВ (рис. 36). Полосы поглощения в этих диапазонах соответствуют углеводам,

ароматическим структурам и карбоксильным группам в составе ГВ (табл. 9).

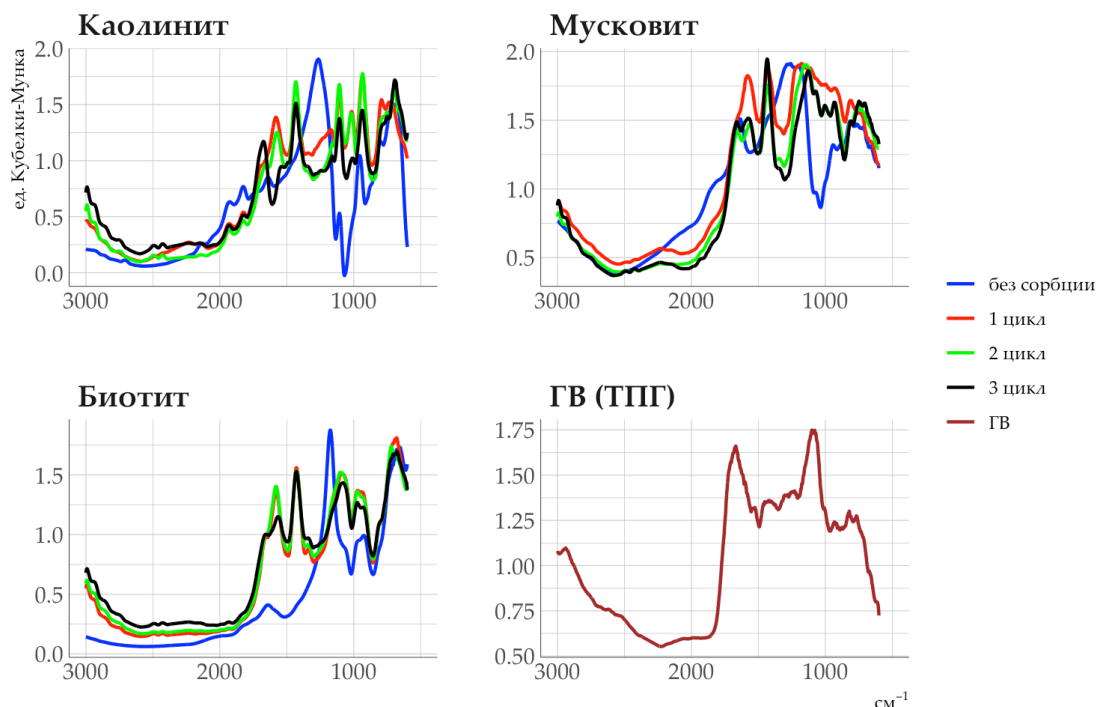


Рисунок 36. Спектры DRIFTS глинистых минералов, органо-минеральных комплексов и почвенной ГВ (ГВ-ТПГ).

В случае мусковита и биотита циклы сорбции влияют преимущественно на интенсивность полос поглощения, но химический состав сорбированного ГВ не претерпевает заметных изменений от первого к третьему циклам сорбции (рис. 36, рис. 37), что свидетельствует о преимущественной сорбции ГВ на сорбционных центрах минералов на всех циклах сорбции, в то время как изменение состава сорбированной ГВ могло бы свидетельствовать о появлении новых активных сорбционных центров вследствие многослойной сорбции. Химический состав ГВ, сорбированного на каолините, значительно варьирует между циклами сорбции (рис. 37), что свидетельствует о возможном протекании многослойной сорбции.

Кластеризация в координатах главных компонент полос поглощения в области $1200\text{--}1900\text{ см}^{-1}$, соответствующей наиболее интенсивным полосам поглощения исходной ГВ (рис. 36), позволила выявить различия в составе полученных органо-минеральных комплексов (рис. 37). Комплексы мусковита и биотита с ГВ образуют самостоятельные кластеры: мусковит дискриминируется по интенсивности полос 1212 , 1240 (карбоксильные, фенольные группы), $1778\text{--}1897\text{ см}^{-1}$ (карбоксильные группы); биотит – по интенсивности полос $1535\text{--}1594\text{ см}^{-1}$ (ароматические соединения). В составе сорбированного ГВ на каолините при увеличении числа циклов сорбции уменьшается доля карбоксильных групп и увеличивается доля ароматических (1666 , 1692 см^{-1}) и алифатических (1482 см^{-1}) компонентов.

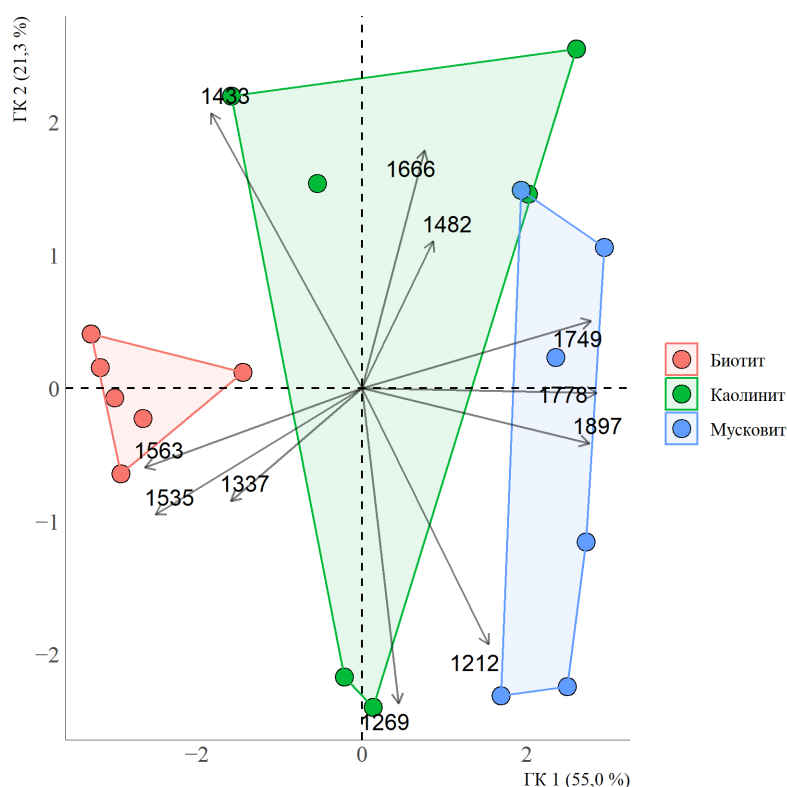


Рисунок 37. Кластеризация органо-минеральных комплексов в координатах главных компонент по интенсивностям полос поглощения инфракрасного излучения.

Таким образом, по составу функциональных групп сорбированной ГВ комплекс каолинит-ГВ-ТПГ сходен с составом илистой фракции ризосферы, а комплекс мусковит-ГВ-ТПГ – с составом илистой фракции вмещающей почвы. Как показано ранее (табл. 3), в ризосфере клена и ели уменьшается доля минералов группы слюд и иллита по сравнению с вмещающей почвой, что объясняет полученное сходство между свойствами сорбированной ГВ и ОВ илистых фракций.

На кривой ДСК препарата ГВ выделяются слабый эндотермический эффект при 100°C и широкий интенсивный экзотермический эффект в границах от 350 до 600°C, максимальная интенсивность которого наблюдается при температуре 450°C (рис. 38).

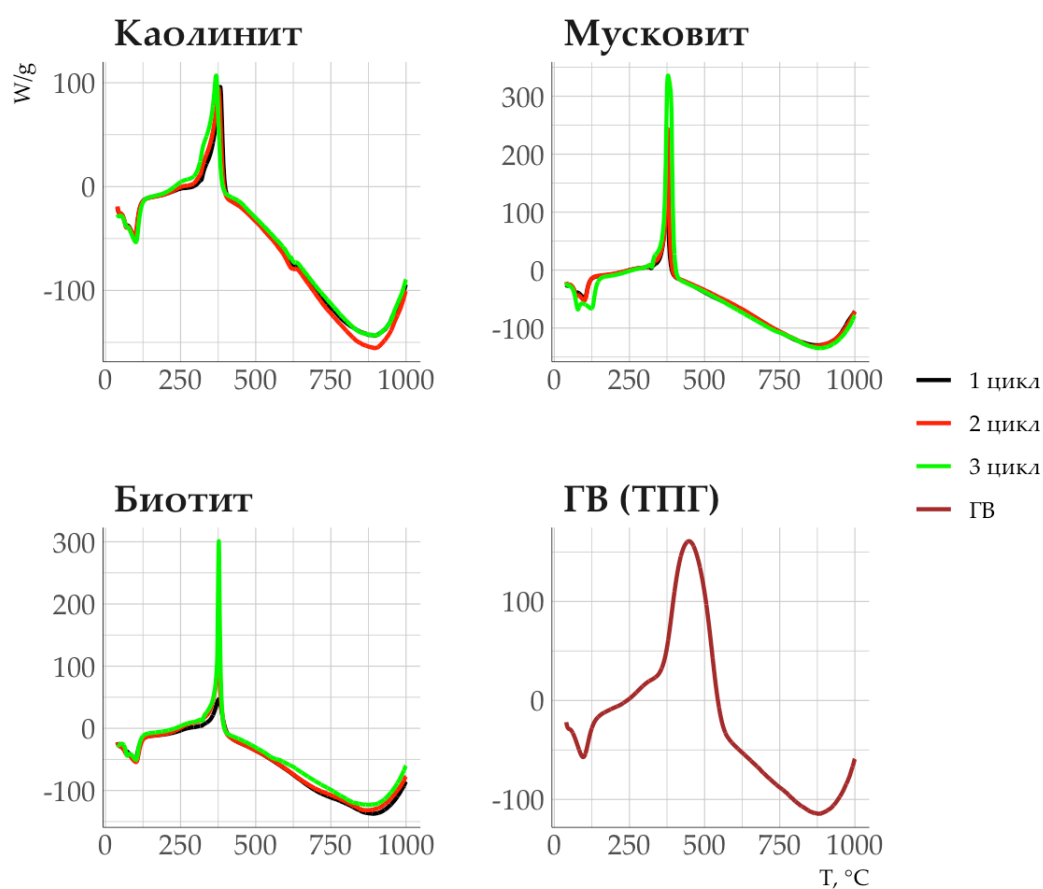


Рисунок 38. Кривые ДСК минералов, органо-минеральных комплексов и ГВ (ТПГ).

На кривых ДСК минералов после первого и последующих циклов сорбции ГВ в диапазоне температур 300–400°C появился узкий пик экзотермического эффекта (рис. 38), удовлетворительно описываемый моделью с двумя компонентами с пиками экзотермических эффектов при 360 и 380°C. Далее в рамках раздела эти максимумы обозначаются как E_{хo1} и E_{хo2} соответственно. На кривых ДСК минералов, обработанных раствором ГВ, экзотермические эффекты значительно смещены в низкотемпературную область относительно исходного диффузного экзотермического эффекта ГВ при 450°C, являющегося комбинацией нескольких термических эффектов с близкими температурами (рис. 38). Выявленные экзотермические эффекты связаны с термодеструкцией сорбированного ОВ. Значительное сужение экзотермического эффекта окисления ГВ после сорбции связано с избирательной сорбцией одного из компонентов ГВ, образующей пик при 450°C.

В наибольшей степени эффект E_{хo1} выражен у каолинита. Отношение площадей пиков E_{хo1}/E_{хo2} максимально для каолинита и минимально для мусковита, при этом величина этого отношения для каолинита и мусковита увеличивается, а для биотита – уменьшается (рис. 39). Это свидетельствует об уменьшении термической устойчивости сорбированного ГВ на каолините и мусковите и увеличении – на биотите при увеличении числа циклов сорбции. Двувершинность экзотермического эффекта окисления ГВ, как обсуждалось ранее, может быть связана с сорбцией компонентов ГВ с разной термической устойчивостью или изменением термической устойчивости ГВ вследствие многослойной сорбции. В случае каолинита последнее предположение косвенно подтверждается данными инфракрасной спектроскопии, т. к. состав сорбированного ГВ значительно изменяется при увеличении числа циклов сорбции (рис. 36). Это же объясняет и уменьшение термической устойчивости ГВ на каолините при увеличении числа циклов сорбции, т.к.

внешние слои ГВ обладают меньшей термоустойчивостью по сравнению с внутренними за счет менее прочной связи с минералом.

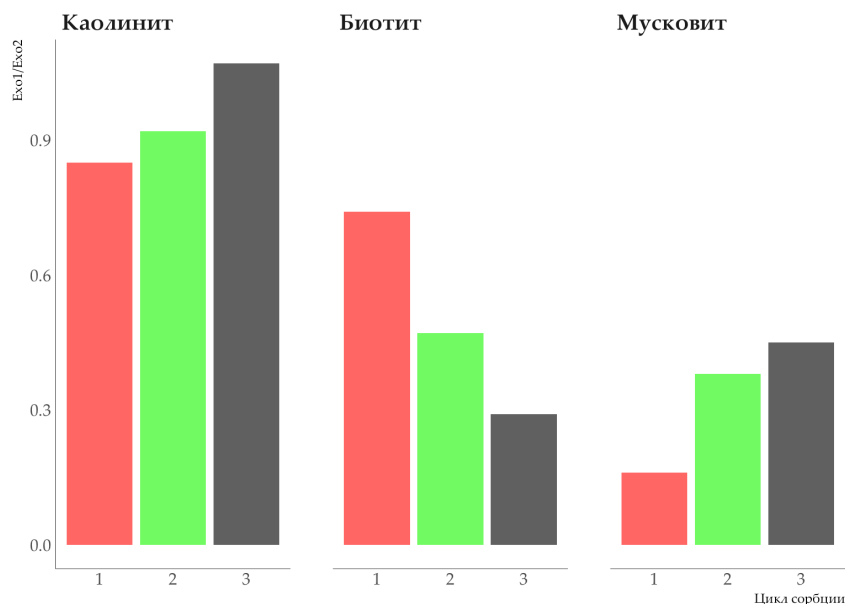


Рисунок 39. Отношение площадей пиков Eho1/Eho2 сорбированной ГВ (ТПГ) (среднее из 2 повторностей).

Возможные причины уменьшения термической устойчивости сорбированного ГВ на мусковите после нескольких циклов сорбции обсуждались в разделе 3.7.1. Для биотита, также относящегося к минералам группы слюд, получена противоположная закономерность, что может быть связано с более прочной сорбцией ГВ на поверхности минерала за счет взаимодействия с железом в составе кристаллической решетки.

Наиболее эффективным сорбентом по отношению к ГВ является каолинит. Биотит и мусковит значительно не отличаются по эффективности сорбции ГВ в пересчете на массу (табл. 11). Причины более эффективной сорбции ГВ на каолините по сравнению со слюдами связаны с условиями эксперимента (рН раствора сорбата 4,5), в рамках

которого ГВ сорбируется преимущественно за счет гидрофобных связей (см. раздел 3.7.1).

Сорбция ГВ-ТПГ на минералах привела к его фракционированию по химическому составу. Сорбция на биотите практически не привела к изменению C/N ГВ, в то время как после сорбции на каолините и мусковите отношение C/N значительно увеличилось, что свидетельствует об обеднении сорбированной ГВ соединениями азота, причем на каолините было сорбировано меньше азот-содержащих соединений, чем на мусковите. Аналогичные результаты были получены и в сорбционном эксперименте с ГВ леонардита (см. раздел 3.7.1).

Согласно индексам TG₅₀ и DSC₅₀, термическая устойчивость сорбированного ГВ формально уменьшилась относительно исходного ГВ (табл. 11). Форма экзотермического эффекта исходного ГВ в области 350-600°C свидетельствует о его многокомпонентной природе. Выявленная закономерность может быть связана с избирательной сорбцией относительно термолабильных компонентов ГВ, в то время как относительно термостабильные компоненты ГВ, для которых характерные температуры деструкции составляют 450°C и более, такие как длинноцепочечные углеводороды и конденсированные ароматические молекулы, не были сорбированы. По TG₅₀ и DSC₅₀ термическая устойчивость ГВ, сорбированной на минералах, уменьшается в ряду мусковит > биотит > каолинит, что связано с химическим составом сорбированного ГВ, и, возможно, его конформацией на поверхности минерала. Мусковит и биотит сорбируют на своей поверхности преимущественно устойчивые к термодеструкции карбоксильные группы и ароматические фрагменты в составе ГВ, в то время как каолинит также активно сорбирует алифатические и, предположительно, углеводные компоненты ГВ, отличающиеся меньшей термической устойчивостью.

Таблица 11. Содержание С, N и термические свойства органо-минеральных комплексов и ГВ (ТПГ) (среднее из 2 повторностей)

Образец	С, %	N, %	C/N	TG ₅₀	DSC ₅₀	ED, кДж/мг С	Ea, кДж/мол ь CO ₂
Каолинит	0,12	0,09	-	н/о	н/о	н/о	н/о
Мусковит	0,18	0,05	-	н/о	н/о	н/о	н/о
Биотит	0,12	0,06	-	н/о	н/о	н/о	н/о
Каолинит+ГК	5,46	0,28	19,7	378	365	908	173
Мусковит+ГК	4,56	0,32	14,3	402	410	1599	41
Биотит+ГК	4,39	0,38	11,6	397	395	2281	83
ГК	27,6 3	2,30	12,0	411	466	742	150

Термические свойства сорбированной на минералах ГВ в большей степени соответствуют свойствам илистой фракции, а не неразделенной на фракции почвы, причем сорбированная на каолините ГВ характеризуется меньшими величинами TG₅₀, DSC₅₀, и большей энергией активации окисления по сравнению с ГВ, сорбированной на мусковите (табл. 11), что, как и в случае сопоставления состава функциональных групп сорбированной ГВ и ОВ илистой фракции, делает свойства комплекса каолинит-ГВ-ТПГ ближе к свойствам ОВ ризосферы, а комплекса мусковит-ГВ-ТПГ — к свойствам ОВ вмещающей почвы. ED увеличивается в ризосфере по сравнению с вмещающей почвой (рис. 29), но уменьшается при сорбции ГВ на каолините по сравнению с мусковитом (табл. 11). Причина этого противоречия может быть связана с различиями в свойствах сорбирующей минеральной матрицы: в сорбционных экспериментах использовали чистые минералы, в то время как в почве ОВ

сорбируется преимущественно на смешанослойные структуры в присутствии микроорганизмов, способных активно трансформировать ПОВ в процессе сорбции.

3.8. Влияние сорбции гуминового вещества на термодинамическую устойчивость глинистых минералов

Сорбция ГВ приводит к значительному изменению индекса насыщенности всех минералов, что свидетельствует о влиянии не только растворенного, но и сорбированного органического вещества на термодинамическую устойчивость минералов в почве. По степени термодинамической устойчивости в условиях модельного почвенного раствора минералы располагаются в ряду каолинит > мусковит > биотит (рис. 40).

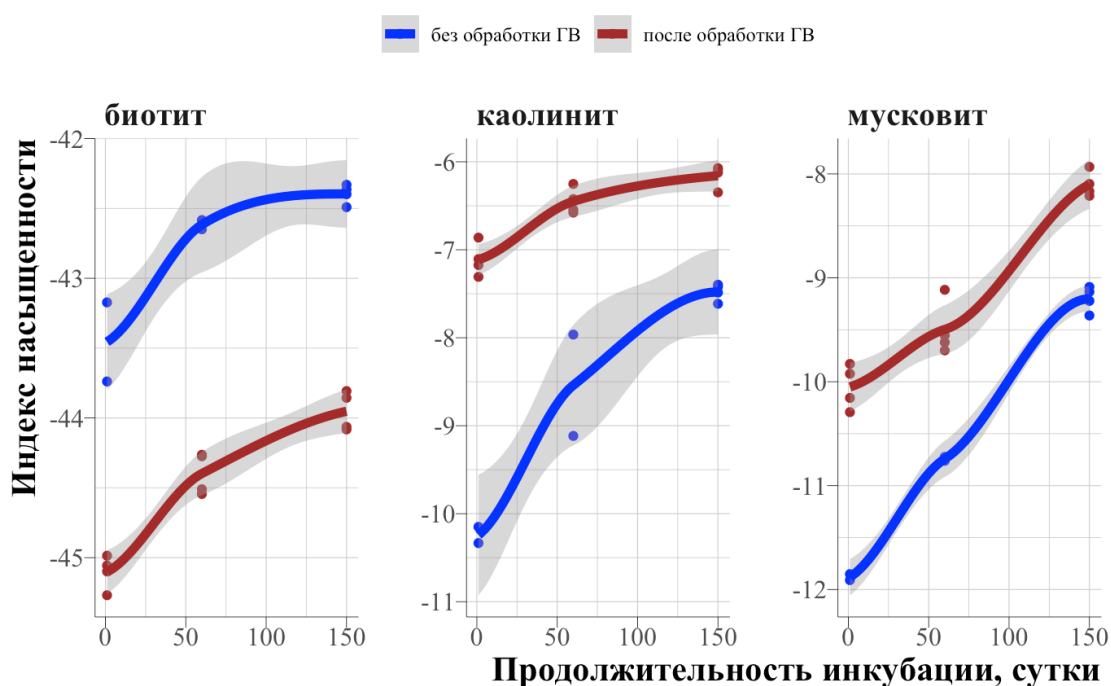


Рисунок 40. Зависимость индексов насыщенности глинистых минералов и органо-минеральных комплексов от продолжительности инкубации.

Влияние сорбированного ГВ на термодинамическую устойчивость глинистых минералов может заключаться в двух механизмах с противоположным действием. Сорбция органического вещества может приводить к частичному разрушению кристаллической решетки минерала (Tan, 1975; Ochs, 1996), вследствие чего увеличивается скорость растворения минерала и в условиях отсутствия оттока раствора увеличивается ионное произведение активностей катионов-компонентов кристаллической решетки, что, в свою очередь, приводит к увеличению индекса насыщенности. В условиях ненасыщенности контактирующего с минералом раствора увеличение индекса насыщенности означает приближение к равновесному состоянию, которому соответствует величина $SI = 0$. Такая закономерность наблюдается для каолинита и мусковита (рис. 40): обработка раствором ГВ приводит к увеличению SI этих минералов на 1-3 ед., причем различие между чистым минералом и органо-минеральным комплексом максимально на начальных этапах инкубации и уменьшается с увеличением длительности инкубации. Сорбция ГВ на каолините может приводить к уменьшению температуры дегидроксидации, что свидетельствует о частичном разрушении кристаллической решетки (Danilin et al., 2023).

