

УДК 631.41:631.811

КРЕМНИЙ И ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЧВЕ

© 2011 Е.Н. Офицеров¹, Г.К. Рябов², Ю.А. Убаськина², А.Б. Климовский³, Е.Г. Фетюхина²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

² ООО «Научно-Технологический Центр», г. Ульяновск

³ Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск

Поступила в редакцию 12.05.2011

Изучены физико-химические процессы, протекающие при контакте гуминовых кислот с кислородными соединениями кремния, а также описаны свойства образующихся при этом продуктов. Обсуждается роль полученных растворимых и нерастворимых веществ в регуляции агрофизических и агрохимических свойств почв. Показано, что баланс концентраций кремниевых соединений и гуминовых кислот во многом определяет формирование почвы, ее структуру, свойства и влияет на ее функционирование. Ключевые слова: кремний, гуминовые кислоты, агрофизические и агрохимические свойства почв.

Почва как элемент биосферы является саморегулирующейся природной системой. Попадающие в почву вещества участвуют в процессах синтеза и распада ее органической и минеральной составляющих, что постепенно приводит к существенным изменениям химического и минералогического состава, а также свойств почвы в целом. К одним из таких почвоформирующих веществ традиционно относят органические и неорганические соединения кремния [4, 11]. Значение кремниевых соединений для формирования и функционирования почвы, важность их воздействия на живые организмы уже не вызывает сомнения. В исследованиях различного рода отмечено, что болезни растений и ухудшение свойств почвы происходят как из-за недостатка гуминовых веществ [10, 11, 19], среди которых существенное место занимают гумусовые гуминовые кислоты, так и вследствие потери кремния в форме кремнийкислородных и кремнийорганических соединений [8, 9]. Как отмечено в работах [8, 20, 21], дефицит монокремниевой кислоты и уменьшение количества аморфного кремнезема в почве приводят к разрушению крупных органоминеральных агрегатов почвы, которые ее структурируют, вследствие чего ускоряется деградация почвенного органического

материала, ухудшается минералогический состав почвы.

Тем не менее, мало изученным остается вопрос взаимного влияния всех форм кремниевых соединений и гуминовых кислот в почве, тогда как ответ на него может оказаться актуальным для решения остро стоящей проблемы создания и поддержания почвенного слоя на местах сбора промышленных и бытовых отходов, шлама и переработанной руды.

В связи с этим, целью данного исследования явилось изучение физико-химических процессов, протекающих при контакте кремнекислородных соединений с гуминовыми кислотами, и свойств образующихся при этом продуктов.

Объектами исследования были выбраны: диатомит - кремнистая порода, содержащая значительное количество растворимого кремнезема (Инзенское месторождение, Ульяновская область), кварцевый песок (Кучурский карьер, Ульяновская область), глина (Ляховское месторождение, Ульяновская область), промышленный золь кремнезема, состоящий из моно-, олиго- и поликремниевых кислот с низкой молекулярной массой, стабилизированный органическими веществами ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{SiO}_2$, содержание сухого вещества 30%, $\rho = 1.20 \text{ г/см}^3$, pH 11), гуминовые кислоты, выделенные по методике, приведенной в работе [13], из товарного образца почвы, обогащенной компостированным торфом (pH 7.2, содержание органического углерода 19,7 %, потери после прокаливания 29,7%).

Химический состав диатомита и глины определяли рентгеноспектральным методом. При анализе состава полученных нами гуминовых кислот использовали собственные и литературные характеристики ИК-спектроскопии [12], а также данные по элементному составу и моле-

Офицеров Евгений Николаевич, доктор химических наук, профессор, декан.

Рябов Георгий Константинович, кандидат технических наук, доцент, директор по науке и научно-техническому развитию. E-mail: ryabov.g@mail.ru.

Убаськина Юлия Александровна, кандидат технических наук, ведущий специалист. E-mail: baseou@mail.ru.

Климовский Андрей Борисович, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики.

E-mail: andrew@klimovskiy.ru.

Фетюхина Екатерина Геннадьевна, ведущий специалист. E-mail: kato-cat@yandex.ru.

кулярные формулы гуминовых кислот, приведенные в работе [11].