Второй механизм заключается в частичной или полной изоляции поверхности минерала от контактирующего раствора слоем сорбированного ГВ (Ochs, 1996), что затрудняет переход ионов из кристаллической решетки в раствор и приводит к уменьшению ионного произведения активностей по сравнению с необработанным раствором ГВ минералом, и, как следствие, уменьшению индекса насыщенности. В таком случае система с минералом после сорбции органического вещества находится дальше от состояния равновесия по сравнению с чистым минералом. Этот вариант соответствует опыту с биотитом (рис. 40), в

котором сорбция ГВ привела к уменьшению индекса насыщенности примерно на 2 ед.

Таким образом, термодинамическая устойчивость каолинита и мусковита после сорбции ГВ увеличилась, т.к. обработка раствором ГВ, возможно, привела к частичному растворению наименее устойчивых кристаллитов. Свойства органо-минеральных комплексов каолинит-ГВ и мусковит-ГВ примерно соответствуют свойствам илистой фракции ризосферы и внеризосферного пространства подзолистого почвенного горизонта. Таким образом, и в ризосфере, и во вмещающей почве следует ожидать увеличения термодинамической стабильности минералов после сорбции ГВ при слабом оттоке влаги.

Влиянием растворенного в жидкой фазе ГВ можно пренебречь, т.к. методика получения органо-минеральных комплексов предусматривала полное удаление водозкстрагируемой ГВ при нейтральной реакции среды, а растворимость в воде ГВ при кислой реакции среды, соответствующей условиям инкубационного эксперимента, минимальна.

На изменение термодинамической устойчивости минералов не оказало влияние фракционирование ГВ по химическим и термическим свойствам вследствие сорбции. Таким образом, в условиях проведенного модельного эксперимента на термодинамическую устойчивость минералов в наибольшей степени влияет конформация ГВ на поверхности минерала. Одно- и многослойная сорбция ГВ (в случае мусковита и каолинита соответственно) оказывает аналогичное влияние на индекс насыщенности минерала (увеличивается после сорбции ГВ) и не влияет на скорость достижения равновесия по сравнению с исходным минералом. Уменьшение термодинамической устойчивости биотита связано с формированием изолирующего слоя ГВ на поверхности минерала, удерживаемого связью с Fe в составе кристаллической решетки, что затрудняет переход продуктов растворения биотита в раствор и приводит

к уменьшению индекса насыщенности по сравнению с исходным минералом. Более прочный характер связи сорбированного ГВ на биотите подтверждается данными термического анализа (рис. 38). Известно, что гуминовые вещества образуют прочную связь с железом (Kodama, Schnitzer, 1983; Das et al., 2014). Следовательно, основным отличием биотита от остальных минералов является сильное сродство сорбированного ГВ к Fe в составе кристаллической структуры (Zhang et al., 2012; Gouré-Doubi et al., 2018). Высокое сродство растворенного почвенного ГВ к катионам металлов с переменной валентностью было выявлено на примере анализа равновесной жидкой фазы подзолистой почвы (рис. 7).

3.9. Связь между свойствами почвенного органического вещества и термодинамической устойчивостью глинистых минералов

Каолинит является преобладающим минералом (42-51 %) в составе илистой фракции изучаемых образцов (табл. 3), а доли минералов с лабильной кристаллической структурой (20-32 %) и минералов группы слюд (21-34 %) примерно равны, но доля первых увеличивается в ризосфере, а доля слюд – во вмещающей почве. При этом доля биотита в составе илистой фракции подзолистой почвы весьма мала в связи с его малой термодинамической устойчивостью.

Выявлена слабая обратная корреляция между индексами насыщенности минералов и содержанием углерода органического вещества в илистой фракции (рис. 41). Однако, согласно результатам инкубационного эксперимента, сорбция ПОВ увеличивает термодинамическую устойчивость каолинита и мусковита (рис. 39) за счет накопления наиболее устойчивых продуктов выветривания. При этом коэффициент корреляции $\rho = -0,49$ свидетельствует о существовании иных

факторов, влияющих на индексы насыщенности минералов помимо содержания органического углерода. Главным фактором является микробиологическая активность, которая приводит к интенсивному выветриванию минералов и накоплению наиболее устойчивых кристаллитов (см. обзор литературы). В данном случае увеличение индекса насыщенности при уменьшении содержания ПОВ может быть связано с увеличением микробной активности, приводящей не только к интенсификации выветривания минералов, но и минерализации ПОВ (Ehrlich, 1996; Banfield et al., 1999; Bonneville et al., 2011).

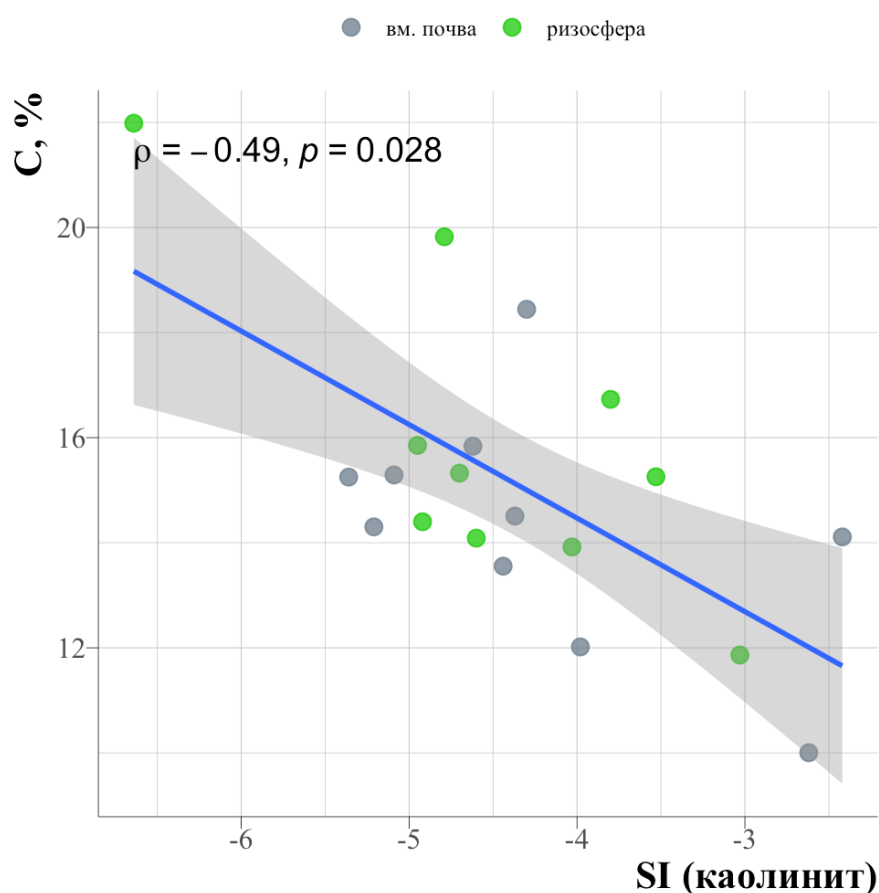


Рисунок 41. Зависимость между содержанием углерода органического вещества в илистой фракции и индексом насыщенности (на примере каолинита, для остальных минералов – аналогично).

Химический состав ПОВ также оказывает значимое, но относительно слабое влияние на индексы насыщенности глинистых минералов. Согласно полученным результатам, сорбция неароматического ПОВ на поверхности минералов может приводить к увеличению индекса насыщенности. Положительная корреляция между индексами насыщенности и полосами поглощения на спектрах DRIFTS наблюдается для полос 692-750 см^{-1} , отрицательная – для полос 1505 ($\text{C}=\text{C}$ ароматических колец), 1708 (карбоксильная связь) см^{-1} (рис. 42).

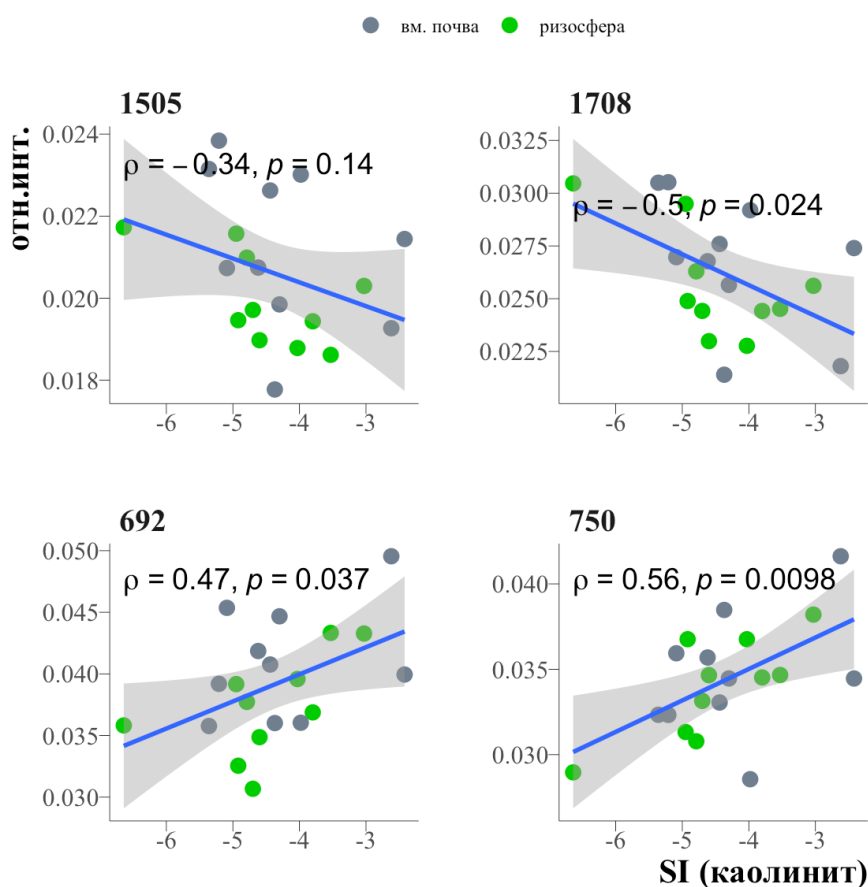


Рисунок 42. Зависимость между интенсивностями полос поглощения 692, 750, 1505, 1708 см^{-1} и индексом насыщенности (на примере каолинита, для остальных минералов – аналогично).

Отрицательная корреляция между SI и полосой 1708 см^{-1} согласуется с результатами инкубационного эксперимента, согласно

которым сорбция карбоксильных групп в составе ГВ приводит к уменьшению SI вследствие частичного разрушения кристаллической решетки минералов. Однако, интенсивность других полос, соответствующих колебаниям карбоксильной связи, не коррелирует с SI. Возможное объяснение связано с тем, что только полоса соответствует карбоксильным группам в составе сорбированного ПОВ. Отрицательная корреляция между SI и полосой 1505 см^{-1} может быть связана с термодинамической устойчивостью минералов опосредованно через микробную активность: более активная гумификация приводит и к частичному растворению минералов (Zhu et al., 2016; Finlay et al., 2020).

Полоса 750 см^{-1} связана с присутствием полиароматических соединений. Эта взаимосвязь согласуется с увеличением SI при сорбции ароматических компонентов ГВ на биотите в рамках инкубационного эксперимента (рис. 39). Связь полосы 692 см^{-1} с составом ПОВ на данный момент не установлена и требует дальнейших исследований.

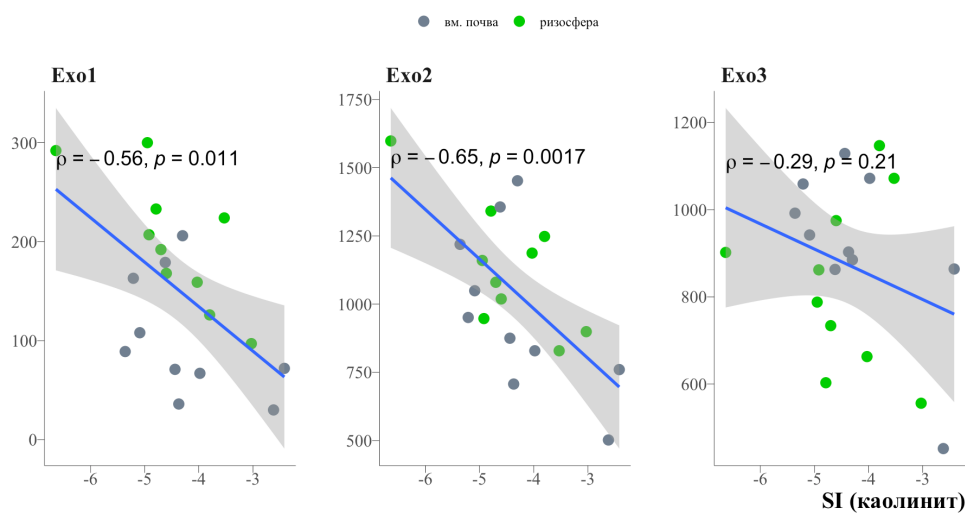


Рисунок 43. Зависимость между площадью экзотермических эффектов сгорания органического вещества илистой фракции и индексом насыщенности (на примере каолинита, для остальных минералов — аналогично).

Термические свойства ОВ илистой фракции связаны с химическим составом ОВ (рис. 43), но они также являются источником информации о прочности связи ПОВ на минеральной матрице почвы. Взаимосвязь между индексами насыщенности и энергией активации окисления ПОВ отсутствует; вероятно, это связано с невозможностью измерить энергию активации окисления отдельных фракций ПОВ по степени связи с минеральной матрицей.

Экзотермический эффект на кривых ДСК илистой фракции был разложен на три термических эффекта: E_{xo1} , E_{xo2} , E_{xo3} , пронумерованных в порядке увеличения температуры горения (см. раздел 3.6). Индексы насыщенности минералов отрицательно коррелируют с площадью экзотермических эффектов E_{xo1} и E_{xo2} (рис. 43). При этом все 3 термических эффекта имеют схожий состав функциональных групп (рис. 27), вследствие чего природа этих эффектов связана с различиями в степени связи ПОВ с минеральной матрицей почвы (E_{xo1} – наименее прочно связанная фракция, E_{xo3} – наиболее прочно связанная фракция ПОВ). Таким образом, термодинамическая устойчивость минералов уменьшается при увеличении содержания относительно термолабильных фракций ПОВ. Аналогичная закономерность была показана и для общего содержания углерода (рис. 41), что может быть связано с накоплением соединений углерода в илистой фракции в форме термолабильных соединений, относительно слабо взаимодействующих с почвенными минералами. Взаимосвязь индексов насыщенности и содержания углерода обсуждалась ранее в этом разделе.

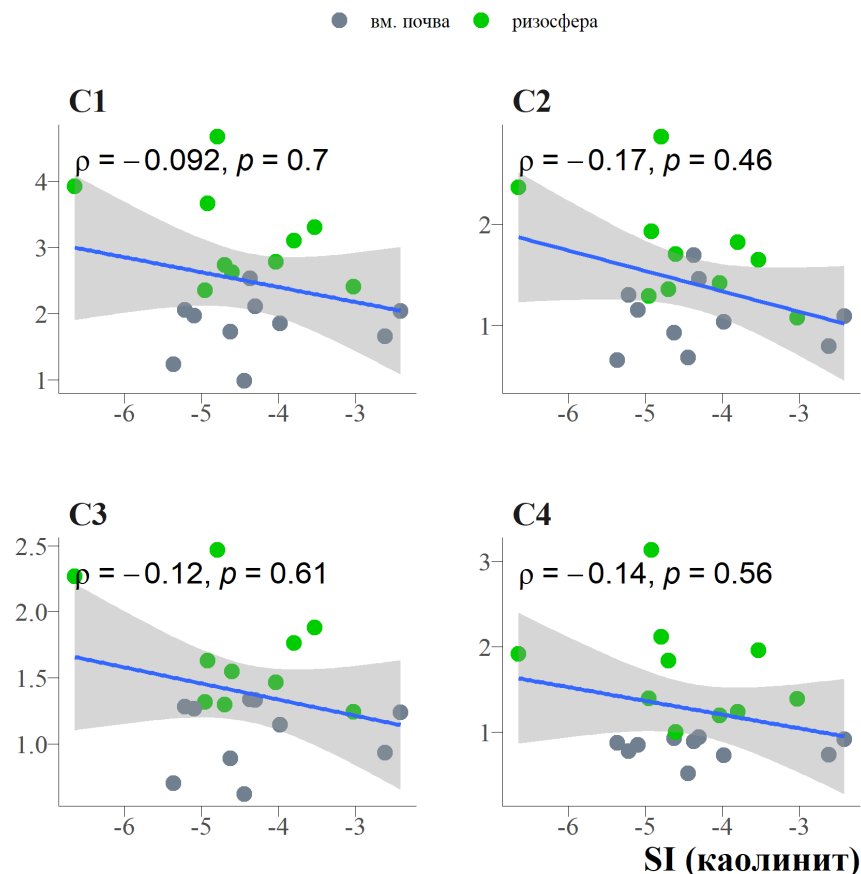


Рисунок 44. Зависимость между вкладами во флуоресценцию РОВ компонентов C1-C4 и индексом насыщенности (на примере каолинита, для остальных минералов – аналогично).

Несмотря на значимую корреляцию вклада всех 4 типов флуорофоров с активностью катионов металлов с переменной валентностью (рис. 5-7), взаимосвязь с индексами насыщенности выявлена только для флуорофора C1, соответствующего гуминовым веществам начальной стадии гумификации (протогуминовое вещество) (рис. 44). Увеличение вклада C1 во флуоресценцию РОВ сопровождается увеличением термодинамической устойчивости минералов. Этот тип флуорофоров часто связывают с продуктами микробной трансформации ПОВ (табл. 1), и его вклад во флуоресценцию РОВ можно рассматривать как показатель микробиологической активности почв. Можно

предположить, что интенсификация трансформации ПОВ (продуктом которой является флуорофор C1) связана с интенсификацией выветривания минералов и накоплением продуктов выветривания в жидкой фазе и накоплением устойчивых кристаллитов в твердой фазе почвы, что увеличивает индекс насыщенности.

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 АЕLoa 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 АЕLoa 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 рН 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.

Список публикаций по теме работы

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. Кисотно-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.).

Список цитируемой литературы

1. Айдинян, Р.Х. Извлечение ила из почв: Краткая инструкция / Р.Х. Айдинян. – М.: Гипроводхоз, – 1960. – 10 с.
2. Айлер, Р. Химия кремнезема. Ч. 1 / Р. Айдер – М.: Мир, – 1982.– 416 с.
3. Алексеева, С.А. Химико-минералогическая характеристика подзолистых и болотно-подзолистых почв, развитых на двучленных отложениях / С.А. Алексеева, Т.Я. Дронова, Т.А. Соколова // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 17. Почвоведение, – 2007. – №3. – С. 31-37.
4. Аристовская, Т. В. Микробиология процессов почвообразования / Т. В. Аристовская. – Л : Наука. Ленингр. отд-ние., 1980. – 187 с.
5. Водяницкий, Ю.Н. Биогеохимия железа в переувлажненных почвах (аналитический обзор) / Ю.Н. Водяницкий, С.А. Шоба // Почвоведение, – 2013. – № 9. – С. 1047-1059.
6. Воробьева, Л.А. Химический анализ почв / Л.А. Воробьева. – М.: Изд-во МГУ, – 1998. – 272 с.
7. Гаррелс, Р.М., Крайст, Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст – М.:Мир, – 1968, – 370 стр.
8. Глазовская, М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазовская. – М.: Высшая школа, 1988. – 327 с.
9. Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор) / А. Г. Заварзина, Н. Н. Данченко, В. В. Демин, З. С. Артемьева, Б. М. Когут // Почвоведение. – 2021. – № 12. – С. 1449–1480. – DOI: 10.31857/S0032180X21120169. – URL: <http://elibrary.ru/item.asp?doi=10.31857/S0032180X21120169>
10. Данилин, И.В. Подвижные соединения калия в подзолистой почве ризосферы клена остролистного / И.В. Данилин, Т.А. Соколова, А.В. Ки-

рюшин, Ю.Г. Изосимова // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 17. Почвоведение, – 2019. – № 2. – С. 21–27.

11. Добровольский, Г.В. География почв / Г.В. Добровольский, И.С. Урусевская – М.: Изд-во МГУ, – 2004. – 460 с.

12. Добровольский, Г.В. Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем / под ред. Г.В. Добровольского. – М.: Наука, 2002. – 364 с.

13. Звягинцев, Д.Г. Биология почв / Д.Г. Звягинцев, И.П. Бабьева, Г.М. Зенова – М.: Изд-во МГУ, – 2005. – 445 с.

14. Зезин, Н.Н. Лизиметрические исследования на Среднем Урале / Н.Н. Зезин, Л.П. Огородников, П.А. Постников, В.В. Попова, Н.А. Кипрушкина, Н.В. Масленина, О.В. Васина, Ю.Л. Байкин, Л.Б. Каренгина, А.С. Гусев – Екатеринбург: Изд-во «ООО Джи Лайм», – 2020. – 250 с.

15. Караванова, Е. И. Водорастворимое органическое вещество и кислотность почвенных растворов главных типов почв ЦЛГПБЗ / Е. И. Караванова, Л. А. Белянина, А. Л. Степанов // Почвоведение. – 2007. – № 5. – С. 541–553.

16. Караванова, Е. И. Пространственная и временная вариабельность жлементного состава почвенных растворов торфянисто-подзолистых глееватых почв / Е. И. Караванова, М. С. Малинина // Почвоведение. – 2007. – Т. 8. – С. 927–936.

17. Караванова, Е. И. Химический состав растворов в макро- и микропорах верхних горизонтов некоторых почв Центрального лесного государственного природного биосферного заповедника / Е. И. Караванова, Е. А. Тимофеева // Почвоведение. – 2009. – Т. 12. – С. 1456–1463.

18. Караванова, Е. И. Химический состав растворов в макро- и микропорах верхних горизонтов некоторых почв Центрального лесного государственного природного биосферного заповедника / Е. И. Караванова, Е. А. Тимофеева // Почвоведение. – 2009. – № 12. – С. 1456–1463.

19. Караванова, Е.И. Водорастворимое органическое вещество и кислотность почвенных растворов главных типов почв ЦЛГПБЗ / Е.И. Караванова, Л.А. Белянина, А.А. Степанов // Почвоведение, – 2007. – № 5. – С. 541–553.
20. Караванова, Е.И. Водорастворимые органические вещества: фракционный состав и возможности их сорбции твердой фазой лесных почв (обзор литературы) / Е.И. Караванова // Почвоведение, – 2013. – № 8. – С. 924–936.
21. Караванова, Е.И. Пространственная и временная вариабельность элементного состава почвенных растворов торфянисто-подзолистых глееватых почв / Е.И. Караванова, М.С. Малинина // Почвоведение, – 2007. – № 8. – С. 927-936.
22. Карпачевский, Л.О. Пестрота почвенного покрова в лесном биогеоценозе / Л.О. Карпачевский – М.: Изд-во МГУ, – 1977. – 312 с.
23. Кирюшин, А.В. Минералогический состав тонкодисперсных фракций подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почв на двучленных отложениях Центрального Лесного заповедника / А.В. Кирюшин, Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова // Почвоведение, – 2002. – № 11. – С. 1359-1370
24. Классификация и диагностика почв России. – Смоленск: Ойкумена, 2004. – 341 с.
25. Макаров, М.И. Роль микоризы в трансформации соединений азота в почве и в азотном питании растений (обзор) / М.И. Макаров // Почвоведение, – 2019. – № 2. – С. 220–233.
26. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов – М.: Изд-во МГУ, – 1992. – 401 стр.
27. Пансю, М. Анализ почвы. Справочник. Минералогические, органические и неорганические методы анализа / М. Пансю, Ж. Готеру – Санкт-Петербург: Профессия, – 2014 – 800 с.