Растворимость кремнезема диатомита в воде изучали по методике, изложенной в [1], растворимые формы кремнезема - моно- и олигокремниевые кислоты, определяли методом синего кремнемолибденового комплекса, приведенным в работе [5]. Полученные данные по содержанию кремниевых кислот пересчитывали на концентрацию кремнезема.

Степень перехода кремнезема диатомита в растворы пирокатехина и гуминовых кислот изучали следующим образом. Диатомит предварительно дробили на шаровой мельнице, достигнув при этом максимальной для данного прибора степени измельчения 4.07 (что соответствует размеру частиц в пределах 0.16-6.30 мкм), для увеличения поверхностного контакта кремнезема с раствором органического реагента. Далее использовали методику, приведенную в работе [23], с нашими дополнениями: при гравиметрическом определении кремнезема в насыщенном растворе гуминовых кислот мы учитывали их зольность.

Для изучения влияния гуминовых кислот на стабилизацию растворенных форм кремнезема, была исследована зависимость критического времени гелеобразования в растворе кремнезема от концентрации в нем гуминовых кислот.

Раствор кремнезема готовили путем нейтрализации жидкого стекла, полученного выщелачиванием из диатомита (кремниевый модуль 0.34, содержание сухого вещества 4.13%, $\rho=1.06 \text{ г/см}^3$), 1н. серной кислотой.

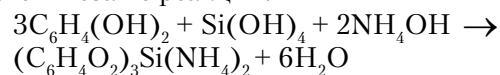
Выделенные ранее гуминовые кислоты высушивали при 25°C.

Гуминовые кислоты в концентрации от 0 до 10 вес. % добавляли к жидкому стеклу до нейтрализации его серной кислотой.

Измеряли кинематическую вязкость растворов кремнезема и гуминовых кислот через определенные промежутки времени, вплоть до начала процесса гелеобразования – то есть до перехода монокремниевой кислоты в олигокремниевые, а затем в коллоидные поликремниевые кислоты с высокой молекулярной массой и далее в гель кремнезема, что проявлялось в резком повышении вязкости раствора. По полученным данным строили графики изменения кинематической вязкости растворов во времени для каждой концентрации гуминовых кислот. Графически в точке пересечения касательных к полученным кривым определяли критическое время гелеобразования для каждого значения концентрации гуминовых кислот. Затем, используя полученные значения, строили кривую и проводили регрессионный анализ зависимости критического времени гелеобразования в растворе от концентрации в нем гуминовых кислот.

Синтез аммонийной соли трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты на основе кремнийсодержащего материала вели, опираясь на методику, приведенную в работе [23].

Рассчитывали количество кремнеземсодержащего материала в пересчете на его растворимую форму – монокремниевую кислоту $\text{Si}(\text{OH})_4$, для синтеза по реакции:



Для получения необходимой концентрации 145 г/л, промышленный золь кремнезема, объемом 8.16 мл разбавляли водой до 20 мл, помещали в трехгорлую 250 мл колбу, добавляли 20 мл воды и 15.5 г пирокатехина. После нагревания на флегме с аргоном в течение 1 ч 30 мин., аммиак пропускали через раствор до обесцвечивания и полного растворения геля (1 ч 20 мин). При охлаждении из раствора выпали кристаллы, которые очищали ацетоном. Полученный продукт (12.18 г) был проанализирован на элементный состав и исследован его ИК-спектр.

При синтезе аммонийной соли трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты из диатомита, 3.21 г диатомита, 15.5 г пирокатехина, 36 мл воды нагревали 4 ч на флегме с аргоном. Затем пропускали аммиак через смесь в течение 1 ч 30 мин. и полученный раствор отфильтровали. Выпавшие из горячего раствора кристаллы очищали ацетоном. Производили анализ элементного состава продукта (5 г) и регистрировали его ИК-спектр.

Синтез аммонийной соли гуминового эфира монокремниевой кислоты вели следующим образом. Кремнеземсодержащее вещество (диатомит, глину и золь кремнезема) добавляли к насыщенному раствору гуминовых кислот в массовом соотношении “кремний : гуминовые кислоты” – 1 : 3. Выделенные сухие гуминовые кислоты измельчали в ступке и 20 г полученного порошка растворяли в 300 мл воды (рН 13, NH_3) с образованием насыщенного раствора. Кремнеземсодержащий материал (3 г) помещали в колбу с обратным холодильником и смешивали с 135 мл насыщенного раствора гуминовых кислот. После нагревания на водяной бане в течение 45 мин для увеличения скорости реакции горячую смесь пропускали через бумажный фильтр. Фильтраты высушивали при 25°C. Производили анализ элементного состава и снимали ИК-спектр сухого остатка.

Проведенный нами рентгеноспектральный анализ диатомита показал наличие в нем 90.2% кремнезема, что согласуется с литературными данными по составу и свойствам диатомита Инзенского месторождения [7, 15]. Максимальная величина его растворимости в воде составила

Таблица 1. Изменение степени перехода кремнезема диатомита, %, в насыщенные растворы пирокатехина и гуминовых кислот по времени

Органическое вещество	Время опыта, сутки		
	0*	5	10
Пирокатехин	2.6	3.6	4.9
Гуминовые кислоты	33.8	40.7	45.6

* начало эксперимента

всего $0.00520 \pm 0.00022\%$. Однако, как показывают результаты наших экспериментов, количество кремнезема, переходящее в раствор, может быть существенно увеличено при добавлении к нему органических веществ с вицинальными ОН-группами, в частности пирокатехина и гуминовых кислот. Расчетные данные изменения степени перехода кремнезема диатомита в насыщенные растворы пирокатехина и гуминовых кислот от времени выдержки кремнезема в растворе приведены в табл. 1.

Изучение взаимного влияния кремнезема и гуминовых кислот в растворе показало, что повышение содержания гуминовых кислот в растворе от 0 до 3-3.8%, при постоянной концентрации кремнезема, вызывает увеличение критического времени гелеобразования кремнезема. То есть в данном диапазоне концентраций гуминовых кислот стабилизируют растворимые формы кремнезема. При концентрации гуминовых кислот более 3.8%, критическое время гелеобразования кремнезема уменьшается из-за совместной коагуляции золя кремнезема и гуминовых кислот. Коагуляция происходит как вследствие повышения содержания гуминовых кислот в растворе, так и из-за увеличения концентрации в нем кремнезема. При этом формируются малорастворимые продукты взаимной поликонденсации.

Регрессионный анализ изменения критического времени гелеобразования монокремниевой кислоты, T , от концентрации гуминовых кислот в растворе, C , показал, что наиболее близко данная зависимость может быть передана полиномиальным уравнением:

$$T(C) = - 282.5C^3 + 1590C^2 + 192.5C + 300.$$

Результаты экспериментов показали, что растворение кремнезема в присутствии органических веществ с вицинальными ОН-группами происходит с образованием устойчивых продуктов.

Выход аммонийной соли трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты на основе промышленного золя кремнезема составил 78%, на основе диатомита – 32% от количества введенного пирокатехина. Элементный анализ и ИК-спектры продуктов соответствуют формуле димера аммонийной соли трипирокатехинового эфира монокремниевой кислоты $(C_6H_4O_2)_6Si_2(NH_4)_4$, что согласуется с данными работы [23].

Элементный анализ аммонийной соли гуминового эфира монокремниевой кислоты на основе кремнезема диатомита показал наличие С в количестве 31.59%, Н – 3.85%, N – 8.77%, Si – 4.58%, прочих элементов – 59.98%. В ИК – спектре продукта (рис. 1) замечено уменьшение ν ОН-групп, ν Н-О-Н (мультиширокий уступ 4000-3600 cm^{-1}), смещение электронной плотности с –ОН на N (с 3600 на 2850-2350 cm^{-1}), усиление пиков сопряженных колец (пик 1585 cm^{-1}), появление Si-O-C связей (широкий пик 1112 cm^{-1}), образование ароматических эфиров (пик 1277 cm^{-1}), уменьшение ν Р-ОН, ν -СООН (уменьшение уступа 2750- 1750 cm^{-1} , исчезновение пика 2726 cm^{-1}).