28. Почвенные хлориты в подзолистых почвах разной степени гидроморфизма / И.И. Толпешта, Т.А. Соколова, Э. Бонифачио, Г. Фальсонэ // Почвоведение, – 2010. – №7. – С. 831-842.
29. Родин, Л.Е. Динамика органического вещества и биологический круговорот зольных элементов и азота в основных типах растительности земного шара / Л.Е. Родин, Н.Н. Базилевич – М.: Наука, – 1965. – 250 с.
30. Смагин, А.В. Определение основной гидрофизической характеристики почв методом центрифугирования / А.В. Смагин, Н.В. Садовникова, М.Б.А. Мизури // Почвоведение, – 1998. – № 11. –С. 1362–1370.
31. Снакин, В.В. Состав жидкой фазы почв / В.В. Снакин, А.А. Присяжная, О.В. Рухович – М.: Российское экологическое федеральное информационное агентство, – 1997. – 325 с.
32. Соколова, Т.А. Глинистые минералы в почвах / Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта – Тула: Гриф и К. – 2005. – 336 с.
33. Соколова, Т.А. Глинистый материал в почвах Центрально-лесного заповедника в связи с вопросами их генезиса и классификации / Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов, И.И. Толпешта, Т.Я. Дронова, М.Н. Строганова, С.А. Шоба // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 17. Почвоведение, – 1990. – № 4. – С. 14-24.
34. Соколова, Т.А. Кислотно-основные свойства и состав глинистых минералов в ризосфере клена остролистного и ели обыкновенной в подзолистой почве / Т.А. Соколова, И.И. Толпешта, И.В. Данилин, Ю.Г. Изосимова, Т.С. Чалова // Почвоведение, – 2019. – № 6. – С. 743–754.
35. Соколова, Т.А. Низкомолекулярные органические кислоты в почвах: источники, состав, функции в почвах (обзор) / Т.А. Соколова // Почвоведение, – 2020. – № 5. – С. 1-17.
36. Соколова, Т.А. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном

растворе / Т.А. Соколова, И.И. Толпешта, С.Я. Трофимов – Тула: Гриф и К, – 2012. – 124 с.

37. Соколова, Т.А. Разрушение глинистых минералов в модельных опытах и в почвах: возможные механизмы, скорость, диагностика (анализ литературы) / Т.А. Соколова // Почвоведение, – 2013. – № 2. – С. 201-218.

38. Соколова, Т.А. Роль почвенной биоты в процессах выветривания минералов (обзор литературы) / Т.А. Соколова // Почвоведение, – 2011. – № 1. – С. 64-81.

39. Соколова, Т.А. Специфика некоторых свойств в ризосфере ели в горизонте АЕL подзолистой почвы / Т.А. Соколова, И.И. Толпешта, Л.В. Лысак, Т.С. Чалова // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение, – 2015. – С. 3–11.

40. Соколова, Т.А. Специфика свойств почв в ризосфере: анализ литературы / Т.А. Соколова // Почвоведение, – 2015. – № 9. – С. 1097-1111.

41. Тимофеева, Е.А. Неоднородность химического состава жидкой фазы основных типов почв ЦЛГПБЗ (Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника) // Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук – М. – 2010. – 184 с.

42. Толпешта, И. И. Соединения алюминия в горизонте Е подзолистой почвы и динамика их растворения в кислоте / И. И. Толпешта, Т. А. Соколова // Почвоведение. – 2004. – Т. 6. – С. 676–684.

43. Толпешта, И.И. Краткосрочные изменения биотита различных гранулометрических фракций в подзолистой почве в полевом модельном эксперименте / И.И. Толпешта, Т.А. Соколова, Ю.Г. Изосимова // Почвоведение, – 2019. – № 10. – С. 1211–1224.

44. Толпешта, И.И. Начальные этапы хлоритизации смектита в горизонте АЕLoa подзолистой почвы в условиях модельного полевого эксперимента / И.И. Толпешта, Т.А. Соколова, Ю.Г. Изосимова, М.К. Постнова // Почвоведение, – 2020. – № 8. – С. 996–1006.

45. Толпешта, И.И. Соединения алюминия в почвенных растворах и его миграция в подзолистых почвах на двухчленных отложениях / И.И. Толпешта, Т.А. Соколова // Почвоведение, – 2009. – № 1. – С. 29-41.
46. Толпешта, И.И. Трансформация триоктаэдрической слюды в верхнем минеральном горизонте подзолистой почвы по результатам двухлетнего полевого эксперимента / И.И. Толпешта, Т.А. Соколова, А.А. Воробьева, Ю.Г. Изосимова // Почвоведение, – 2018. – № 7. – С. 868–881.
47. Толпешта, И.И. Общая концентрация и фракционный состав соединений алюминия в почвенных растворах из торфянисто-подзолисто-глееватых почв на двухчленных отложениях / И.И. Толпешта, Т.А. Соколова // Почвоведение, – 2011. – № 2. – С. 153-164.
48. Трофимов, С.Я. Жидкая фаза почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв / С.Я. Трофимов, Е.И. Караванова – М.: «Университетская книга», – 2009. – 111 с.
49. Трофимов, С.Я. Минеральные компоненты почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв / С.Я. Трофимов, Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта – Тула: Гриф и К, – 2007. – 104 с.
50. Умаров, М.М. Микробиологическая трансформация азота в почве / М.М. Умаров, А.В. Кураков, А.Л. Степанов – М.: ГЕОС, – 2007. – 138 с.
51. Чечетко, Е. С. О возможности использования модифицированного додецилтриметиламмоний бромидом бентонита для очистки вод от нефти и её водорастворимых компонентов / Е. С. Чечетко, И. И. Толпешта, Ю. А. Завгородняя // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 17. Почвоведение – 2017. – Т. 3. – С. 33–38.
52. Шеин, Е.В. Курс физики почв / Е.В. Шеин – М.: Изд-во МГУ, – 2005. – 432 с.
53. Шеин, Е.В. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв: Методическое руководство / под ред. Е.В. Шеина – М.: Изд-во МГУ, – 2001. – 200 с.

54. Элементарные почвообразовательные процессы: Опыт концептуального анализа, характеристика, систематика. – М.: Рос. акад. наук, Ин-т географии, 1992. – 183 с.
55. Яшин, И.М. Эко-геохимическая оценка воздействия сельскохозяйственного производства на поверхностные воды. Интерактивный курс / И.М. Яшин – М.: РГАУ-МСХА, – 2014. – 124 с.
56. Adams, F. A Comparison of Column-Displacement and Centrifuge Methods for Obtaining Soil Solutions / F. Adams, C. Burmester, N. V. Hue, F. L. Long // Soil Science Society of America Journal. – 1980. – Vol. 44, N 4. – P. 733–735. – DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400040014x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1980.03615995004400040014x>
57. Adeleke, R. Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review / R. Adeleke, C. Nwangburuka, B. Oboirien // South African Journal of Botany. – 2017. – Vol. 108. – P. 393–406. – DOI: 10.1016/j.sajb.2016.09.002. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254629915315167>
58. Aja, S. U. On the Thermodynamic Stability of Illite and I-S Minerals / S. U. Aja // Clays and Clay Minerals. – 2019. – Vol. 67, N 6. – P. 518–536. – DOI: 10.1007/s42860-019-00044-x. – URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400000367/type/journal_article
59. Aja, S. U. Thermodynamic properties of some 2:1 layer clay minerals from solution-equilibrium data / S. U. Aja, P. E. Rosenberg // Clays and Clay Minerals. – 1992. – Vol. 40, N 3. – P. 292–299.
60. Aja, U. Illite equilibria in solutions: I. Phase relationships in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O between 25 and 250°C / U. Aja, P. E. Rosenberg, I. Mixed-Layered // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – T. 35. – C. 1353–1364.

61. Álvarez, E. Aluminium fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime / E. Álvarez, M. J. Fernández-Sanjurjo, A. Núñez, N. Seco, G. Corti // *Geoderma*. – 2012. – Vol. 173-174. – P. 322–329. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.12.015. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706111003636>
62. Álvarez, E. Application of aluminium toxicity indices to soils under various forest species / E. Álvarez, M. L. Fernández-Marcos, C. Monterroso, M. J. Fernández-Sanjurjo // *Forest Ecology and Management*. – 2005. – Vol. 211, N 3. – P. 227–239. – DOI: 10.1016/j.foreco.2005.02.044. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378112705001362>
63. April, R. Mineralogy of the rhizosphere in forest soils of the eastern United States / R. April, D. Keller // *Biogeochemistry*. – 1990. – Vol. 9. – P. 1–18.
64. May, H. M. Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites / H. M. May, D. G. Kinniburgh, P. A. Helmke, M. L. Jackson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1986. – Vol. 50, N 8. – P. 1667–1677. – DOI: 10.1016/0016-7037(86)90129-8. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703786901298>
65. Arab, P. B. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests / P. B. Arab, T. P. Araújo, O. J. Pejon // *Applied Clay Science*. – 2015. – Vol. 114. – P. 133–140. – DOI: 10.1016/j.clay.2015.05.020. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131715001982>
66. Arocena, J. M. Mineral weathering in ectomycorrhizosphere of subalpine fir (*Abies lasiocarpa* (Hook.) Nutt.) as revealed by soil solution composition / J. M. Arocena, K. R. Glowa // *Forest Ecology and Management*. – 2000. – Vol. 133. – P. 61–70.
67. Arocena, J. M. Spatial changes of soil solution and mineral composition in the rhizosphere of Norway-spruce seedlings colonized by *Piloderma croce-*

um / J. M. Arocena, A. Göttlein, S. Raidl // Journal of Plant Nutrition and Soil Science. – 2004. – Vol. 167, N 4. – P. 479–486. – DOI: 10.1002/jpln.200320344. – URL:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jpln.200320344>

68. Aslam, M.M. Rhizosphere microbiomes can regulate plant drought tolerance / M. M. Aslam, E. J. Okal, A. L. Idris, Z. Qian, W. Xu, J. K. Karanja, S. H. Wani, W. Yuan // Pedosphere. – 2022. – Vol. 32, N 1. – P. 61–74. – DOI: 10.1016/S1002-0160(21)60061-9. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002016021600619>

69. Augusto, L. Experimental in situ transformation of vermiculites to study the weathering impact of tree species on the soil / L. Augusto, J. Ranger, M. -. Turpault, P. Bonnaud // European Journal of Soil Science. – 2001. – Vol. 52, N 1. – P. 81–92. – DOI: 10.1046/j.1365-2389.2001.t01-1-00359.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-2389.2001.t01-1-00359.x>

70. Bakhshandeh, S, Comparing the weathering of soil and sedimentary palygorskite in the rhizosphere zone / S. Bakhshandeh, F. Khormali, E. Dordipour, M. Olamaei, M. Kehl // Applied Clay Science. – 2011. – Vol. 54, N 3-4. – P. 235–241. – DOI: 10.1016/j.clay.2011.09.007. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131711003152>

71. Bakker, M.R. Impact of Douglas-fir and Scots pine seedlings on plagioclase weathering under acidic conditions / M. R. Bakker, E. George, M. -. Turpault, J. L. Zhang, B. Zeller // Plant and Soil. – 2005. – Vol. 266, N 1-2. – P. 247–259. – DOI: 10.1007/s11104-005-1153-7. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-005-1153-7>

72. Baldi, E. Use of In Situ Soil Solution Electric Conductivity to Evaluate Mineral N in Commercial Orchards: Preliminary Results / E. Baldi, M. Quartieri, E. Muzzi, M. Noferini, M. Toselli // Horticulturae. – 2020. – Vol. 6, N 3. – P.

39. – DOI: 10.3390/horticulturae6030039. – URL: <https://www.mdpi.com/2311-7524/6/3/39>
73. Balogh-Brunstad, Z. Ectomycorrhizal Fungi and Mineral Interactions in the Rhizosphere of Scots and Red Pine Seedlings / Z. Balogh-Brunstad, C. Keller, Z. Shi, H. Wallander, S. Stipp // *Soils*. – 2017. – Vol. 1, N 1. – P. 5. – DOI: 10.3390/soils1010005. – URL: <https://www.mdpi.com/2411-5126/1/1/5>
74. Balogh-Brunstad, Z. Micro- and Nanoscale Techniques to Explore Bacteria and Fungi Interactions with Silicate Minerals / Z. Balogh-Brunstad, K. Smart, A. Dohnalkova, L. Saccone, M. M. Smits // *Geophysical Monograph Series* / ред. К. Dontsova, Z. Balogh-Brunstad, G. Le Roux. – Hoboken: Wiley, 2020. – С. 81–101.
75. Banfield, J.F. Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere / J. F. Banfield, W. W. Barker, S. A. Welch, A. Taunton // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1999. – Vol. 96, N 7. – P. 3404–3411. – DOI: 10.1073/pnas.96.7.3404. – URL: <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.96.7.3404>
76. Barnes, R. B. The determination of specific forms of aluminum in natural water / R. B. Barnes // *Chemical Geology*. – 1975. – Vol. 15, N 3. – P. 177–191. – DOI: 10.1016/0009-2541(75)90018-2. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009254175900182>
77. Barré, P. The energetic and chemical signatures of persistent soil organic matter / P. Barré, A. F. Plante, L. Cécillon, S. Lutfalla, F. Baudin, S. Bernard, B. T. Christensen, T. Eglin, J. M. Fernandez, S. Houot, T. Kätterer, C. Le Guillou, A. Macdonald, F. Van Oort, C. Chenu // *Biogeochemistry*. – 2016. – Vol. 130, N 1-2. – P. 1–12. – DOI: 10.1007/s10533-016-0246-0. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10533-016-0246-0>
78. Barré, P. Dynamic role of “illite-like” clay minerals in temperate soils: facts and hypotheses / P. Barré, B. Velde, L. Abbadie // *Biogeochemistry*. –

2007. – T. 82, № 1. – C. 77–88. – DOI: 10.1007/s10533-006-9054-2. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10533-006-9054-2>

79. Barré, P. How element translocation by plants may stabilize illitic clays in the surface of temperate soils / P. Barré, G. Berger, B. Velde // *Geoderma*. – 2009. – Vol. 151, N 1-2. – P. 22–30. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.03.004. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706109000925>

80. Barré, P. Impact of phyllosilicate mineralogy on organic carbon stabilization in soils: incomplete knowledge and exciting prospects / P. Barré, O. Fernandez-Ugalde, I. Virto, B. Velde, C. Chenu // *Geoderma*. – 2014. – Vol. 235-236. – P. 382–395. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.07.029. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706114003000>

81. Barré, P. Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages / P. Barré, B. Velde, C. Fontaine, N. Catel, L. Abbadie // *Geoderma*. – 2008. – Vol. 146, N 1-2. – P. 216–223. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.05.022. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706108001407>

82. Barreto, M. S. C. Thermal stability of soil organic carbon after long-term manure application across land uses and tillage systems in an oxisol / M. S. C. Barreto, M. Ramlogan, D. M. S. Oliveira, E. E. J. Verburg, E. J. Elzinga, A. A. Rouff, M. Jemo, L. R. F. Alleoni // *CATENA*. – 2021. – Vol. 200. – P. 105164. – DOI: 10.1016/j.catena.2021.105164. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0341816221000230>

83. Barros, N. Application of DSC–TG and NMR to study the soil organic matter / N. Barros, J. Salgado, M. Villanueva, J. Rodriguez-Añón, J. Proupin, S. Feijóo, M. Martín-Pastor // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2011. – Vol. 104, N 1. – P. 53–60. – DOI: 10.1007/s10973-010-1163-4. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-010-1163-4>

84. Barwood, H.L. Differential Thermal Characteristics of Soil and Reference Quartz / H.L. Barwood, B.F. Hajek // Soil Science Society of America Journal, – 1979. – № 43. – P. 626-627.
85. Bennett, P. C. Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems / P. C. Bennett // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1991. – Vol. 55, N 7. – P. 1781–1797. – DOI: 10.1016/0016-7037(91)90023-X. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670379190023X>
86. Bennett, P.C. The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C / P. C. Bennett, M. E. Melcer, D. I. Siegel, J. P. Hassett // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – T. 52. – C. 1521–1530.
87. Bibi, I. Dissolution of illite in saline–acidic solutions at 25°C / I. Bibi, B. Singh, E. Silvester // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – T. 75, № 11. – C. 3237–3249. – DOI: 10.1016/j.gca.2011.03.022. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703711001797>
88. Blanc, P. A generalized model for predicting the thermodynamic properties of clay minerals / P. Blanc, P. Vieillard, H. Gailhanou, S. Gaboreau, E. Gaucher, C. I. Fialips, B. Made, E. Giffaut // *American Journal of Science*. – 2015. – Vol. 315, N 8. – P. 734–780. – DOI: 10.2475/08.2015.02. – URL: <https://ajsonline.org/article/65680>
89. Blanc, P. Thermodynamics for clay minerals: Calculation tools and application to the case of illite/smectite interstratified minerals / P. Blanc, F. Gherardi, P. Vieillard, N. C. M. Marty, H. Gailhanou, S. Gaboreau, B. Letat, C. Geloni, E. C. Gaucher, B. Madé // *Applied Geochemistry*. – 2021. – Vol. 130. – P. 104986. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2021.104986. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292721001189>
90. Blanc, P. Thermodynamics of Clay Minerals / P. Blanc, P. Vieillard, H. Gailhanou, S. Gaboreau // *Developments in Clay Science: in 11 vol.* – Amsterdam: Elsevier, 2013. – Vol. 5. – P. 173–210.

91. Boguta, P. Use of thermal analysis coupled with differential scanning calorimetry, quadrupole mass spectrometry and infrared spectroscopy (TG-DSC-QMS-FTIR) to monitor chemical properties and thermal stability of fulvic and humic acids / P. Boguta, Z. Sokołowska, K. Skic // PLOS ONE. – 2017. – Vol. 12, N 12. – P. e0189653. – DOI: 10.1371/journal.pone.0189653. – URL: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0189653>
92. Bonneville, S. Structural Fe(II) Oxidation in Biotite by an Ectomycorrhizal Fungi Drives Mechanical Forcing / S. Bonneville, A. W. Bray, L. G. Benning // Environmental Science & Technology. – 2016. – Vol. 50, N 11. – P. 5589–5596. – DOI: 10.1021/acs.est.5b06178. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b06178>
93. Bonneville, S. Tree-mycorrhiza symbiosis accelerate mineral weathering: Evidences from nanometer-scale elemental fluxes at the hypha–mineral interface / S. Bonneville, D. J. Morgan, A. Schmalenberger, A. Bray, A. Brown, S. A. Banwart, L. G. Benning // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – Vol. 75, N 22. – P. 6988–7005. – DOI: 10.1016/j.gca.2011.08.041. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703711005072>
94. Bormann, B.T. Rapid, plant-induced weathering in an aggrading experimental ecosystem / B. T. Bormann, D. Wang, F. Herbert, G. Benoit, R. April // Biogeochemistry. – 1998. – Vol. 43. – P. 129–155.
95. Bortoluzzi, E.C. Mineralogical changes caused by grape production in a regosol from subtropical Brazilian climate / E. C. Bortoluzzi, D. F. Moterle, D. Dos Santos Rheinheimer, C. A. Casali, G. W. Melo, G. Brunetto // Journal of Soils and Sediments. – 2012. – Vol. 12, N 6. – P. 854–862. – DOI: 10.1007/s11368-012-0509-x. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11368-012-0509-x>
96. Bouabid, R. Characterization of the weathering status of feldspar minerals in sandy soils of Minnesota using SEM and EDX / R. Bouabid, E. A. Nater, P. R. Bloom // Geoderma. – 1995. – Vol. 66, N 1-2. – P. 137–149. – DOI:

- 10.1016/0016-7061(94)00060-N. – URL:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670619400060N>
97. Boudot, J. Validation of an operational procedure for aluminium speciation in soil solutions and surface waters / J. Boudot, D. Merlet, J. Rouiller, O. Maitat // *The Science of the Total Environment*. – 1994. – Vol. 158. – P. 237–252.
98. Bourbia, S.M. Potassium status in bulk and rhizospheric soils of olive groves in North Algeria / S. M. Bourbia, P. Barré, M. Boudiaf Naït Kaci, A. Derridj, B. Velde // *Geoderma*. – 2013. – Vol. 197-198. – P. 161–168. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.01.007. – URL:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706113000219>
99. Bray, A.W. The effect of pH, grain size, and organic ligands on biotite weathering rates / A. W. Bray, E. H. Oelkers, S. Bonneville, D. Wolff-Boenisch, N. J. Potts, G. Fones, L. G. Benning // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – Vol. 164. – P. 127–145. – DOI: 10.1016/j.gca.2015.04.048. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703715002628>
100. Breemen, N.V. Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition? / N. V. Breemen, R. Finlay, U. Lundström, A. G. Jongmans, R. Giesler, M. Olsson // *Biogeochemistry*. – 2000. – Vol. 49. – P. 53–67.
101. Calvaruso, C. Influence of Forest Trees on the Distribution of Mineral Weathering-Associated Bacterial Communities of the *Scleroderma citrinum* Mycorrhizosphere / C. Calvaruso, M. Turpault, E. Leclerc, J. Ranger, J. Garbaye, S. Uroz, P. Frey-Klett // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2010. – Vol. 76, N 14. – P. 4780–4787. – DOI: 10.1128/AEM.03040-09. – URL: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/AEM.03040-09>
102. Calvaruso, C. Rapid Clay Weathering in the Rhizosphere of Norway Spruce and Oak in an Acid Forest Ecosystem / C. Calvaruso, L. Mareschal, M. Turpault, E. Leclerc // *Soil Science Society of America Journal*. – 2009. – Vol.

- 73, N 1. – P. 331–338. – DOI: 10.2136/sssaj2007.0400. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj2007.0400>
103. Calvaruso, C. Root-Associated Bacteria Contribute to Mineral Weathering and to Mineral Nutrition in Trees: a Budgeting Analysis / C. Calvaruso, M. Turpault, P. Frey-Klett // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2006. – Vol. 72, N 2. – P. 1258–1266. – DOI: 10.1128/AEM.72.2.1258-1266.2006. – URL: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/AEM.72.2.1258-1266.2006>
104. Calvaruso, C. Seasonal Evolution of the Rhizosphere Effect on Major and Trace Elements in Soil Solutions of Norway Spruce (*Picea abies*) and Beech (*Fagus sylvatica*) in an Acidic Forest Soil / C. Calvaruso, C. Collignon, A. Kies, M. Turpault // *Open Journal of Soil Science*. – 2014. – Vol. 04, N 09. – P. 323–336. – DOI: 10.4236/ojss.2014.49034. – URL: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/ojss.2014.49034>
105. Campbell, D. J. The soil solution chemistry of some Oxfordshire soils: temporal and spatial variability / D. J. Campbell, D. G. Kinniburgh, P. H. T. Beckett // *Journal of Soil Science*. – 1989. – Vol. 40, N 2. – P. 321–339. – DOI: 10.1111/j.1365-2389.1989.tb01277.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2389.1989.tb01277.x>
106. Canarini, A. Root Exudation of Primary Metabolites: Mechanisms and Their Roles in Plant Responses to Environmental Stimuli / Canarini, A.; Kaiser, C.; Merchant, A.; Richter, A.; Wanek, W. // *Front Plant Sci*. – 2019. – Vol. 10. – P. 1–19. – DOI:10.3389/fpls.2019.00157
107. Chen, H. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite / H. Chen, L. K. Koopal, J. Xiong, M. Avena, W. Tan // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 504. – P. 457–467. – DOI: 10.1016/j.jcis.2017.05.078. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979717306069>

108. Chen, M. Surface accumulation of low molecular weight dissolved organic matter in surface waters and horizontal off-shelf spreading of nutrients and humic-like fluorescence in the Chukchi Sea of the Arctic Ocean / M. Chen, J. Jung, Y. K. Lee, J. Hur // *Science of The Total Environment*. – 2018. – Vol. 639. – P. 624–632. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.205. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718318564>
109. Chen, Y. Current Studies of the Effects of Drought Stress on Root Exudates and Rhizosphere Microbiomes of Crop Plant Species / Y. Chen, Z. Yao, Y. Sun, E. Wang, C. Tian, Y. Sun, J. Liu, C. Sun, L. Tian // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23, N 4. – P. 2374. – DOI: 10.3390/ijms23042374. – URL: <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/4/2374>
110. Chotzen, R.A. Adsorption of Soil-Derived Humic Acid by Seven Clay Minerals: A Systematic Study / R. A. Chotzen, T. Polubesova, B. Chefetz, Y. G. Mishaël // *Clays and Clay Minerals*. – 2016. – Vol. 64, N 5. – P. 628–638. – DOI: 10.1346/CCMN.2016.064027. – URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400039203/type/journal_article
111. Clabel H, J. L. Organo-mineral associations in a Spodosol from northern Brazil / J. L. Clabel H, G. Nicolodelli, G. S. Senesi, C. R. Montes, N. F. Perruci, V. D. N. Bezzon, D. T. Balogh, D. M. B. P. Milori // *Geoderma Regional*. – 2020. – Vol. 22. – P. e00303. – DOI: 10.1016/j.geodrs.2020.e00303. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352009420300523>
112. Colin, Y. Mineral Types and Tree Species Determine the Functional and Taxonomic Structures of Forest Soil Bacterial Communities / Y. Colin, O. Nicolitch, M. -. Turpault, S. Uroz // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2017. – Vol. 83, N 5. – P. e02684–16. – DOI: 10.1128/AEM.02684-16. – URL: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/AEM.02684-16>
113. Collignon, C. Seasons differently impact the structure of mineral weathering bacterial communities in beech and spruce stands / C. Collignon, S. Uroz,

- M. Turpault, P. Frey-Klett // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2011. – Vol. 43, N 10. – P. 2012–2022. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.05.008. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003807171100201X>
114. Conkling, B. L. Glass Microelectrode Techniques for In Situ pH Measurements / B. L. Conkling, R. W. Blanchar // *Soil Science Society of America Journal*. – 1989. – Vol. 53, N 1. – P. 58–62. – DOI: 10.2136/sssaj1989.03615995005300010011x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1989.03615995005300010011x>
115. Cornelis, J.-T. Tracing the origin of dissolved silicon transferred from various soil-plant systems towards rivers: a review / J. - T. Cornelis, B. Delvaux, R. B. Georg, Y. Lucas, J. Ranger, S. Opfergelt // *Biogeosciences*. – 2011. – Vol. 8, N 1. – P. 89–112. – DOI: 10.5194/bg-8-89-2011. – URL: <https://bg.copernicus.org/articles/8/89/2011/>
116. Cornelis, J.-T. Tree species impact the terrestrial cycle of silicon through various uptakes / J. - T. Cornelis, J. Ranger, A. Iserentant, B. Delvaux // *Biogeochemistry*. – 2010. – Vol. 97, N 2-3. – P. 231–245. – DOI: 10.1007/s10533-009-9369-x. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10533-009-9369-x>
117. Cory, R. M. Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter / R. M. Cory, D. M. McKnight // *Environmental Science & Technology*. – 2005. – Vol. 39, N 21. – P. 8142–8149. – DOI: 10.1021/es0506962. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0506962>
118. Courchesne, F. Courchesne 1997.pdf / F. Courchesne, G. R. Gobran // *Soil Science Society of America Journal*. – 1997. – Vol. 61. – P. 1245–1249.
119. Courty, P. The role of ectomycorrhizal communities in forest ecosystem processes: New perspectives and emerging concepts / P. Courty, M. Buée, A. G. Diedhiou, P. Frey-Klett, F. Le Tacon, F. Rineau, M. Turpault, S. Uroz, J. Garbaye // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2010. – Vol. 42, N 5. – P. 679–698. –

DOI: 10.1016/j.soilbio.2009.12.006. – URL:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071709004696>

120. Csillag, J. Extraction of soil solution for environmental analysis / J. Csillag, G. Pártay, A. Lukács, K. Bujtás, T. Németh // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, – 1999. – № 74(1–4). – P. 305–324.

121. Csillag, J. Trace Metal Concentrations in the Liquid Phase of Phosphate Rock-Treated Soils / J. Csillag, A. Lukács, E. Osztoics, P. Csathó, G. Baczó // *Agrokémia és Talajtan*. – 2006. – Vol. 55, N 1. – P. 203–212. – DOI: 10.1556/agrokem.55.2006.1.22. – URL:
<https://akjournals.com/doi/10.1556/agrokem.55.2006.1.22>

122. Da Silva, S.F. Changes in water-extractable organic matter in tropical forest and agricultural soils as detected by the DRIFT spectroscopy technique / S. F. Da Silva, R. Spaccini, P. Mazzei, C. E. De Rezende, L. P. Canellas // *Land Degradation & Development*. – 2021. – Vol. 32, N 16. – P. 4755–4767. – DOI: 10.1002/ldr.4076. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ldr.4076>

123. Dakora, F. D. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments / F. D. Dakora, D. A. Phillips // *Plant and Soil*. – 2002. – Vol. 245. – P. 35–47. – URL: http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-1570-6_23

124. Darrah, P. R. The rhizosphere and plant nutrition: a quantitative approach / P. R. Darrah // *Plant and Soil*. – 1993. – Vol. 155/156. – P. 1–20.

125. Das, S. Weathering of Silicate Minerals by Humic Acids: II. Nature of Cation Solubilisation from Hornblende and Biotite and Characteristics of the Residual Products / Das, S.; Ghosh, K.; Varadachari, C. // *Clay Research*. – 2014. – Vol. 33. P. 46–63.

126. Davies, B.E. A Simple Centrifugation Method for obtaining Small Samples of Soil Solution / B.E. Davies, R.I. Davies // *Nature*, – 1963. – 198. – № 4876. – P. 216-217.

127. De La Rosa, J. M. Use of pyrolysis/GC–MS combined with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest / J. M. De La Rosa, J. A. González-Pérez, R. González-Vázquez, H. Knicker, E. López-Capel, D. A. C. Manning, F. J. González-Vila // CATENA. – 2008. – Vol. 74, N 3. – P. 296–303. – DOI: 10.1016/j.catena.2008.03.004. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0341816208000246>
128. Dell'Abate, M. T. Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances / M. T. Dell'Abate, A. Benedetti, P. C. Brookes // Journal of Separation Science. – 2003. – Vol. 26, N 5. – P. 433–440. – DOI: 10.1002/jssc.200390057. – URL: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jssc.200390057>
129. Dell'Abate, M. T. Thermal Methods of Organic Matter Maturation Monitoring During a Composting Process / M. T. Dell'Abate, A. Benedetti, P. Sequi // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – Vol. 61. – P. 389–396.
130. Dessaux, Y. Rhizosphere: so many achievements and even more challenges / Y. Dessaux, P. Hinsinger, P. Lemanceau // Plant and Soil. – 2009. – Vol. 321, N 1-2. – P. 1–3. – DOI: 10.1007/s11104-009-0063-5. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-009-0063-5>
131. Dessureault-Rompré, J. Modified micro suction cup/rhizobox approach for the in-situ detection of organic acids in rhizosphere soil solution / J. Dessureault-Rompré, B. Nowack, R. Schulin, J. Luster // Plant and Soil. – 2006. – Vol. 286, N 1-2. – P. 99–107. – DOI: 10.1007/s11104-006-9029-z. – URL: <https://link.springer.com/10.1007/s11104-006-9029-z>
132. Di Bonito, M. Overview of selected soil pore water extraction methods for the determination of potentially toxic elements in contaminated soils: operational and technical aspects / M. Di Bonito, N. Breward, N. Crout, B. Smith, S.

Young // *Environmental Geochemistry*. – Amsterdam : Elsevier, 2008. – P. 213–249.

133. Dieffenbach, A. In situ soil solution chemistry in the rhizosphere of mature Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) trees / A. Dieffenbach, E. Matzner // *Plant and Soil*. – 2000. – Vol. 222. – P. 149–161.

134. Dieffenbach, A. In-situ soil solution chemistry in an acid forest soil as influenced by growing roots of Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) / A. Dieffenbach, A. Gottlein, E. Matzner // *Plant and Soil*. – 1997. – Vol. 192. – P. 57–61.

135. Dietzel, M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid / M. Dietzel // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – Vol. 64, N 19. – P. 3275–3281. – DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00426-9. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703700004269>

136. Dijkstra, F. A. Aluminum solubility and mobility in relation to organic carbon in surface soils affected by six tree species of the northeastern United States / F. A. Dijkstra, R. D. Fitzhugh // *Geoderma*. – 2003. – Vol. 114, N 1-2. – P. 33–47. – DOI: 10.1016/S0016-7061(02)00340-3. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706102003403>

137. Dinesh, R. Physico-chemical, biochemical and microbial properties of the rhizospheric soils of tree species used as supports for black pepper cultivation in the humid tropics / R. Dinesh, V. Srinivasan, S. Hamza, V. A. Parthasarathy, K. C. Aipe // *Geoderma*. – 2010. – Vol. 158, N 3-4. – P. 252–258. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2010.04.034. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706110001552>

138. Dontsova, K. Plants as Drivers of Rock Weathering / K. Dontsova, Z. Balogh-Brunstad, J. Chorover // *Geophysical Monograph Series* / ed. K. Dontsova, Z. Balogh-Brunstad, G. Le Roux. – Hoboken : Wiley, 2020. – P. 33–58.

139. Dorioz, J. M. The role of roots, fungi and bacteria on clay particle organization. An experimental approach / J. M. Dorioz, M. Robert, C. Chenu // *Ge-*

oderma. – 1993. – Vol. 56, N 1-4. – P. 179–194. – DOI: 10.1016/0016-7061(93)90109-X. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670619390109X>

140. Dorodnikov, M. Thermal stability of soil organic matter pools and their $\delta^{13}\text{C}$ values after C3–C4 vegetation change / M. Dorodnikov, A. Fangmeier, Y. Kuzyakov // Soil Biology and Biochemistry. – 2007. – T. 39, № 5. – C. 1173–1180. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2006.12.025. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071706005372>

141. Drever, J. I. Role of Soil Organic Acids in Mineral Weathering Processes / J. I. Drever, F. V. Vance // Organic Acids in Geological Processes. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1994. – P. 138–161.

142. Driscoll, C. T. A Procedure for the Fractionation of Aqueous Aluminum in Dilute Acidic Waters / C. T. Driscoll // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 1984. – Vol. 16, N 4. – P. 267–283. – DOI: 10.1080/03067318408076957. – URL:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067318408076957>

143. Duguy, B. Differential thermogravimetry and differential scanning calorimetry of soil organic matter in mineral horizons: Effect of wildfires and land use / B. Duguy, P. Rovira // Organic Geochemistry. – 2010. – Vol. 41, N 8. – P. 742–752. – DOI: 10.1016/j.orggeochem.2010.05.015. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638010001336>

144. Edmeades, D. The chemical composition and ionic strength of soil solutions from New Zealand topsoils / D. Edmeades, D. Wheeler, O. Clinton // Soil Research. – 1985. – Vol. 23, N 2. – P. 151. – DOI: 10.1071/SR9850151. – URL: <http://www.publish.csiro.au/?paper=SR9850151>

145. Edmunds, W. M. Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters / W. M. Edmunds, A. H. Bath // Environmental Science & Technology. – 1976. – Vol. 10, N 5. – P. 467–472. – DOI: 10.1021/es60116a002. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es60116a002>

146. Ehrlich, H. L. How microbes influence mineral growth and dissolution / H. L. Ehrlich // *Chemical Geology*. – 1996. – Vol. 132. – P. 5–9.
147. El-sayed, M.E. Assessment of clay mineral selectivity for adsorption of aliphatic/aromatic humic acid fraction / M. E. El-sayed, M. M. Khalaf, D. Gibson, J. A. Rice // *Chemical Geology*. – 2019. – Vol. 511. – P. 21–27. – DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.02.034. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254119300841>
148. Elkhatib, E. A. A Rapid Centrifugation Method for Obtaining Soil Solution / E. A. Elkhatib, J. L. Hern, T. E. Staley // *Soil Science Society of America Journal*. – 1987. – Vol. 51, N 3. – P. 578–583. – DOI: 10.2136/sssaj1987.03615995005100030005x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1987.03615995005100030005x>
149. Elkhatib, E.A. A Centrifuge Method for Obtaining Soil Solution Using an Immiscible Liquid / E. A. Elkhatib, O. L. Bennett, V. C. Baligar, R. J. Wright // *Soil Science Society of America Journal*. – 1986. – Vol. 50, N 2. – P. 297–299. – DOI: 10.2136/sssaj1986.03615995005000020008x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1986.03615995005000020008x>
150. Essene, E. J. Clay mineral thermometry-a critical perspective / E. J. Essene, D. R. Peacor // *Clays and Clay Minerals*. – 1995. – Vol. 43, N 5. – P. 540–553.
151. Evans, L. J. Extractable Fe, Al, Si and C in B horizons of podzolic and brunisolic soils from ontario / L. J. Evans, W. G. Wilson // *Canadian Journal of Soil Science*. – 1985. – Vol. 65, N 3. – P. 489–496. – DOI: 10.4141/cjss85-052. – URL: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.4141/cjss85-052>
152. Farmer, V. C. Interactions of fulvic acid with aluminium and a proto-imogolite sol: the contribution of E-horizon eluates to podzolization / V. C. Farmer, D. G. Lumsdon // *European Journal of Soil Science*. – 2001. – Vol. 52,

N 2. – P. 177–188. – DOI: 10.1046/j.1365-2389.2001.00377.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-2389.2001.00377.x>

153. Farmer, V. C. The solubility characteristics of organic Al precipitates in allophanic Bs horizons could mimic those of Al hydroxides, and indicate the solubility of associated allophanes / V. C. Farmer // *European Journal of Soil Science*. – 1999. – Vol. 50, N 4. – P. 713–715. – DOI: 10.1046/j.1365-2389.1999.00271.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-2389.1999.00271.x>

154. Fein, J. B. The effect of Fe on Si adsorption by *Bacillus subtilis* cell walls: insights into non-metabolic bacterial precipitation of silicate minerals / J. B. Fein, S. Scott, N. Rivera // *Chemical Geology*. – 2002. – Vol. 182, N 2-4. – P. 265–273. – DOI: 10.1016/S0009-2541(01)00294-7. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254101002947>

155. Feng, W. Soil organic matter stability in organo-mineral complexes as a function of increasing C loading / W. Feng, A. F. Plante, A. K. Aufdenkampe, J. Six // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2014. – Vol. 69. – P. 398–405. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2013.11.024. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071713004318>

156. Fernández, J. M. Use of thermal analysis techniques (TG–DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application / J. M. Fernández, C. Plaza, A. Polo, A. F. Plante // *Waste Management*. – 2012. – Vol. 32, N 1. – P. 158–164. – DOI: 10.1016/j.wasman.2011.08.011. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X11003710>

157. Finlay, R. D. Ecological aspects of mycorrhizal symbiosis: with special emphasis on the functional diversity of interactions involving the extraradical mycelium / R. D. Finlay // *Journal of Experimental Botany*. – 2008. – Vol. 59,

- N 5. – P. 1115–1126. – DOI: 10.1093/jxb/ern059. – URL: <https://academic.oup.com/jxb/article-lookup/doi/10.1093/jxb/ern059>
158. Finlay, R. The role of fungi in biogenic weathering in boreal forest soils / R. Finlay, H. Wallander, M. Smits, S. Holmstrom, P. Van Hees, B. Lian, A. Rosling // *Fungal Biology Reviews*. – 2009. – Vol. 23, N 4. – P. 101–106. – DOI: 10.1016/j.fbr.2010.03.002. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1749461310000266>
159. Finlay, R.D. Reviews and syntheses: Biological weathering and its consequences at different spatial levels – from nanoscale to global scale / R. D. Finlay, S. Mahmood, N. Rosenstock, E. B. Bolou-Bi, S. J. Köhler, Z. Fahad, A. Rosling, H. Wallander, S. Belyazid, K. Bishop, B. Lian // *Biogeosciences*. – 2020. – T. 17, № 6. – C. 1507–1533. – DOI: 10.5194/bg-17-1507-2020. – URL: <https://bg.copernicus.org/articles/17/1507/2020/>
160. Francioso, O. Diffuse reflectance Fourier transform spectroscopy and thermal analysis applied to humic substances / O. Francioso, D. Montecchio // *ÓPTICA PURA Y APLICADA*. – 2007. – Vol. 40, N 2. – P. 207–213.
161. Francioso, O. Thermal analysis (TG–DTA) and isotopic characterization (^{13}C – ^{15}N) of humic acids from different origins / O. Francioso, D. Montecchio, P. Gioacchini, C. Ciavatta // *Applied Geochemistry*. – 2005. – T. 20, № 3. – C. 537–544. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.10.003. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292704002331>
162. Fraters, D. Extraction of soil solution by drainage centrifugation—effects of centrifugal force and time of centrifugation on soil moisture recovery and solute concentration in soil moisture of loess subsoils / D. Fraters, G. J. F. L. Boom, L. J. M. Boumans, H. De Weerd, M. Wolters // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2017. – Vol. 189, N 2. – P. 83. – DOI: 10.1007/s10661-017-5788-7. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10661-017-5788-7>
163. Gaboreau, S. Clay mineral solubility from aqueous equilibrium: Assessment of the measured thermodynamic properties / S. Gaboreau, H. Gailhanou,

- P. Blanc, P. Vieillard, B. Made // *Applied Geochemistry*. – 2020. – Vol. 113. – P. 104465. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104465. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292719302719>
164. Gagarina, E.I. Clay Minerals in Weakly Podzolised Soils of Abraded Moraine Plains in Northwestern Russia / Gagarina, E.I.; Sokolova, T.A.; Sukhacheva, E.Yu. // *Moscow University Soil Science Bulletin*. – 2014. – Vol. 69. P. 147–155. – doi:10.3103/s0147687414040048.
165. Gailhanou, H. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: Enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation / H. Gailhanou, P. Blanc, J. Rogez, G. Mikaelian, H. Kawaji, J. Olives, M. Amouric, R. Denoyel, S. Bourrelly, V. Montouillout, P. Vieillard, C. I. Fialips, N. Michau, E. C. Gaucher // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2012. – Vol. 89. – P. 279–301. – DOI: 10.1016/j.gca.2012.04.048. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703712002530>
166. Gao, W. Conversion from Conventional to No Tillage Alters Thermal Stability of Organic Matter in Soil Aggregates / W. Gao, T. Zhou, T. Ren // *Soil Science Society of America Journal*. – 2015. – Vol. 79, N 2. – P. 585–594. – DOI: 10.2136/sssaj2014.08.0334. – URL: <http://doi.wiley.com/10.2136/sssaj2014.08.0334>
167. Gao, Z. Size distribution of absorbing and fluorescing DOM in Beaufort Sea, Canada Basin / Z. Gao, C. Guéguen // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. – 2017. – Vol. 121. – P. 30–37. – DOI: 10.1016/j.dsr.2016.12.014. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063716303065>
168. Garrels, R. M. Montmorillonite/Illite Stability Diagrams / R. M. Garrels // *Clays and Clay Minerals*. – 1984. – Vol. 32, N 3. – P. 161–166. – DOI: 10.1346/CCMN.1984.0320301. – URL:

https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400011484/type/journal_article

169. Ghosh, S. Sorption and Fractionation of a Peat Derived Humic Acid by Kaolinite, Montmorillonite, and Goethite / S. Ghosh, Z. Wang, S. Kang, P. C. Bhowmik, B. S. Xing // *Pedosphere*. – 2009. – Vol. 19, N 1. – P. 21–30. – DOI: 10.1016/S1002-0160(08)60080-6. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002016008600806>

170. Giesler, R. Comparison of soil solution chemistry assessment using zero-tension lysimeters or centrifugation / R. Giesler, U. S. Lundström, H. Grip // *European Journal of Soil Science*. – 1996. – Vol. 47, N 3. – P. 395–405. – DOI: 10.1111/j.1365-2389.1996.tb01413.x. – URL:

<https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2389.1996.tb01413.x>

171. Giesler, R. Distribution and mobilization of Al, Fe and Si in three podzolic soil profiles in relation to the humus layer / R. Giesler, H. Ilvesniemi, L. Nyberg, P. Van Hees, M. Starr, K. Bishop, T. Kareinen, U. S. Lundström // *Geoderma*. – 2000. – Vol. 94, N 2-4. – P. 249–263. – DOI: 10.1016/S0016-7061(99)00057-9. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706199000579>

172. Giesler, R. Production of dissolved organic carbon and low-molecular weight organic acids in soil solution driven by recent tree photosynthate / R. Giesler, M. N. Högberg, B. W. Strobel, A. Richter, A. Nordgren, P. Högberg // *Biogeochemistry*. – 2007. – Vol. 84, N 1. – P. 1–12. – DOI: 10.1007/s10533-007-9069-3. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10533-007-9069-3>

173. Gillman G.P., Bell L.C. Soil solution studies on weathered soils from tropical north Queensland // *Aust. J. Soil Res.* 1978. V. 16. P. 67-77.

174. Gobran, G. R. Rhizospheric processes influencing the biogeochemistry of forest ecosystems / G. R. Gobran, S. Clegg, F. Courchesne // *Biogeochemistry*. – 1998. – Vol. 42. – P. 107–120.

175. Gonçalves-Araujo, R. From Fresh to Marine Waters: Characterization and Fate of Dissolved Organic Matter in the Lena River Delta Region, Siberia / R. Gonçalves-Araujo, C. A. Stedmon, B. Heim, I. Dubinenkov, A. Kraberg, D. Moiseev, A. Bracher // *Frontiers in Marine Science*. – 2015. – Vol. 2. – P. 108. – DOI: 10.3389/fmars.2015.00108. – URL: <http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fmars.2015.00108/abstract>
176. Gonet, S. S. Differential thermal analysis of sedimentary humic acids in the light of their origin / S. S. Gonet, J. Cieslewicz // *Environment International*. – 1998. – Vol. 24, N 5-6. – P. 629–636. – DOI: 10.1016/S0160-4120(98)00035-X. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016041209800035X>
177. Göttlein, A. Mobilization of aluminium in the rhizosphere soil solution of growing tree roots in an acidic soil / A. Göttlein, A. Heim, E. Matzner // *Plant and Soil*. – 1999. – Vol. 211. – P. 41–49.
178. Gouré-Doubi, H. Adsorption of Fulvic and Humic like Acids on Surfaces of Clays: Relation with SUVA Index and Acidity / Gouré-Doubi, H.; Martias, C.; Smith, A.; Villandier, N.; Sol, V.; Gloaguen, V.; Feuillade, G. // *Appl Clay Sci*. – 2018. – Vol. 154. – P. 83–90. – doi:10.1016/j.clay.2017.12.036.
179. Grayston, S.J. Selective influence of plant species on microbial diversity in the rhizosphere / S. J. Grayston, S. Wang, C. D. Campbell, A. C. Edwards // *Soil Biology and Biochemistry*. – 1998. – Vol. 30, N 3. – P. 369–378. – DOI: 10.1016/S0038-0717(97)00124-7. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071797001247>
180. Gregory, P. J. Roots, rhizosphere and soil: the route to a better understanding of soil science? / P. J. Gregory // *European Journal of Soil Science*. – 2006. – Vol. 57, N 1. – P. 2–12. – DOI: 10.1111/j.1365-2389.2005.00778.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2389.2005.00778.x>
181. Grieve, I. C. Variations in chemical composition of the soil solution over a four-year period at an upland site in southwest Scotland / I. C. Grieve // *Ge-*

oderma. – 1990. – Vol. 46, N 4. – P. 351–362. – DOI: 10.1016/0016-7061(90)90024-4. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016706190900244>

182. Griffiths, R. P. Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil / R. P. Griffiths, J. E. Baham, B. A. Caldwell // *Soil Biology and Biochemistry*. – 1994. – Vol. 26, N 3. – P. 331–337.

183. Gustafsson, J. P. Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizon of Podzols in southern Sweden / J. P. Gustafsson, P. Bhattacharya, E. Karlun // *Applied Geochemistry*. – 1999. – Vol. 14, N 6. – P. 707–718. – DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00002-5. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292799000025>

184. Gustafsson, J. P. Modeling the Acid–Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model / J. P. Gustafsson // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – Vol. 244, N 1. – P. 102–112. – DOI: 10.1006/jcis.2001.7871. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979701978713>

185. Hagen-Thorn, A. The impact of six European tree species on the chemistry of mineral topsoil in forest plantations on former agricultural land / A. Hagen-Thorn, I. Callesen, K. Armolaitis, B. Nihlgård // *Forest Ecology and Management*. – 2004. – Vol. 195, N 3. – P. 373–384. – DOI: 10.1016/j.foreco.2004.02.036. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378112704001793>

186. Häussling, M. An Improved Method for Non-destructive Measurements of the pH at the Root-Soil Interface (Rhizosphere) / M. Häussling, E. Leisen, H. Marschner, V. Römheld // *Journal of Plant Physiology*. – 1985. – Vol. 117, N 4. – P. 371–375. – DOI: 10.1016/S0176-1617(85)80073-0. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0176161785800730>

187. Hawes, M.C. FUNCTION OF ROOT BORDER CELLS IN PLANT HEALTH: Pioneers in the Rhizosphere / M. C. Hawes, L. A. Brigham, F. Wen,

- H. H. Woo, Y. Zhu // *Annual Review of Phytopathology*. – 1998. – Vol. 36, N 1. – P. 311–327. – DOI: 10.1146/annurev.phyto.36.1.311. – URL: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.phyto.36.1.311>
188. Haynes, R. J. Active ion uptake and maintenance of cation-anion balance: A critical examination of their role in regulating rhizosphere pH / R. J. Haynes // *Plant and Soil*. – 1990. – Vol. 126, N 2. – P. 247–264. – DOI: 10.1007/BF00012828. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/BF00012828>
189. Heat-induced changes in soil water-extractable organic matter characterized using fluorescence and FTIR spectroscopies coupled with dimensionality reduction methods / M. Lado, J. Sayegh, A. Gia Gadñay, M. Ben-Hur, M. Borisover // *Geoderma*. – 2023. – Vol. 430. – P. 116347. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2023.116347. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706123000241>
190. Hernández-Hernández, K. A. Removal of Brilliant Blue FCF from Aqueous Solutions Using an Unmodified and Iron-Modified Bentonite and the Thermodynamic Parameters of the Process / K. A. Hernández-Hernández, M. Solache-Ríos, M. C. Díaz-Nava // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2013. – Vol. 224, N 5. – P. 1562. – DOI: 10.1007/s11270-013-1562-9. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-013-1562-9>
191. Hinsinger, P. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review / P. Hinsinger, C. Plassard, C. Tang, B. Jaillard // *Plant and Soil*. – 2003. – Vol. 248. – P. 43–59.
192. Hinsinger, P. Rapid Weathering of a Trioctahedral Mica by the Roots of Ryegrass / P. Hinsinger, B. Jaillard, J. E. Dufey // *Soil Science Society of America Journal*. – 1992. – Vol. 56, N 3. – P. 977–982. – DOI: 10.2136/sssaj1992.03615995005600030049x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1992.03615995005600030049x>

193. Hinsinger, P. Rhizosphere: A new frontier for soil biogeochemistry / P. Hinsinger, C. Plassard, B. Jaillard // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2006. – Vol. 88, N 1-3. – P. 210–213. – DOI: 10.1016/j.gexplo.2005.08.041. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375674205001354>
194. Hinsinger, P. Rhizosphere: biophysics, biogeochemistry and ecological relevance / P. Hinsinger, A. G. Bengough, D. Vetterlein, I. M. Young // *Plant and Soil*. – 2009. – Vol. 321, N 1-2. – P. 117–152. – DOI: 10.1007/s11104-008-9885-9. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-008-9885-9>
195. Hoffland, E. Solubilization of rock phosphate by rape / E. Hoffland, G. R. Findenegg, J. A. Nelemans // *Plant and Soil*. – 1989. – Vol. 113. – P. 161–165.
196. Huang, W. H. Stabilities of Kaolinite and Halloysite in Relation to Weathering of Feldspars and Nepheline in Aqueous Solution / W. H. Huang // *American Mineralogist*. – 1974. – Vol. 59. – P. 365–371.
197. Huertas, F. J. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: kinetic study / F. J. Huertas, L. Chou, R. Wollast // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63, N 19-20. – P. 3261–3275. – DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00249-5. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703799002495>
198. Husson, O. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy / O. Husson // *Plant and Soil*. – 2013. – Vol. 362, N 1-2. – P. 389–417. – DOI: 10.1007/s11104-012-1429-7. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-012-1429-7>
199. James, B. R. An 8-Hydroxyquinoline Method for Labile and Total Aluminum in Soil Extracts / B. R. James, C. J. Clark, S. J. Riha // *Soil Science Society of America Journal*. – 1983. – Vol. 47, N 5. – P. 893–897. – DOI: 10.2136/sssaj1983.03615995004700050010x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1983.03615995004700050010x>

200. Johnson-Maynard, J.L. Base cation and silicon biogeochemistry under pine and scrub oak monocultures: implications for weathering rates / J. L. Johnson-Maynard, R. C. Graham, P. J. Shouse, S. A. Quideau // *Geoderma*. – 2005. – Vol. 126, N 3-4. – P. 353–365. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2004.10.007. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706104002526>
201. Johnson, M.S. Fluorescence index as an indicator of dissolved organic carbon quality in hydrologic flowpaths of forested tropical watersheds / M. S. Johnson, E. G. Couto, M. Abdo, J. Lehmann // *Biogeochemistry*. – 2011. – Vol. 105, N 1-3. – P. 149–157. – DOI: 10.1007/s10533-011-9595-x. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10533-011-9595-x>
202. Jones, D. L. Organic acid behavior in soils – misconceptions and knowledge gaps / D. L. Jones, P. G. Dennis, A. G. Owen // *Plant and Soil*. – 2001. – T. 248. – C. 31–41.
203. Jones, D. L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review / D. L. Jones // *Plant and Soil*. – 1998. – T. 205. – C. 25–44.
204. Jongmans, A.G. Rock-eating fungi / A. G. Jongmans, N. Breemen, U. Lundström, R. D. Finlay, M. Srinivasan, T. Unestam, R. Giesler // *Nature*. – 1997. – Vol. 389. – P. 682–683.
205. Kaiser, K. Mineral surfaces and soil organic matter / K. Kaiser, G. Guggenberger // *European Journal of Soil Science*. – 2003. – Vol. 54, N 2. – P. 219–236. – DOI: 10.1046/j.1365-2389.2003.00544.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-2389.2003.00544.x>
206. Kaiser, K. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation / K. Kaiser, G. Guggenberger // *European Journal of Soil Science*. – 2007. – Vol. 58, N 1. – P. 45–59. – DOI: 10.1111/j.1365-2389.2006.00799.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2389.2006.00799.x>

207. Kalinowski, B. E. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature / B. E. Kalinowski, P. Schweda // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – Vol. 60, N 3. – P. 367–385. – DOI: 10.1016/0016-7037(95)00411-4. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703795004114>
208. Karathanasis, A. D. Compositional and Solubility Relationships Between Aluminum-hydroxyinterlayered Soil-Smectites and Vermiculites / A. D. Karathanasis // *Soil Science Society of America Journal*. – 1988. – Vol. 52, N 5. – P. 1500–1508. – DOI: 10.2136/sssaj1988.03615995005200050055x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1988.03615995005200050055x>
209. Karathanasis, A. D. Mineral Equilibria in Environmental Soil Systems / A. D. Karathanasis // *SSSA Book Series* / ed. J. B. Dixon, D. G. Schulze. – Madison, WI, USA : Soil Science Society of America, 2002. – P. 109–151.
210. Karathanasis, A. D. Seasonal Variation in Solution Composition and Mineral Stability of Two Kentucky Alfisols / A. D. Karathanasis // *Soil Science Society of America Journal*. – 1991. – Vol. 55, N 3. – P. 881–890. – DOI: 10.2136/sssaj1991.03615995005500030044x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1991.03615995005500030044x>
211. Karathanasis, A. D. Stability Relationships in Kaolinite, Gibbsite, and Al-hydroxyinterlayered Vermiculite Soil Systems / A. D. Karathanasis, F. Adams, B. F. Hajek // *Soil Science Society of America Journal*. – 1983. – Vol. 47, N 6. – P. 1247–1251. – DOI: 10.2136/sssaj1983.03615995004700060036x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1983.03615995004700060036x>
212. Karathanasis, A. D. Thermal Analysis of Soil Minerals / A. D. Karathanasis // *SSSA Book Series* / ed. A. L. Ulery, L. Richard Drees. – Madison, WI,

USA : American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 2015. – P. 117–160.

213. Karathanasis, A. D. Transformation of Smectite to Kaolinite in Naturally Acid Soil Systems: Structural and Thermodynamic Considerations / A. D. Karathanasis, B. F. Hajek // Soil Science Society of America Journal. – 1983. – Vol. 47, N 1. – P. 158–163. – DOI: 10.2136/sssaj1983.03615995004700010031x. – URL:

<https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1983.03615995004700010031x>

214. Kelly, E. F. The effect of plants on mineral weathering / E. F. Kelly, O. A. Chadwick, T. E. Hilinski // Biogeochemistry. – 1998. – Vol. 42. – P. 21–53. – URL: http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-2691-7_2

215. Kim, D. Measurment of point of zero charge of bentonite by solubilization technique and its dependence of surface potential on pH / D. Kim // Environ. Eng. Res. – 2003. – Vol. 8, N 4. – P. 222–227.

216. Kittrick, J. A. Soil minerals in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system and a theory of their formation / J. A. Kittrick // Clays and Clay Minerals. – 1969. – Vol. 17. – P. 157–167.

217. Kittrick, J. A. Soil Solution Composition and Stability of Clay Minerals / J. A. Kittrick // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. – 1971. – Vol. 35. – P. 450–454.

218. Kittrick, J. A. Solubility Measurements of Phases in Three Illites / J. A. Kittrick // Clays and Clay Minerals. – 1984. – Vol. 32, N 2. – P. 115–124. – DOI: 10.1346/CCMN.1984.0320205. – URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400011393/type/journal_article

219. Kittrick, J. A. The Free Energy of Formation of Gibbsite and $\text{Al}(\text{OH})_3$ from Solubility Measurements J / J. A. Kittrick // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. – 1966. – Vol. 30. – P. 505–508.

220. Kluber, L.A. Ectomycorrhizal mats alter forest soil biogeochemistry / L. A. Kluber, K. M. Tinnesand, B. A. Caldwell, S. M. Dunham, R. R. Yarwood, P. J. Bottomley, D. D. Myrold // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2010. – Vol. 42, N 9. – P. 1607–1613. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2010.06.001. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071710002105>
221. Kodama, H. Chlorite and Biotite Weathering by Fulvic Acid Solutions in Clodes and Open Systems / Kodama, H.; Schnitzer, M.; Jaakkimainen, M. // *Can.J.Soil.Sci.* – 1983. – Vol. 63. – P. 619–629.
222. Kodama, H. Mineralogy of Rhizospheric and Non-Rhizospheric Soils in Corn Fields / H. Kodama, S. Nelson, A. F. Yang, N. Kohyama // *Clays and Clay Minerals*. – 1994. – Vol. 42, N 6. – P. 755–763. – DOI: 10.1346/CCMN.1994.0420612. – URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400005978/type/journal_article
223. Koele, N. Ecological significance of mineral weathering in ectomycorrhizal and arbuscular mycorrhizal ecosystems from a field-based comparison / N. Koele, I. A. Dickie, J. D. Blum, J. D. Gleason, L. De Graaf // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2014. – Vol. 69. – P. 63–70. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2013.10.041. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071713003854>
224. Koele, N. Interactions between mycorrhizal fungi and mycorrhizosphere bacteria during mineral weathering: Budget analysis and bacterial quantification / N. Koele, M. Turpault, E. E. Hildebrand, S. Uroz, P. Frey-Klett // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2009. – Vol. 41, N 9. – P. 1935–1942. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2009.06.017. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071709002284>
225. Kolchanova, K. Adsorption of Fulvic Acid and Water Extractable Soil Organic Matter on Kaolinite and Muscovite / K. Kolchanova, I. Tolpeshta, Y. Izosimova // *Agronomy*. – 2021. – Vol. 11, N 12. – P. 2420. – DOI:

10.3390/agronomy11122420. – URL: <https://www.mdpi.com/2073-4395/11/12/2420>

226. Kontogeorgis, G. M. The Debye-Hückel theory and its importance in modeling electrolyte solutions / G. M. Kontogeorgis, B. Maribo-Mogensen, K. Thomsen // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – T. 462. – C. 130–152. – DOI: 10.1016/j.fluid.2018.01.004. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381218300074>

227. Koopal, L.K. Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model / L. K. Koopal, T. Saito, J. P. Pinheiro, W. V. Riemsdijk // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2005. – Vol. 265, N 1-3. – P. 40–54. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.11.050. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775705002608>

228. Kuzyakov, Y. Microbial hotspots and hot moments in soil: Concept & review / Y. Kuzyakov, E. Blagodatskaya // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2015. – Vol. 83. – P. 184–199. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2015.01.025. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071715000449>

229. Kuzyakov, Y. Rhizosphere size and shape: Temporal dynamics and spatial stationarity / Y. Kuzyakov, B. S. Razavi // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2019. – Vol. 135. – P. 343–360. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2019.05.011. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071719301452>

230. Lambers, H. Plant-microbe-soil interactions in the rhizosphere: an evolutionary perspective / H. Lambers, C. Mougél, B. Jaillard, P. Hinsinger // *Plant and Soil*. – 2009. – Vol. 321, N 1-2. – P. 83–115. – DOI: 10.1007/s11104-009-0042-x. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-009-0042-x>

231. Lambert, T. Shift in the chemical composition of dissolved organic matter in the Congo River network / T. Lambert, S. Bouillon, F. Darchambeau, P. Massicotte, A. V. Borges // *Biogeosciences*. – 2016. – Vol. 13, N 18. – P. 5405–

5420. – DOI: 10.5194/bg-13-5405-2016. – URL: <https://bg.copernicus.org/articles/13/5405/2016/>
232. Leifeld, J. Chemical and microbial activation energies of soil organic matter decomposition / J. Leifeld, M. Von Lützow // *Biology and Fertility of Soils*. – 2014. – Vol. 50, N 1. – P. 147–153. – DOI: 10.1007/s00374-013-0822-6. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s00374-013-0822-6>
233. Leinweber, P. Differential thermal analysis, thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass spectrometry studies on the formation of soil organic matter / P. Leinweber, H. -. Schulten // *Thermochimica Acta*. – 1992. – Vol. 200. – P. 151–167. – DOI: 10.1016/0040-6031(92)85112-9. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603192851129>
234. Lenoir, T. Convergence-Optimized Procedure for Applying the NICA-Donnan Model to Potentiometric Titrations of Humic Substances / T. Lenoir, A. Matynia, A. Manceau // *Environmental Science & Technology*. – 2010. – Vol. 44, N 16. – P. 6221–6227. – DOI: 10.1021/es1015313. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es1015313>
235. Lepleux, C. Correlation of the Abundance of Betaproteobacteria on Mineral Surfaces with Mineral Weathering in Forest Soils / C. Lepleux, M. P. Turpault, P. Oger, P. Frey-Klett, S. Uroz // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2012. – Vol. 78, N 19. – P. 7114–7119. – DOI: 10.1128/AEM.00996-12. – URL: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/AEM.00996-12>
236. Leyval, C. Weathering of a Mica by Roots and Rhizospheric Microorganisms of Pine / C. Leyval, J. Berthelin // *Soil Science Society of America Journal*. – 1991. – Vol. 55, N 4. – P. 1009–1016. – DOI: 10.2136/sssaj1991.03615995005500040020x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1991.03615995005500040020x>
237. Li, T. Pyrolysis characteristics of soil humic substances using TG-FTIR-MS combined with kinetic models / T. Li, F. Song, J. Zhang, S. Liu, B. Xing, Y.

- Bai // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 698. – P. 134237. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134237. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719342202>
238. Linking soil organic matter thermal stability with contents of clay, bound water, organic carbon and nitrogen / J. Kučerík, D. Tokarski, M. S. Demyan, I. Merbach, C. Siewert // *Geoderma*. – 2018. – Vol. 316. – P. 38–46. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.12.001. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706117314416>
239. Liu, D. Microbial reduction of structural iron in interstratified illite-smectite minerals by a sulfate-reducing bacterium / D. Liu, H. Dong, M. E. Bishop, J. Zhang, H. Wang, S. Xie, S. Wang, L. Huang, D. D. Eberl // *Geobiology*. – 2012. – Vol. 10, N 2. – P. 150–162. – DOI: 10.1111/j.1472-4669.2011.00307.x. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1472-4669.2011.00307.x>
240. Liu, X, Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite / X. Liu, X. Lu, M. Sprik, J. Cheng, E. J. Meijer, R. Wang // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – Vol. 117. – P. 180–190. – DOI: 10.1016/j.gca.2013.04.008. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703713002238>
241. Lohse, M. Online Nano Solid Phase Extraction Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Workflow to Analyze Small Scale Gradients of Soil Solution Organic Matter in the Rhizosphere / M. Lohse, S. R. G. A. Blaser, D. Vetterlein, S. Schlüter, E. Oburger, T. Reemtsma, O. J. Lechtenfeld // *Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 92, N 15. – P. 10442–10449. – DOI: 10.1021/acs.analchem.0c00946. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.0c00946>
242. Lopez-Capel, E. Use of thermogravimetry–differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions / E. Lopez-Capel, S. P. Sohi, J. L. Gaunt, D. A. C. Manning // *Soil Science Society of*

- America Journal. – 2005. – Vol. 69, N 1. – P. 136–140. – DOI: 10.2136/sssaj2005.0136a. – URL: <http://doi.wiley.com/10.2136/sssaj2005.0136a>
243. Lozano, J.C. A system for obtaining soil solution extracts and soil water retention curves using a bench centrifuge with fixed angle rotors / J. C. Lozano, P. Blanco Rodríguez, F. Vera Tomé, R. Maldonado, A. S. Medeiros, C. Prieto // *Geoderma*. – 2020. – Vol. 361. – P. 114063. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114063. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706119303386>
244. Lützow, M.V. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review / M. V. Lützow, I. Kögel-Knabner, K. Ekschmitt, E. Matzner, G. Guggenberger, B. Marschner, H. Flessa // *European Journal of Soil Science*. – 2006. – T. 57, № 4. – P. 426–445. – DOI: 10.1111/j.1365-2389.2006.00809.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2389.2006.00809.x>
245. Lybrand, R.A. A coupled microscopy approach to assess the nano-landscape of weathering / R. A. Lybrand, J. C. Austin, J. Fedenko, R. E. Gallery, E. Rooney, P. A. Schroeder, D. G. Zaharescu, O. Qafoku // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, N 1. – P. 5377. – DOI: 10.1038/s41598-019-41357-0. – URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-41357-0>
246. Manderscheid, B. Spatial heterogeneity of soil solution chemistry in a mature Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) stand / B. Manderscheid, E. Matzner // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1995. – Vol. 85, N 3. – P. 1185–1190. – DOI: 10.1007/BF00477142. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/BF00477142>
247. Margenot, A. J. Fourier-transform infrared spectroscopy for soil organic matter analysis / A. J. Margenot, S. J. Parikh, F. J. Calderón // *Soil Science Society of America Journal*. – 2023. – Vol. 87, N 6. – P. 1503–1528. – DOI:

- 10.1002/saj2.20583. – URL:
<https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/saj2.20583>
248. Maria, E. Spatial Variation in the Molecular Composition of Dissolved Organic Matter from the Podzol Soils of a Temperate Pine Forest / E. Maria, P. Crançon, G. Lespes, M. C. Bridoux // *ACS Earth and Space Chemistry*. – 2019. – Vol. 3, N 8. – P. 1685–1696. – DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00164. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsearthspacechem.9b00164>
249. Marie-Pierre, T. Rhizosphere impact on the dissolution of test minerals in a forest ecosystem / T. Marie-Pierre, N. Claude, C. Christophe // *Geoderma*. – 2009. – Vol. 153, N 1-2. – P. 147–154. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.07.023. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706109002407>
250. Matamala, R. Influence of site and soil properties on the DRIFT spectra of northern cold-region soils / R. Matamala, F. J. Calderón, J. D. Jastrow, Z. Fan, S. M. Hofmann, G. J. Michaelson, U. Mishra, C. Ping // *Geoderma*. – 2017. – Vol. 305. – P. 80–91. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.05.014. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670611630948X>
251. Mattigod, S. V. Improved method for estimating the standard free energies of formation of smectites / S. V. Mattigod, G. Sposito // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1978. – Vol. 42. – P. 1753–1762.
252. McGahan, D. G. Rhizosphere effects on soil solution composition and mineral stability / D. G. McGahan, R. J. Southard, R. J. Zasoski // *Geoderma*. – 2014. – Vol. 226-227. – P. 340–347. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.03.011. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706114001232>
253. McKnight, D.M. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity / D. M. McKnight, E. W. Boyer, P. K. Westerhoff, P. T. Doran, T. Kulbe, D. T. Andersen // *Limnology and Oceanography*. – 2001. – Vol. 46, N 1. – P. 38–48. – DOI:

- 10.4319/lo.2001.46.1.0038. — URL:
<https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.4319/lo.2001.46.1.0038>
254. Menzies, N. Evaluation of the influence of sample preparation and extraction technique on soil solution composition / N. Menzies, L. Bell // *Soil Research*. — 1988. — Vol. 26, N 3. — P. 451. — DOI: 10.1071/SR9880451. — URL: <http://www.publish.csiro.au/?paper=SR9880451>
255. Milne, C. J. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Proton Binding by Humic Substances / C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, E. Tipping // *Environmental Science & Technology*. — 2001. — Vol. 35, N 10. — P. 2049–2059. — DOI: 10.1021/es000123j. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es000123j>
256. Milne, C.J. Generic NICA–Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances / C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, W. H. Van Riemsdijk, E. Tipping // *Environmental Science & Technology*. — 2003. — Vol. 37, N 5. — P. 958–971. — DOI: 10.1021/es0258879. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0258879>
257. Mimmo, T. Organic acid extraction from rhizosphere soil: effect of field-moist, dried and frozen samples / T. Mimmo, M. Ghizzi, C. Marzadori, C. E. Gessa // *Plant and Soil*. — 2008. — Vol. 312, N 1-2. — P. 175–184. — DOI: 10.1007/s11104-008-9574-8. — URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-008-9574-8>
258. Misra, U. K. Free Energy of Formation of Beidellite from Apparent Solubility Measurements / U. K. Misra, W. J. Upchurch // *Clays and Clay Minerals*. — 1976. — Vol. 24, N 6. — P. 327–331. — DOI: 10.1346/CCMN.1976.0240609. — URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400002962/type/journal_article
259. Moradi, A.B. Three-dimensional visualization and quantification of water content in the rhizosphere / A. B. Moradi, A. Carminati, D. Vetterlein, P. Vontobel, E. Lehmann, U. Weller, J. W. Hopmans, H. Vogel, S. E. Oswald // *New*

Phytologist. – 2011. – Vol. 192, N 3. – P. 653–663. – DOI: 10.1111/j.1469-8137.2011.03826.x. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1469-8137.2011.03826.x>

260. Mossin, L. Imogolite related to podzolization processes in Danish podzols / L. Mossin, M. Mortensen, P. Nørnberg // *Geoderma*. – 2002. – Vol. 109, N 1-2. – P. 103–116. – DOI: 10.1016/S0016-7061(02)00145-3. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706102001453>

261. Mubarak, A. Immiscible displacement of the soil solution by centrifugation / A. Mubarak, R.A. Olsen // *Soil Sci. Soc. Am. J.*, – 1976. – № 40. – P. 329–331.

262. Murphy, K.R. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy / K. R. Murphy, C. A. Stedmon, T. D. Waite, G. M. Ruiz // *Marine Chemistry*. – 2008. – Vol. 108, N 1-2. – P. 40–58. – DOI: 10.1016/j.marchem.2007.10.003. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420307002356>

263. Murphy, K.R. Optimized Parameters for Fluorescence-Based Verification of Ballast Water Exchange by Ships / K. R. Murphy, G. M. Ruiz, W. T. M. Dunsmuir, T. D. Waite // *Environmental Science & Technology*. – 2006. – Vol. 40, N 7. – P. 2357–2362. – DOI: 10.1021/es0519381. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0519381>

264. Nriagu, J. O. Thermochemical Approximations for Clay Minerals / J. O. Nriagu // *The American Mineralogist*. – 1975. – Vol. 60. – P. 834–839.

265. Nyberg, L. Does Soil Acidification Affect Spruce Needle Chemical Composition and Tree Growth? / L. Nyberg, U. Lundström, U. Söderberg, R. Danielsson, P. V. Hees // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2001. – 1. – P. 241–263.

266. Oburger, E. New Methods To Unravel Rhizosphere Processes / E. Oburger, H. Schmidt // *Trends in Plant Science*. – 2016. – Vol. 21, N 3. – P.

- 243–255. – DOI: 10.1016/j.tplants.2015.12.005. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1360138515003118>
267. Ochs, M. Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution / M. Ochs // *Chemical Geology*. – 1996. – Vol. 132. – P. 119–124.
268. Old and stable soil organic matter is not necessarily chemically recalcitrant: implications for modeling concepts and temperature sensitivity / M. Kleber, P. S. Nico, A. Plante, T. Filley, M. Kramer, C. Swanston, P. Sollins // *Global Change Biology*. – 2011. – Vol. 17, N 2. – P. 1097–1107. – DOI: 10.1111/j.1365-2486.2010.02278.x. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2486.2010.02278.x>
269. Önal, M. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders / M. Önal, Y. Sarıkaya // *Powder Technology*. – 2007. – Vol. 172, N 1. – P. 14–18. – DOI: 10.1016/j.powtec.2006.10.034. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591006004761>
270. Paris, F. In vitro weathering of phlogopite by ectomycorrhizal fungi. II. Effect of K and Mg deficiency and N sources on accumulation of oxalate and H / F. Paris, B. Botton, F. Lapeyrie // *Plant and Soil*. – 1996. – Vol. 179. – P. 141–150.
271. Pérez-Rodríguez, J.L. The influence of ultrasound on the thermal behaviour of clay minerals / J. L. Pérez-Rodríguez, J. Pascual, F. Franco, M. C. Jiménez De Haro, A. Duran, V. Ramírez Del Valle, L. A. Pérez-Maqueda // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 26, N 4-5. – P. 747–753. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.015. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221905006254>
272. Pérez, D. V. Soil solution charge balance for defining the speed and time of centrifugation of two Brazilian soils / D. V. Pérez, R. C. De Campos, H. B. Novaes // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. – 2002. – Vol.

- 33, N 13-14. – P. 2021–2036. – DOI: 10.1081/CSS-120005746. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/CSS-120005746>
273. Phillips, R.P. New approach for capturing soluble root exudates in forest soils / R. P. Phillips, Y. Erlitz, R. Bier, E. S. Bernhardt // *Functional Ecology*. – 2008. – Vol. 22, N 6. – P. 990–999. – DOI: 10.1111/j.1365-2435.2008.01495.x. – URL: <https://besjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2435.2008.01495.x>
274. Plante, A. F. Application of thermal analysis techniques in soil science / A. F. Plante, J. M. Fernández, J. Leifeld // *Geoderma*. – 2009. – Vol. 153, N 1-2. – P. 1–10. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.08.016. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706109002675>
275. Plante, A. F. Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses / A. F. Plante, M. Pernes, C. Chenu // *Geoderma*. – 2005. – Vol. 129, N 3-4. – P. 186–199. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2004.12.043. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706104003623>
276. Plevova, E. Thermal analysis and FT-IR spectroscopy of synthetic clay mineral mixtures / E. Plevova, L. Vaculikova, V. Valovicova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 142, N 1. – P. 507–518. – DOI: 10.1007/s10973-020-09527-9. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-020-09527-9>
277. Provenzano, M. R. Thermal Properties of Standard and Reference Humic Substances by Differential Scanning Calorimetry / M. R. Provenzano, N. Senesi // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1999. – Vol. 57. – P. 517–526.
278. Rai, D. A Thermodynamic Model for Predicting the Formation, Stability, and Weathering of Common Soil Minerals / D. Rai, W. L. Lindsay // *Soil Science Society of America Journal*. – 1975. – Vol. 39, N 5. – P. 991–996. – DOI: 10.2136/sssaj1975.03615995003900050050x. – URL:

<https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1975.03615995003900050050x>

279. Ranger, J. Study of current soil-forming processes using bags of vermiculite and resins placed within soil horizons / J. Ranger, E. Dambrine, M. Robert, D. Righi, C. Felix // *Geoderma*. – 1991. – Vol. 48, N 3-4. – P. 335–350. – DOI: 10.1016/0016-7061(91)90052-U. – URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670619190052U>

280. Rao, I.M. Root adaptations to soils with low fertility and aluminium toxicity / I. M. Rao, J. W. Miles, S. E. Beebe, W. J. Horst // *Annals of Botany*. – 2016. – Vol. 118, N 4. – P. 593–605. – DOI: 10.1093/aob/mcw073. – URL: <https://academic.oup.com/aob/article-lookup/doi/10.1093/aob/mcw073>

281. Raulund-Rasmussen, K. Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals / K. Raulund-Rasmussen, O. K. Borggaard, H. C. B. Hansen, M. Olsson // *European Journal of Soil Science*. – 1998. – Vol. 49. – P. 397–406.

282. Reynolds, B. A simple method for the extraction of soil solution by high speed centrifugation / B. Reynolds // *Plant and Soil*. – 1984. – Vol. 78, N 3. – P. 437–440. – DOI: 10.1007/BF02450378. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/BF02450378>

283. Ritsema, C. J. Estimation of activity coefficients of individual ions in solutions with ionic strengths up to 0.3 mol dm⁻³ / C. J. Ritsema // *Journal of Soil Science*. – 1993. – T. 44, № 2. – C. 307–315. – DOI: 10.1111/j.1365-2389.1993.tb00454.x. – URL:

<https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2389.1993.tb00454.x>

284. Rovira, P. Changes in litter properties during decomposition: A study by differential thermogravimetry and scanning calorimetry / P. Rovira, C. Kurz-Besson, M. Coûteaux, V. Ramón Vallejo // *Soil Biology and Biochemistry*. –

2008. – Vol. 40, N 1. – P. 172–185. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2007.07.021. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071707003173>
285. Sandnes, A. Organic acids in root exudates and soil solution of Norway spruce and silver birch / A. Sandnes, T. D. Eldhuset, G. Wollebæk // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2005. – Vol. 37, N 2. – P. 259–269. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2004.07.036. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071704002895>
286. Schomburg, J. Thermal differential diagnosis of mica mineral group / J. Schomburg, H. Zwahr // *Journal of Thermal Analysis*. – 1997. – Vol. 48, N 1. – P. 135–139. – DOI: 10.1007/BF01978972. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/BF01978972>
287. Seguin, V. Mineral weathering in the rhizosphere of forested soils / V. Seguin, E. Courchesne, C. Gagnon, W. Skinner // *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – P. 29–55.
288. Sharma, S. Early Diagnosis of Mercury Stress of Wheat Seedlings Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy / S. Sharma, K. N. Uttam // *Analytical Letters*. – 2018. – Vol. 51, N 10. – P. 1544–1563. – DOI: 10.1080/00032719.2017.1383411. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00032719.2017.1383411>
289. Shi, Z. Cation uptake and allocation by red pine seedlings under cation-nutrient stress in a column growth experiment / Z. Shi, Z. Balogh-Brunstad, M. Grant, J. Harsh, R. Gill, L. Thomashow, A. Dohnalkova, D. Stacks, M. Letourneau, C. K. Keller // *Plant and Soil*. – 2014. – Vol. 378, N 1-2. – P. 83–98. – DOI: 10.1007/s11104-013-2016-2. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-013-2016-2>
290. Smethurst, P. J. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply: a review / P. J. Smethurst // *Forest Ecology and Management*. – 2000. – Vol. 138, N 1-3. – P. 397–411. – DOI: 10.1016/S0378-1127(00)00426-6. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378112700004266>

291. Somavilla, A. Centrifugation methodology to extract soil solution / A. Somavilla, A. Dessbesell, D. Rheinheimer Dos Santos // *Scientia Agraria*. – 2017. – Vol. 18, N 3. – P. 44. – DOI: 10.5380/rsa.v18i3.52805. – URL: <https://revistas.ufpr.br/agraria/article/view/52805>
292. Sommer, M. Silicon pools and fluxes in soils and landscapes—a review / M. Sommer, D. Kaczorek, Y. Kuzyakov, J. Breuer // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. – 2006. – Vol. 169, N 3. – P. 310–329. – DOI: 10.1002/jpln.200521981. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jpln.200521981>
293. Song, J. Preferential binding properties of carboxyl and hydroxyl groups with aluminium salts for humic acid removal / J. Song, X. Jin, X. C. Wang, P. Jin // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 234. – P. 478–487. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.107. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519313487>
294. Sposito, G. The Environmental chemistry of aluminium / G.Sposito. – Boca Raion: CRC Press, – 1989. – 317 p.
295. Stedmon, C. A. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis / C. A. Stedmon, S. Markager // *Limnology and Oceanography*. – 2005. – Vol. 50, N 5. – P. 1415–1426. – DOI: 10.4319/lo.2005.50.5.1415. – URL: <http://doi.wiley.com/10.4319/lo.2005.50.5.1415>
296. Strobel, B. W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review / B. W. Strobel // *Geoderma*. – 2001. – Vol. 99, N 3-4. – P. 169–198. – DOI: 10.1016/S0016-7061(00)00102-6. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706100001026>
297. Stumm, W. Chemistry of the Solid–Water Interface / W. Stumm. – New York: Wiley-Interscience, – 1992. – 428 p.
298. Sulyok, M. The potential of flow-through microdialysis for probing low-molecular weight organic anions in rhizosphere soil solution / M. Sulyok, M.

- Miró, G. Stinger, G. Koellensperger // *Analytica Chimica Acta*. – 2005. – Vol. 546, N 1. – P. 1–10. – DOI: 10.1016/j.aca.2005.05.027. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267005008068>
299. Sun, Q. Effects of mineral substrate on ectomycorrhizal fungal colonization and bacterial community structure / Q. Sun, X. Liu, S. Wang, B. Lian // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 721. – P. 137663. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137663. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720311748>
300. Tan, K.H. The Catalytic Decomposition of Clay Mineral by Complex Reaction with Humic and Fulvic Acid / Tan, K.H. // *Soil Sci*. – 1975. – Vol. 120. – P. 188–194.
301. Tardy, Y. A method of estimating the Gibbs free energies of formation of hydrated and dehydrated clay minerals / Y. Tardy, J. Duplay // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56. – P. 2007–2029.
302. Tardy, Y. An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals / Y. Tardy, B. Fritz // *Clay Minerals*. – 1981. – Vol. 16. – P. 361–373.
303. Terzano, R. Dynamics, thermodynamics and kinetics of exudates: crucial issues in understanding rhizosphere processes / R. Terzano, S. Cesco, T. Mimmo // *Plant and Soil*. – 2015. – Vol. 386, N 1-2. – P. 399–406. – DOI: 10.1007/s11104-014-2308-1. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-014-2308-1>
304. Thai, S. Comparison of soil organic matter composition under different land uses by DRIFT spectroscopy / S. Thai, L. Pavlů, V. Tejnecký, P. Vokurková, S. Nozari, L. Borůvka // *Plant, Soil and Environment*. – 2021. – Vol. 67, N 5. – P. 255–263. – DOI: 10.17221/11/2021-PSE. – URL: <http://pse.agriculturejournals.cz/doi/10.17221/11/2021-PSE.html>
305. Tice, K. R. Transformations of 2:1 phyllosilicates in 41-year-old soils under oak and pine / K. R. Tice, R. C. Craham, H. B. Wood // *Geoderma*. – 1996. – Vol. 70. – P. 49–62.

306. Tipping, E. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system / E. Tipping, S. Lofts, A. Lawlor // *Science of The Total Environment*. – 1998. – Vol. 210-211. – P. 63–77. – DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00045-X. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896979800045X>
307. Tubana, B. S. A Review of Silicon in Soils and Plants and Its Role in US Agriculture: History and Future Perspectives / B. S. Tubana, T. Babu, L. E. Datnoff // *Soil Science*. – 2016. – Vol. 181, N 9/10. – P. 393–411. – DOI: 10.1097/SS.0000000000000179. – URL: <https://journals.lww.com/00010694-201609000-00001>
308. Tuli, A. In Situ Monitoring of Soil Solution Nitrate: Proof of Concept / A. Tuli, J. Wei, B. D. Shaw, J. W. Hopmans // *Soil Science Society of America Journal*. – 2009. – Vol. 73, N 2. – P. 501–509. – DOI: 10.2136/sssaj2008.0160. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj2008.0160>
309. Turpault M.-R. Influence of mature Douglas fir roots on the solid soil phase of the rhizosphere and its solution chemistry / M. - R. Turpault, C. Uterano, J. - P. Boudot, J. Ranger // *Plant and Soil*. – 2005. – Vol. 275, N 1-2. – P. 327–336. – DOI: 10.1007/s11104-005-2584-x. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-005-2584-x>
310. Turpault, M.-P. Clay minerals: Precise markers of the spatial and temporal variability of the biogeochemical soil environment / M.-P. Turpault, D. Righi, C. Uterano // *Geoderma*. – 2008. – Vol. 147, N 3-4. – P. 108–115. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.07.012. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706108002085>
311. Turpault, M.-P. Temporal variations of rhizosphere and bulk soil chemistry in a Douglas fir stand / M.-P. Turpault, G. R. Gobran, P. Bonnaud // *Geoderma*. – 2007. – Vol. 137, N 3-4. – P. 490–496. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2006.10.005. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706106002928>

312. Uroz, S. Bacterial weathering and its contribution to nutrient cycling in temperate forest ecosystems / S. Uroz, P. Oger, C. Lepleux, C. Collignon, P. Frey-Klett, M. Turpault // *Research in Microbiology*. – 2011. – Vol. 162, N 9. – P. 820–831. – DOI: 10.1016/j.resmic.2011.01.013. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0923250811000167>
313. Uroz, S. Effect of the Mycorrhizosphere on the Genotypic and Metabolic Diversity of the Bacterial Communities Involved in Mineral Weathering in a Forest Soil / S. Uroz, C. Calvaruso, M. P. Turpault, J. C. Pierrat, C. Mustin, P. Frey-Klett // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2007. – Vol. 73, N 9. – P. 3019–3027. – DOI: 10.1128/AEM.00121-07. – URL: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/AEM.00121-07>
314. Uroz, S. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms / S. Uroz, C. Calvaruso, M. Turpault, P. Frey-Klett // *Trends in Microbiology*. – 2009. – Vol. 17, N 8. – P. 378–387. – DOI: 10.1016/j.tim.2009.05.004. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966842X09001279>
315. Van Hees, P. A. Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils / P. A. Van Hees, D. L. Jones, D. L. Godbold // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2002. – Vol. 34, N 9. – P. 1261–1272. – DOI: 10.1016/S0038-0717(02)00068-8. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071702000688>
316. Van Hees, P. A. W. Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution / P. A. W. Van Hees, U. S. Lundström // *Geoderma*. – 2000. – Vol. 94, N 2-4. – P. 201–221. – DOI: 10.1016/S0016-7061(98)00139-6. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706198001396>
317. Van Hees, P. A. W. Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution—composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils / P. A. W. Van Hees, U. S. Lundström, R. Giesler // *Geoderma*. – 2000. – Vol. 94, N 2-4. – P. 173–200. – DOI: 10.1016/S0016-

7061(98)00140-2.

–

URL:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706198001402>

318. Van Hees, P. A. W. Mobilization of aluminium, iron and silicon by *Picea abies* and ectomycorrhizas in a forest soil / P. A. W. Van Hees, D. L. Jones, G. Jentschke, D. L. Godbold // European Journal of Soil Science. – 2004. – Vol. 55, N 1. – P. 101–112. – DOI: 10.1046/j.1365-2389.2003.00581.x. – URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1365-2389.2003.00581.x>

319. Van Hees, P. Organic acid concentrations in soil solution: effects of young coniferous trees and ectomycorrhizal fungi / P. Van Hees, D. Jones, G. Jentschke, D. Godbold // Soil Biology and Biochemistry. – 2005. – Vol. 37, N 4. – P. 771–776. – DOI: 10.1016/j.soilbio.2004.10.009. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003807170400389X>

320. Varadachari, C. Clay Mineral Equilibria : Fuzzy Phase Diagrams / C. Varadachari // Clay Research. – 2017. – Vol. 36, N 1. – P. 1–16.

321. Varadachari, C. Evaluation of Standard Free Energies of Formation of Clay Minerals by an Improved Regression Method / C. Varadachari, M. Kudrat, K. Ghosh // Clays and Clay Minerals. – 1994. – Vol. 42, N 3. – P. 298–307. – DOI: 10.1346/CCMN.1994.0420308. – URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400005413/type/journal_article

322. Vetterlein, D. Gradients in soil solution composition between bulk soil and rhizosphere – In situ measurement with changing soil water content / D. Vetterlein, R. Jahn // Plant and Soil. – 2004. – T. 258, № 1. – C. 307–327. – DOI: 10.1023/B:PLSO.0000016560.84772.d1. – URL: <http://link.springer.com/10.1023/B:PLSO.0000016560.84772.d1>

323. Vetterlein, D. Illite transformation and potassium release upon changes in composition of the rhizosphere soil solution / D. Vetterlein, T. Kühn, K. Kaiser, R. Jahn // Plant and Soil. – 2013. – Vol. 371, N 1-2. – P. 267–279. – DOI:

10.1007/s11104-013-1680-6. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-013-1680-6>

324. Vieillard, P. A New Method for the Prediction of Gibbs Free Energies of Formation of Hydrated Clay Minerals Based on the Electronegativity Scale / P. Vieillard // *Clays and Clay Minerals*. – 2000. – Vol. 48, N 4. – P. 459–473. – DOI: 10.1346/CCMN.2000.0480406. – URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400022679/type/journal_article

325. Vieillard, P. A New Method for the Prediction of Gibbs Free Energies of Formation of Phyllosilicates (10 Å and 14 Å) Based on the Electronegativity Scale / P. Vieillard // *Clays and Clay Minerals*. – 2002. – Vol. 50, N 3. – P. 352–363. – DOI: 10.1346/00098600260358120. – URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0009860400023946/type/journal_article

326. Vieillard, P. A predictive model of thermodynamic entities of hydration for smectites: Application to the formation properties of smectites / P. Vieillard, H. Gailhanou, A. Lassin, P. Blanc, E. Bloch, S. Gaboreau, C. I. Fialips, B. Made // *Applied Geochemistry*. – 2019. – Vol. 110. – P. 104423. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104423. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292719302264>

327. Volkov, D. Organic Matter and Mineral Composition of Silicate Soils: FTIR Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection Modalities / D. Volkov, O. Rogova, M. Proskurnin // *Agronomy*. – 2021. – Vol. 11, N 9. – P. 1879. – DOI: 10.3390/agronomy11091879. – URL: <https://www.mdpi.com/2073-4395/11/9/1879>

328. Wallander, H. Biotite and microcline as potassium sources in ectomycorrhizal and non-mycorrhizal *Pinus sylvestris* seedlings / H. Wallander, T. Wickman // *Mycorrhiza*. – 1999. – Vol. 9, N 1. – P. 25–32. – DOI:

- 10.1007/s005720050259. — URL:
<http://link.springer.com/10.1007/s005720050259>
329. Wang, H. Spectral and isotopic characteristics of particulate organic matter in a subtropical estuary under the influences of human disturbance / H. Wang, Z. Li, W. Zhuang, J. Hur, L. Yang, Y. Wang // *Journal of Marine Systems*. — 2020. — Vol. 203. — P. 103264. — DOI: 10.1016/j.jmarsys.2019.103264. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924796319304014>
330. Wang, X. Nutrient composition of Douglas-fir rhizosphere and bulk soil solutions / X. Wang, D. Zabowski // *Plant and Soil*. — 1998. — Vol. 200. — P. 13–20. — URL: http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-5270-9_7
331. Wang, Z. Effects of growing roots of Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) on rhizosphere soil solution chemistry / Z. Wang, A. Göttlein, G. Bartonek // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. — 2001. — Vol. 164, N 1. — P. 35–41. — DOI: 10.1002/1522-2624(200102)164:1<35::AID-JPLN35>3.0.CO;2-M. — URL: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1522-2624\(200102\)164:1<35::AID-JPLN35>3.0.CO;2-M](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1522-2624(200102)164:1<35::AID-JPLN35>3.0.CO;2-M)
332. Welch, S. A. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry / S. A. Welch, W. J. Ullman // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1993. — Vol. 57, N 12. — P. 2725–2736. — DOI: 10.1016/0016-7037(93)90386-B. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670379390386B>
333. Whalley, W.R. Structural differences between bulk and rhizosphere soil / W. R. Whalley, B. Riseley, P. B. Leeds-Harrison, N. R. A. Bird, P. K. Leech, W. P. Adderley // *European Journal of Soil Science*. — 2005. — Vol. 56, N 3. — P. 353–360. — DOI: 10.1111/j.1365-2389.2004.00670.x. — URL: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2389.2004.00670.x>

334. Whelan, B. R. A Study of a Method for Displacing Soil Solution by Centrifuging with an Immiscible Liquid / B. R. Whelan, N. J. Barrow // *Journal of Environmental Quality*. – 1980. – Vol. 9, N 2. – P. 315–319. – DOI: 10.2134/jeq1980.00472425000900020031x. – URL: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2134/jeq1980.00472425000900020031x>
335. Whitman, T. Microbial community assembly differs across minerals in a rhizosphere microcosm / T. Whitman, R. Neurath, A. Perera, I. Chu-Jacoby, D. Ning, J. Zhou, P. Nico, J. Pett-Ridge, M. Firestone // *Environmental Microbiology*. – 2018. – Vol. 20, N 12. – P. 4444–4460. – DOI: 10.1111/1462-2920.14366. – URL: <https://sfamjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1462-2920.14366>
336. Wilson, M.J. The Origin and Formation of Clay Minerals in Soils: Past, Present and Future Perspectives / Wilson, M.J. // *Clay Miner.* – 1999. – Vol.34. – P. 7–25.
337. Wünsch, U. J. The One-Sample PARAFAC Approach Reveals Molecular Size Distributions of Fluorescent Components in Dissolved Organic Matter / U. J. Wünsch, K. R. Murphy, C. A. Stedmon // *Environmental Science & Technology*. – 2017. – Vol. 51, N 20. – P. 11900–11908. – DOI: 10.1021/acs.est.7b03260. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b03260>
338. Wyttenbach, A. Silicon concentration in spruce needles / A. Wyttenbach, L. Tobler, S. Bajo // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. – 1991. – Vol. 154, N 4. – P. 253–258. – DOI: 10.1002/jpln.19911540403. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jpln.19911540403>
339. Xu, Z. Nutrient Sensing Using Chip Scale Electrophoresis and In Situ Soil Solution Extraction / Z. Xu, X. Wang, R. J. Weber, R. Kumar, L. Dong // *IEEE Sensors Journal*. – 2017. – Vol. 17, N 14. – P. 4330–4339. – DOI: 10.1109/JSEN.2017.2704918. – URL: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7929360/>

340. Xue, S. Effects of elevated CO₂ and drought on the microbial biomass and enzymatic activities in the rhizospheres of two grass species in Chinese loess soil / S. Xue, X. Yang, G. Liu, L. Gai, C. Zhang, C. J. Ritsema, V. Geissen // *Geoderma*. – 2017. – Vol. 286. – P. 25–34. – DOI: 10.1016/j.geoderma.2016.10.025. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706116306632>
341. Yamashita, Y. Optical characterization of dissolved organic matter in tropical rivers of the Guayana Shield, Venezuela / Y. Yamashita, N. Maie, H. Briceño, R. Jaffé // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2010. – Vol. 115, N G1. – P. 2009JG000987. – DOI: 10.1029/2009JG000987. – URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2009JG000987>
342. Young, I. M. Interactions and Self-Organization in the Soil-Microbe Complex / I. M. Young, J. W. Crawford // *Science*. – 2004. – Vol. 304, N 5677. – P. 1634–1637. – DOI: 10.1126/science.1097394. – URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1097394>
343. Yu, G. Fungus-initiated catalytic reactions at hyphal-mineral interfaces drive iron redox cycling and biomineralization / G. Yu, Z. Chi, H. H. Teng, H. Dong, A. Kappler, M. R. Gillings, M. L. Polizzotto, C. Liu, Y. Zhu // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2019. – Vol. 260. – P. 192–203. – DOI: 10.1016/j.gca.2019.06.029. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703719303680>
344. Zachara, J. M. Edge Complexation Reactions of Cadmium on Specimen and Soil-Derived Smectite / J. M. Zachara, S. C. Smith // *Soil Science Society of America Journal*. – 1994. – Vol. 58, N 3. – P. 762–769. – DOI: 10.2136/sssaj1994.03615995005800030018x. – URL: <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2136/sssaj1994.03615995005800030018x>
345. Zdravkov, B. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective / B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara, J. Janků // *Open Chem-*

- istry. – 2007. – Vol. 5, N 2. – P. 385–395. – DOI: 10.2478/s11532-007-0017-9. – URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.2478/s11532-007-0017-9/html>
346. Zhang, J. Changes in the extractability of cations (Ca, Mg and K) in the rhizosphere soil of Norway spruce (*Picea abies*) roots / J. Zhang, E. George // *Plant and Soil*. – 2002. – Vol. 243. – P. 209–217.
347. Zhang, J. Rhizosphere effects on ion concentrations near different root zones of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and root types of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* L.) seedlings / J. Zhang, E. George // *Plant and Soil*. – 2009. – Vol. 322, N 1-2. – P. 209–218. – DOI: 10.1007/s11104-009-9909-0. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-009-9909-0>
348. Zhang, L. Integrated Investigations on the Adsorption Mechanisms of Fulvic and Humic Acids on Three Clay Minerals / Zhang, L.; Luo, L.; Zhang, S. // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* – 2012. – Vol. 406. – P. 84–90. – doi:10.1016/j.colsurfa.2012.05.003.
349. Zhang, T. C. Applications of Microelectrode Techniques To Measure pH and Oxidation–Reduction Potential in Rhizosphere Soil / T. C. Zhang, H. Pang // *Environmental Science & Technology*. – 1999. – Vol. 33, N 8. – P. 1293–1299. – DOI: 10.1021/es981070x. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es981070x>
350. Zhao, G. A Portable Electrochemical System for the On-Site Detection of Heavy Metals in Farmland Soil Based on Electrochemical Sensors / G. Zhao, G. Liu // *IEEE Sensors Journal*. – 2018. – Vol. 18, N 14. – P. 5645–5655. – DOI: 10.1109/JSEN.2018.2845306. – URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8374889/>
351. Zhu, X. Concept Model of the Formation Process of Humic Acid–Kaolin Complexes Deduced by Trichloroethylene Sorption Experiments and Various Characterizations / Zhu, X.; He, J.; Su, S.; Zhang, X.; Wang, F. // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 151. – P. 116–123. – doi:10.1016/j.chemosphere.2016.02.068.

352. Zhu, Y, Mineral weathering and element cycling in soil-microorganism-plant system / Y. Zhu, G. Duan, B. Chen, X. Peng, Z. Chen, G. Sun // Science China Earth Sciences. – 2014. – Vol. 57, N 5. – P. 888–896. – DOI: 10.1007/s11430-014-4861-0. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11430-014-4861-0>

Приложения

Приложение 1. Морфологическое описание почвенных разрезов

Морфологическое описание разреза палево–подзолистой почвы (2021 г.)

Положение разреза: 96 квартал в ~20м к востоку от просеки 95/96, в ~ 40м к югу от квартального столба 80/81 – 95/96

Рельеф: выровненная поверхность очень пологого склона юго–западной экспозиции

Микрорельеф: приствольные повышения, вывалы

Растительность: лес: ель, береза, осина, клен, вяз, в подросте ели и клены, рябины, в напочвенном покрове – кислица, печеночница, майник, папоротники, зеленые мхи,

Уровень почвенно–грунтовых вод: не обнаружен

Горизонт	Глубина, см	Свойство	Описание свойства
L	0–1,5		Прошлогодный опад из листьев, хвои, веток, pH 3,57
F	1,5–2		Коричневый, свежий, рыхлый, состоит из частично разложившихся растительных остатков, преимущественно из хвои, влажноватый, pH 5,43
H	2–3		Черный, мажущийся влажный, состоит из разложившихся растительных остатков, pH 4,51
AEL	3–10(15)	Структура	Комковато–призматический, педы изометричные, d до 3–5см (1порядок), до 3см (2 порядок), менее 1 см (3 порядок), непрочные, ориентация стремится к вертикальной
		Твердость	Очень мягкий
		Гран. состав	Легкий суглинок пылеватый
		Липкость	Слаболипкий
		Влажность	Свежий
		Цвет	Буровато–серый 10YR3/4
		Новообразования	Не обнаружены
		Корни	Густо пронизан корнями: крупные до 5см единично, 0,5–2 см до 1–2/дм ² , более тонкие корни до 10–15/дм ²
		Поры	Округлые не ориентированы диаметром 1–2мм до 1–2шт на см ²
		Граница	Волнистая с затеками по ходам корней
		Переход	Заметный по окраске
		pH	4,57
EL пал.	10(15)–30(40)	Структура	Комковато–глыбистый, педы первого порядка до 6–8см, легко разрушаются при нажатии на педы второго порядка 2–4см, изометричные, горизонтально ориентированы, грани плоские и волнистые
		Твердость	Твердоватый
		Гран. состав	Легкий суглинок к среднему
		Липкость	Слаболипкий
		Влажность	Влажноватый
		Цвет	Общий фон 10YR5/4 палевый, красновато–бурые пятна 6,5YR5/4
		Новообразования	Fe–Mn конкреции буровато–охристые изометричные, до 3мм, 1–3шт на дм ² , непрочные

		Корни	Корни до 5мм единично, более тонкие до 2мм – 10шт на стенке разреза
		Поры	Округлые, до 2мм в количестве 3шт на см ² , горизонтально ориентированные
		Граница	Волнистая
		Переход	Заметный по окраске, по твердости
		pH	4,86
BD	30(40)–85(90)	Структура	Мелко–глыбистый, педы изометричные, до 3–5см (первый порядок), < 2 см (второй порядок), грани плоские и волнистые, непрочные
		Твердость	Твердый
		Гран. состав	Средний суглинок пылеватый
		Липкость	Слаболипкий
		Влажность	Свежий
		Цвет	Общий фон 7,5YR5/8 красно–рыжий, белесые палево–буроватые пятна 7,5YR7/4
		Новообразования	Темно–бурые, изометричные, размером до 2мм 1шт на дм ² , приурочены к верхним частям педов
		Включения	Единичные камни диаметром 15 и 25 см
		Корни	Корни до 5мм единично
		Поры	Округлые, диаметром 1–2мм, в количестве 2 на дм ² , ориентация отсутствует
		pH	5,09

Почва: подзолистая (палево–подзолистая) на двучленных отложениях (покровный суглинок, подстилаемый смесью опесчаненных флювиогляциальных отложений и красно–бурой тяжелосуглинистой морены).

Морфологическое описание разреза торфянисто–подзолисто–глеевой почвы (2021 г.)

Положение разреза: 82 квартал от столба (81/82 на север ~50 м от просеки на восток ~ 5м.

Рельеф: выровненная поверхность

Микрорельеф: приствольные повышения, вывалы

Растительность: лес: ель (преобладают ели 60–70–летнего возраста, диаметр ~35–40 см, высота ~20 м), в подросте ели и рябины, в напочвенном покрове – сфагнум, черника, зеленые мхи

Уровень почвенно–грунтовых вод: 100 см

Горизонт	Глубина, см	Свойство	Описание свойства
	7((8)–0		Живой очес сфагнума
T1	0–3(4)		Слаборазложившийся сфагновый торф серовато–коричневый, мокрый, переход заметный по степени разложенности торфа, граница ровная, pH 3,72
T2	4–7(8)		Сфагновый торф средней степени разложенности, темнобурый, мокрый, много корней разного диаметра от 1–2см и меньше, переход заметный по окраске, pH 3,78

Н	7(8)–11(12)		Темносерый к черному 2,5YR2/4, мокрый, слаболипкий, очень мягкий, переход резкий по окраске, граница неровная, густо пронизан корнями разного размера: до 1 см – единично, до 5 мм – 3–4шт на дм ² , менее 1 мм – 10шт на дм ² pH 3,85
ELih	11(12)–17(18)	Структура	Неясно–плитчатый педы сжатые горизонтально ориентированы от 3–5 см, , при нажатии распадаются на педы второго порядка –1–3 см, изометричные
		Твердость	Мягкий
		Гран.состав	Пылеватый средний суглинок
		Липкость	Слаболипкий к нелипкому
		Влажность	Влажноватый
		Цвет	Серый с кофейным оттенком 2,5YR4/2, встречаются более светлоокрашенные пятна
		Корни	Густо пронизан корнями: 0,5–1мм 6 штук на дм ² , более крупные корни единично, встречаются крупные корни ели диаметром до 3см ² единично
		Поры	< 1мм
		Граница	Языковатая с затеками
		Переход	Заметный по цвету
		pH	3,57
ELпал.	17(18)– 35 (36)	Структура	Неясно плитчато–призматический, педы изометричные с тенденцией к горизонтальной ориентации, размером 5–8 см, распадаются на педы второго порядка до 3–4см и третьего порядка < 1см, непрочные, с волнистыми, выпуклыми и вогнутыми гранями
		Твердость	Мягкий к твердоватому
		Гран.состав	Легкий суглинок к среднему пылеватый
		Липкость	Нелипкий к слаболипкому
		Влажность	Влажный
		Цвет	Общий фон буровато–серый 10YR5/2, встречаются серовато–бурые 10YR6/6 пятна по трещинам и корневым ходам до 30% площади среза
		Стяжения	Не обнаружены
		Корни	Встречаются единичные корни до 5мм – 12 штук на площади среза, корни менее 1мм встречаются единично
		Поры	Округлой и щелевидной формы диаметром < 1мм, заметна тенденция к горизонтальной ориентации
		Граница	Волнистая
		Переход	Заметный по цвету, твердости
		pH	4,45
EL cn	35(36)–50(54)	Структура	Комковато–глыбистый, распадается на изометричные педы первого порядка размером до 3–5см и педы второго порядка –10см, с плоскими и волнистыми гранями, непрочные
		Твердость	Твердоватый
		Гран.состав	Опесчаненный легкий к среднему суглинок
		Липкость	Слабо липкий
		Влажность	Влажноватый к влажному
		Цвет	Неоднородный по цвету, фон серовато–бурый 7,5YR4/4, на нем многочисленные рыжевато–бурые 5Y5/2 пятна неправильной формы до 30% площади среза
		Стяжения	Приуроченные к охристо–бурым пятнам скопления Fe– Mn конкреции– буровато–охристые, изометричные, размером 1–3–5мм, прочноватые. При разламывании педа выделяются стяжения, легко давящиеся пальцами в количестве 10 штук на дм ² . По трещинам расположен желто–бурый материал 10YR7/6
		Корни	Не обнаружены
		Включения	Встречается много мелких камней (дресвы) размером от 1мм до 1см
		Поры	Единичные щелевидные менее 0,5мм и округлые до 1,5 мм без преимущественной ориентации
		Граница	Неровная

BD	50(54)–100	Переход	Ясный по цвету, по твердости и по гран.составу
		pH	5,97
		Структура	Глыбистый; педы изометричные с плоскими и волнистыми гранями, размером 5см, распадаются на педы второго порядка до 1–3см, непрочные
		Твердость	Твердоватый к твердому
		Гран.состав	Средний к тяжелому суглинок (пылеватый)
		Липкость	Липкий
		Влажность	Влажный
		Цвет	Неоднородный по цвету, фон красно–бурый 10YR6/4, на нем пятна более светлого материала 5Y6/2 неправильной формы до 10% площади среза, преимущественная ориентация пятен отсутствует
		Новообразования	Рыже–черные примазки, мягкие, легко разрушаются
		Включения	Гнилой камень (дресва) светло–серого цвета, размером до 2 см, легко разрушается пальцами; каменные обломки размером до 7–10см
		Корни	Единичные корни тоньше 1мм
		Поры	Щелевидные в местах разлома педов, размером 2–3мм, толщиной менее 0,5мм.
		pH	7,49

Почва: торфянисто–подзолисто–глееватая среднесуглинистая на двучленных отложениях (покровный суглинок, подстилаемый мореной)

Морфологическое описание разреза палево–подзолистой почвы (2017 г.)

Положение разреза: 95 квартал, слева от просеки 95/96 по направлению к квартальному столбу 80/81/95/96. Примерно 13 м к югу от квартального столба 80/81/95/96, примерно 50 м к западу от просеки 95/96

Рельеф: Пологий склон юго–западной экспозиции

Микрорельеф: приствольные повышения, вывалы

Растительность: ель, береза, осина, клен, рябина, лещина, подрост ели, лещины и осины, в напочвенном покрове – папоротник, кислица, майник, зеленчук, звездчатка, хвощи, мхи

Уровень верховодки: 40 см

Название почвы: палево–подзолистая

Горизонт	Глубина, см	Свойство	Описание свойства
L, F, H	0–3	Различимы 3 подгоризонта подстилки: (L) 0–1 см – хвоя ели, неразложившиеся листья осины; (F) 1–2,5 см – малоразложившийся опад; (H) 2,5–3 см – черный мажущийся органический материал	
AELao	3–13(20)	Структура	Агрегирован, комковатый, педы изометричные, грани плоские и волнистые, педы 1 порядка – 3–4 см распадаются на педы 2 порядка – 1–2 см, неориентированные, непрочные и прочноватые
		Твердость	Твердоватый

		Липкость	Липкий
		Гран. состав	Пылеватый легкий к среднему суглинок
		Влажность	Сырой
		Цвет	Темно-буро-серый
		Корни	Корни более 5 мм – единичны, корни 2–4 мм – 10/дм ² (в скоплениях)
		Поры	Округлые, диаметр 1 мм, неправильной формы, обилие – 10/см ² , не ориентированы; щелевидные, неправильной формы, обилие – 10/см ² , не ориентированы
		Граница	Волнистая
		Переход	Заметный по окраске и твердости
EL	13(20)–40	Структура	Агрегирован, комковато-плитчатый, педы 1 порядка изометричны, 6–8 см, плоско-волнистые грани, неориентированы, распадаются на педы 2 порядка, плитчатые, сжатые, 4–6 см, плосковолнистые, слабоориентированы горизонтально
		Твердость	Твердоватый
		Гран. состав	Пылеватый средний суглинок
		Липкость	Липкий
		Влажность	Мокрый
		Цвет	Неоднородный, на палевом фоне красно-бурые пятна (15%), вытянутые, ориентированы вертикально, темные пятна серо-палевого цвета по ходам корней
		Новообра-зования	Марганцево-железистые черные шаровидные конкреции 0,5–1 мм в диаметре, встречаются фрагментарно, в скоплениях 2–3/дм ²
		Включения	Округлые камни, диаметр 1–10 см
		Корни	До 5 мм, обилие 1–2/дм ² (в скоплениях)
		Поры	Округлые, диаметр 1 мм, неориентированные, обилие – 4/см ² ; щелевидные, толщина менее 0,5 мм, преимущественно горизонтальной ориентации, расстояние между порами – 1–2 см
		Граница	Неровная
		Переход	Заметный по плотности, цвету
BD	40–50	Структура	Агрегирован, педы 1 порядка глыбистые, 6 см, изометрические, грани волнистые, прочные, педы 2 порядка комковато-призматические 2–3 см, изометрические и вытянутые, грани волнистые, неясно ориентированные, прочные
		Твердость	Твердый
		Гран. состав	Тяжелый суглинок
		Липкость	Липкий
		Влажность	Мокрый
		Цвет	На красно-буром фоне палевые пятна (1 см)
		Новообра-зования	Палевые стяжения, шаровидные, диаметр до 1 см (по трещинам)
		Включения	Единичные камни, диаметр 10 см, обильно – мелкие камни, диаметр до 3–4 см, преимущественно 1–2 см; «хрящи», диаметр 1,5–2 см
		Корни	Отсутствуют
		Поры	Щелевидные, неправильной формы, неориентированные, расстояние между порами 5 мм, 3–4/см ²
		Граница	–

Морфологическое описание разреза палево-подзолистого почвы (2016 г.)

Положение разреза: 95 квартал в ~15 м слева от просеки 95/96, в ~ 60 м к югу от квартального столба 80/81 – 95/96.

Рельеф: выровненная поверхность очень пологого склона юго-западной экспозиции.

Микрорельеф: приствольные повышения, вывалы.

Растительность: лес: ель (преобладают ели 10–40-летнего возраста), береза, осина, клен, вяз, в подросте ели и клены, в напочвенном покрове – зеленчук, кислица, печеночница, майник, костяника, зеленые мхи.

Разрез заложен в 0,5 м от ствола молодого клена (примерно 10–летнего возраста, высота около 5 м, диаметр 6–7 см).

Уровень почвенно–грунтовых вод: не обнаружен.

Название почвы: палево–подзолистая

Горизонт	Глубина (см)	Свойство	Описание свойства
L	0–1(2)		Прошлогодный опад, в основном из листьев лиственных пород – клена, осины березы, с примесью еловой хвои, слабо разложившийся, свежий, переход по степени разложивности хвои
F	1(2)–3		Серовато–коричневый, состоит из частично разложившихся растительных остатков, влажноватый
(AO)EL	3–15(16)	Структура	Комковатый, педы изометричные, диаметр до 4–6 см, распадаются на педы второго и других порядков 3 см и менее 1 см, непрочные, не ориентированы
		Твердость	Мягкий
		Гран. состав	Пылеватый средний суглинок
		Липкость	Слабо–липкий
		Влажность	Влажноватый
		Цвет	Буровато–темносерый (5YR3/3), непятнистый
		Корни	1–3 см обилие 3–5/дм ² , более тонкие корни до 7/см ²
		Поры	Разной формы, не ориентированы, диаметром до 1 мм, обилие более 10/см ²
		Граница	Языковатая
		Переход	Заметный по цвету
ELf	15(16)–30(35)	Структура	Комковато–плитчатый, педы сжатые горизонтально ориентированные (7 см) и изометричные, распадаются на педы второго порядка до 3–4 см и третьего порядка менее 1 см, непрочные
		Твердость	Твердоватый к твердому
		Гран. состав	Легкий суглинок к среднему пылеватый
		Липкость	Липкий
		Влажность	Свежий
		Цвет	Общий фон палево–бурый 7,5Y5/6 непятнистый
		Стяжения	Fe–Mn конкреции буровато–охристые изометричные, 1–5 мм в диаметре, непрочные, встречаются в скоплениях, занимающих около 3% площади среза
		Корни	Корни от 3–5 мм до 0,1 мм, встречаются единично
		Поры	Не ориентированы, неправильной формы от 1 мм до 10/см ²
		Граница	Волнистая
		Переход	Заметный по цвету
ELBD	30(35)–45	Структура	Призматически–плитчатый, грани плоские и волнистые, педы изометричные и сжатые до 5 см, распадаются на педы второго порядка до 2 см и третьего порядка до 1 см, непрочные
		Твердость	Твердоватый к твердому
		Гран. состав	Неоднороден по гран. составу: более светлый материал – легкий к среднему суглинок, красновато–буроватые пятна морены – средний суглинок (до 30% от площади среза), встречаются отдельные валуны разного размера
		Липкость	Нелипкий
		Влажность	Влажноватый
		Цвет	Буроватый 7,5YR5/8 пятнистый, пятна красновато–буроватые,

			вертикально ориентированы, 5YR4/8 занимают около 30% площади среза
		Стяжения	Fe–Mn конкреции буровато–охристые изометричные 1–3–5 мм в диаметре, непрочные, встречаются в скоплениях, черные мягкие примазки Mn диаметром до 0,1 мм, обилие до 10/см ²
		Корни	Отсутствуют
		Поры	Единичные неправильной формы
		Переход	Ясный по цвету – по соотношению палевого и красновато–бурого материала
		Граница	Волнистая
BD	45–60	Структура	Призматически–плитчатый, педы 4х1,5см, горизонтально ориентированные прочные
		Твердость	Твердый
		Гран. состав	Средний суглинок с небольшой примесью валунов
		Липкость	Липкий
		Влажность	Влажноватый
		Цвет	Красно–бурый 5YR4/8 с малиновым оттенком
		Стяжения	Fe–Mn изометричные сферические темноокрашенные
		Корни	Нет

Приложение 2. Некоторые аналитические данные химического анализа исследуемых образцов

Таблица 1: Валовой состав образцов илстой фракции и содержание цитрат–гидрокарбонат–дитионит–растворимых соединений железа (Fe_{CDB}) (мг/кг)

Вид растения	Локус	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Fe _{CDB}
Ель	Ризосфера	91.63	304.35	17.05	15.73	6.21	0.16	34.30	15.38
Ель	Ризосфера	96.72	315.52	14.85	13.29	5.67	0.16	31.26	15.81
Ель	Ризосфера	104.80	303.78	18.17	10.38	6.75	0.26	43.38	19.87
Ель	Ризосфера	88.12	319.52	14.65	10.16	6.08	0.21	35.71	18.97
Ель	Ризосфера	79.74	316.58	17.91	11.08	7.11	0.71	59.55	17.65
Ель	Вм.почва	79.73	322.11	16.25	12.05	6.03	0.16	32.93	19.24
Ель	Вм.почва	87.34	303.95	19.31	12.17	7.37	0.36	49.76	15.46
Ель	Вм.почва	93.04	305.89	20.22	11.66	7.67	0.28	48.43	16.60
Ель	Вм.почва	87.45	311.07	19.23	12.10	8.24	0.37	52.38	16.98
Ель	Вм.почва	89.96	312.80	16.49	11.77	6.55	0.58	54.19	18.36
Клен	Ризосфера	97.23	310.31	20.81	15.69	7.80	0.60	51.94	16.86
Клен	Ризосфера	84.46	303.46	18.91	16.03	7.33	0.37	48.68	21.48
Клен	Ризосфера	85.83	296.63	18.07	14.40	6.50	0.44	57.36	16.11
Клен	Ризосфера	108.68	306.18	17.14	12.68	8.43	0.69	61.49	16.09
Клен	Ризосфера	84.12	302.13	17.16	13.46	6.78	0.49	55.99	9.29
Клен	Вм.почва	84.42	322.57	19.56	14.22	7.50	0.37	46.35	16.34
Клен	Вм.почва	103.62	305.34	21.58	13.76	8.60	0.34	53.52	20.14
Клен	Вм.почва	116.24	282.88	23.21	15.26	8.74	0.71	76.20	18.48
Клен	Вм.почва	129.89	272.39	26.55	12.94	9.93	0.73	70.79	15.18
Клен	Вм.почва	111.40	278.33	21.24	13.97	8.55	0.50	65.83	14.47

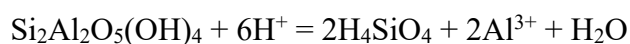
Таблица 2: Состав обменных оснований почвы (смоль(экв)/кг)

Вид растения	Локус	Ca	Mg	K	Na
Ель	Ризосфера	1.56	0.81	0.92	0.03
Ель	Ризосфера	4.65	1.24	0.84	0.04
Ель	Ризосфера	0.29	0.45	0.35	0.00
Ель	Ризосфера	1.93	0.70	0.56	0.04
Ель	Ризосфера	1.04	0.58	0.43	0.05
Ель	Вм.почва	0.50	0.58	0.43	0.00
Ель	Вм.почва	1.14	0.58	0.35	0.09
Ель	Вм.почва	0.43	0.38	0.28	0.00
Ель	Вм.почва	0.70	0.57	0.28	0.00
Ель	Вм.почва	0.58	0.64	0.37	0.00
Клен	Ризосфера	2.13	0.71	0.46	0.00

Клен	Ризосфера	3.80	0.45	0.44	0.00
Клен	Ризосфера	2.02	0.78	0.55	0.02
Клен	Ризосфера	1.89	0.56	0.39	0.01
Клен	Ризосфера	1.18	0.33	0.51	0.04
Клен	Вм.почва	1.87	0.70	0.36	0.04
Клен	Вм.почва	0.62	0.37	0.25	0.00
Клен	Вм.почва	1.70	0.14	0.38	0.01
Клен	Вм.почва	7.06	0.42	0.23	0.00
Клен	Вм.почва	0.42	0.47	0.34	0.00

Приложение 3. Порядок расчёта индекса насыщенности (saturation index, disequilibrium index)

1) Записывают уравнение реакции растворения минерала (например, каолинита в кислой среде):



2) Записывают выражение для константы равновесия реакции K (величину logK определяют экспериментально или рассчитывают, если известна $\Delta_f G^\circ$ минерала):

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

3) В выражение для logK 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, pH = 3,5):

$$\log Q = 2*(-3,85) + 2*(-3,2) + 6*(3,5) = 6,1$$

4) Рассчитывают разность логарифмов logQ–logK: $6,1 - 10,7 < 0$, что свидетельствует о ненасыщенности раствора по отношению к каолиниту.

Приложение 4. Минеральный состав подфракций ила в ризосфере клена остролистного и в почве внеризосферного пространства

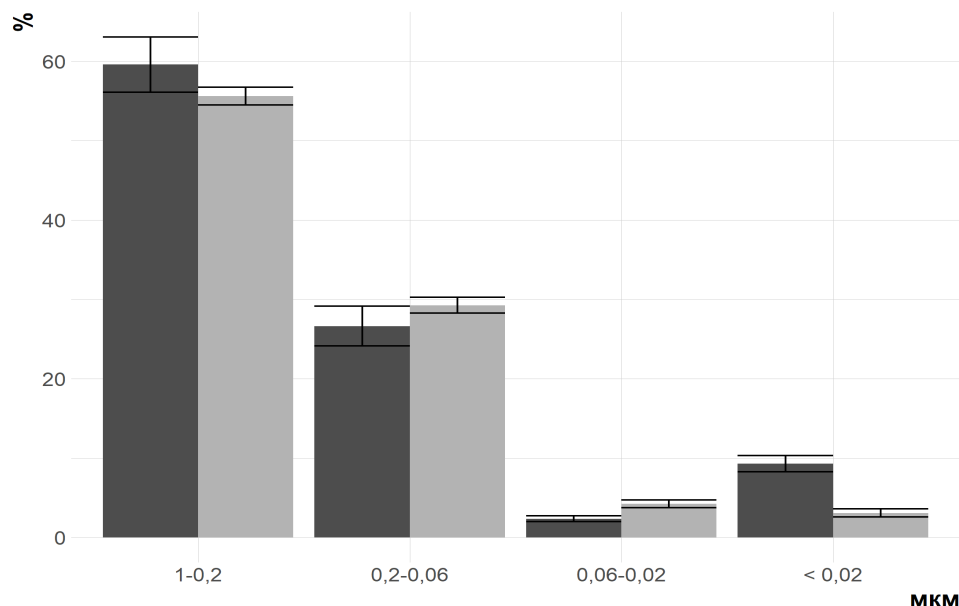


Рисунок 1. Среднее содержание илистой фракции и подфракций ила в составе вмещающей почвы (темно-серый) и ризосферы клена (светло-серый) (планками погрешности показаны стандартные отклонения).

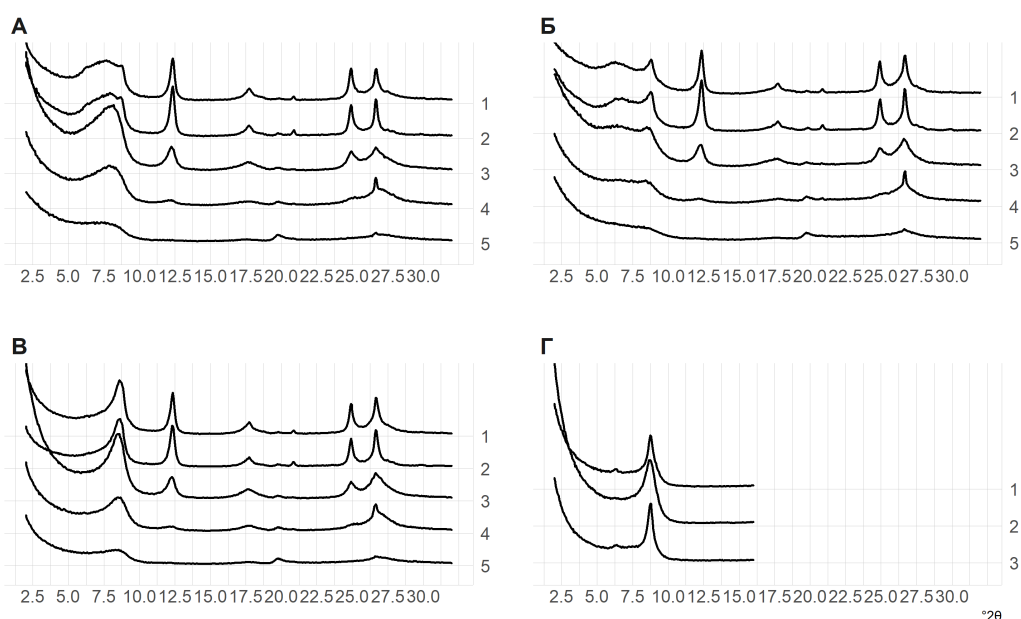


Таблица 1. Содержание основных групп глинистых минералов в илистой фракции горизонта АЕLoa (ризосфера и вмещающая почва) и в подфракциях ила (каоол. – каолинит, хл. – хлорит, лаб.мин. – минералы с лабильной кристаллической структурой) (среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение, значимые различия между ризосферой и вмещающей почвой отмечены знаком *).

Фракция, мкм	Вмещающая почва			Ризосфера		
	Слюды	Каол.+хл.	Лаб.мин.	Слюды	Каол.+хл.	Лаб.мин.
< 1	27 $\pm$ 3	55 $\pm$ 2	18 $\pm$ 3	27 $\pm$ 3	52 $\pm$ 7	21 $\pm$ 4
1–0,2	30 $\pm$ 2	54 $\pm$ 7	15 $\pm$ 7	29 $\pm$ 4	57 $\pm$ 7	14 $\pm$ 3
0,2–0,06	56 $\pm$ 4*	34 $\pm$ 1	11 $\pm$ 3	51 $\pm$ 2*	36 $\pm$ 2	13 $\pm$ 3
0,06–0,02	68 $\pm$ 4*	12 $\pm$ 3	20 $\pm$ 2*	59 $\pm$ 3*	15 $\pm$ 2	25 $\pm$ 2*
< 0,02	71 $\pm$ 3	5 $\pm$ 3	24 $\pm$ 1	71 $\pm$ 10	6 $\pm$ 1	22 $\pm$ 11

Приложение 5. Пример разложения дифрактограммы илистой фракции почвы

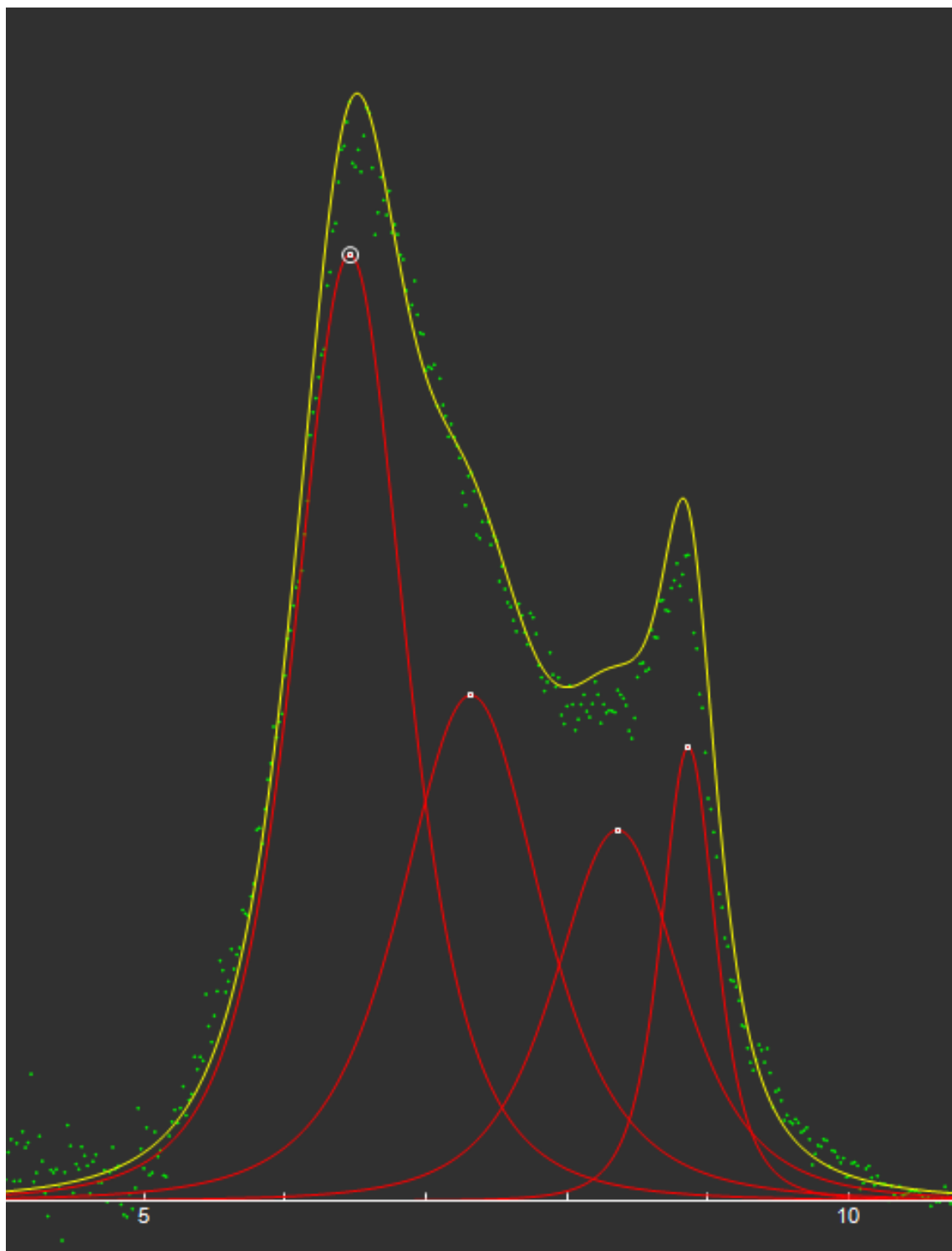


Рисунок 1. Участок (5–10 $^\circ 2\theta$) экспериментальной (зеленые точки) и смоделированной (желтая кривая) в ПО Fityk рентгенограммы насыщенного этиленгликолем образца илистой фракции ризосферы или обыкновенной.

Приложение 6. Результаты анализа молекулярной массы гуминовой кислоты после взаимодействия с глинистыми минералами

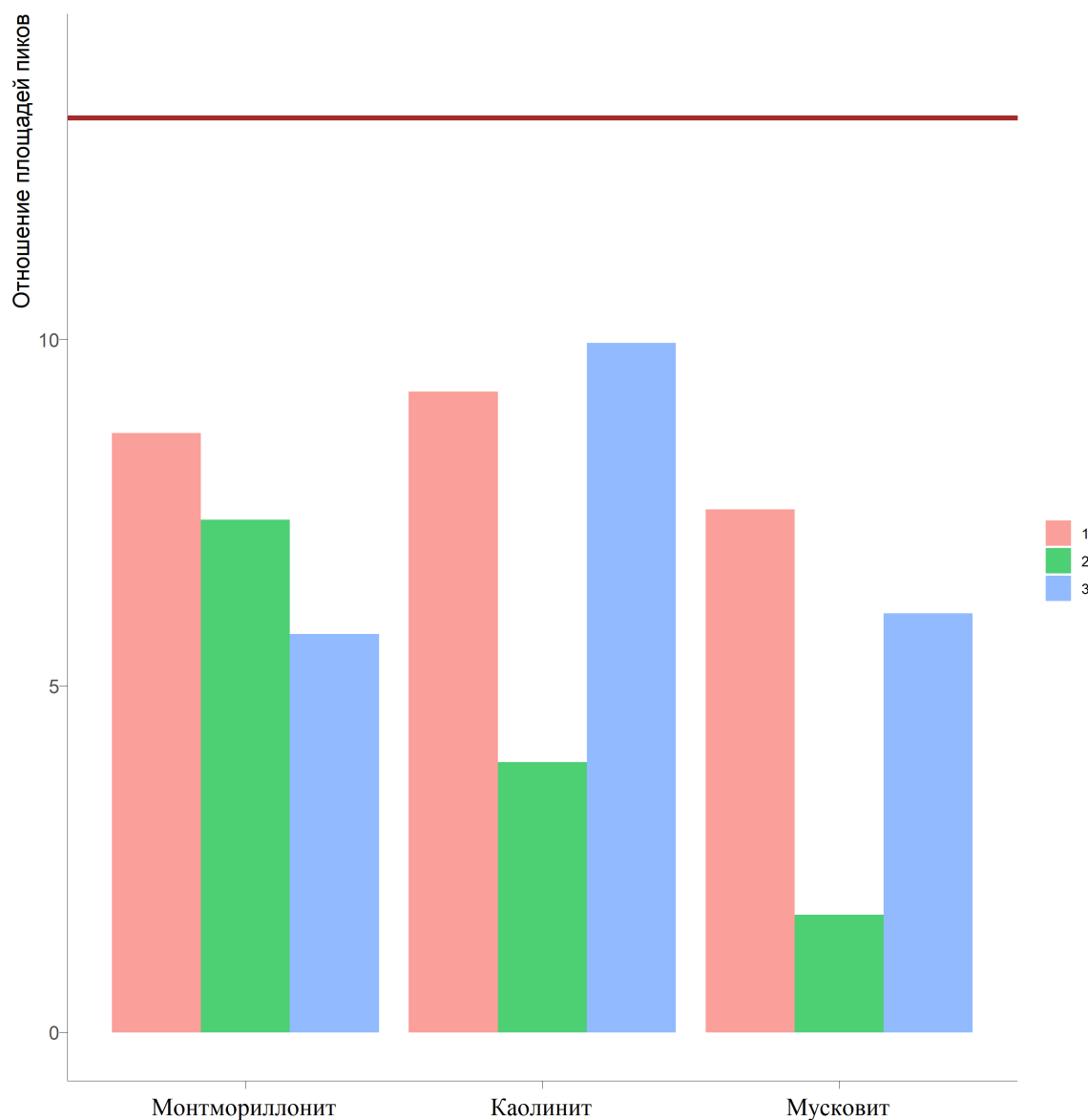


Рисунок 1. Отношение площадей пиков, соответствующих высоко- и низкомолекулярным фракциям ГВ–Лео, после взаимодействия с глинистыми минералами. Красным, зеленым и синим показаны отношения после 1, 2 и 3 циклов сорбции соответственно. Бурой линией показано отношение для ГВ–Лео до взаимодействия с минералами.