Элементный анализ аммонийной соли гуминового эфира монокремниевой кислоты на основе силикатов глины показал наличие С в количестве 40.65%, Н – 4.25%, N – 3.11%, Si – 1.88%, прочих элементов – 50.12%, а в ИК – спектре, приведенном на рис. 2, выявлено увеличение ν ОН-групп, -NH, Н-О-Н (мультиширокий уступ 4000-3600 cm^{-1}), уменьшение Р-ОН, -СООН (уменьшение уступа 2750-1750 cm^{-1} , исчезновение пика 2726 cm^{-1}), смещение электронной плотности с –ОН на N (с 3600 на 2850-2350 cm^{-1}), усиление пиков сопряженных колец (пик 1585 cm^{-1}), образование ароматических эфиров (пик 1277 cm^{-1}), появление Si-O-C связей (1097 cm^{-1}), уменьшение пиков Si-O-Si – связей (исчезновение пиков 873, 581 cm^{-1} , уменьшение величины пиков от 1041 до 722 cm^{-1} , от 483 до 400 cm^{-1}).

Элементный анализ аммонийной соли гуминового эфира монокремниевой кислоты на основе промышленного золя кремнезема обнаружил наличие С – 4.14%, Н – 0.56%, N – 0.35%, Si – 35.40%, прочих элементов- 59.55%. В ИК - спектре (рис. 3) подмечено некоторое смещение электронной плотности с –ОН на N (с 3600 на 2850-2350 cm^{-1}), вследствие присутствия аммиака в реакционной смеси, в остальном ИК-спектр практически совпал с исходным спектром промышленного золя кремнезема, с небольшим наложением спектра гуминовых кислот.

Почвообразующая порода подвержена постоянному выветриванию. При этом происходит миграция кремниевых соединений – образование подвижных форм в виде моно- и олигокрем-

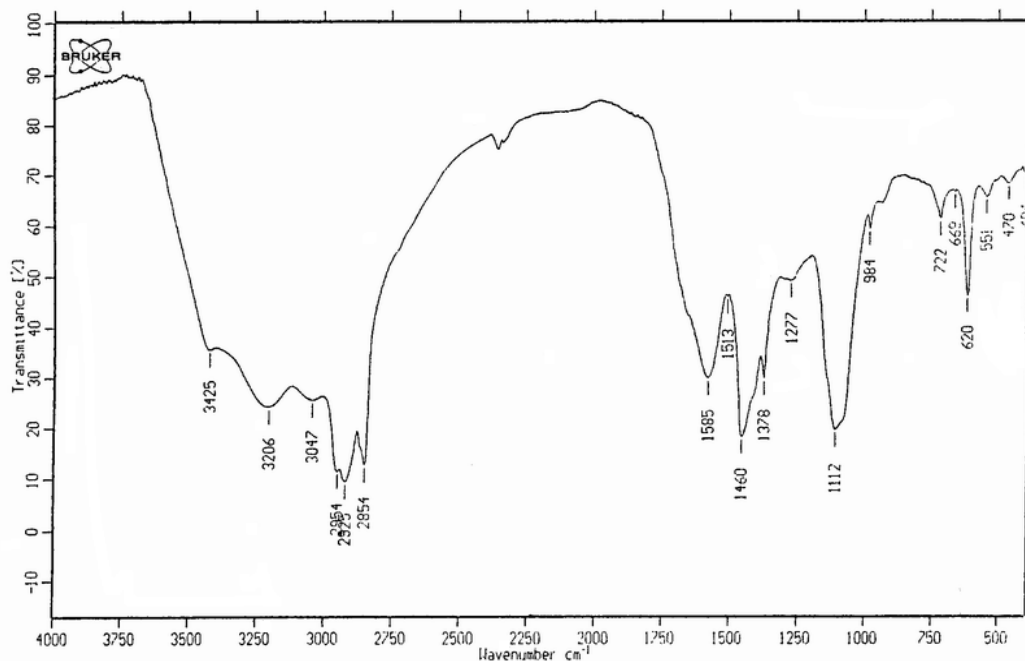


Рис. 1. ИК- Спектр продукта, полученного на основе гуминовых кислот и кремнезема диатомита

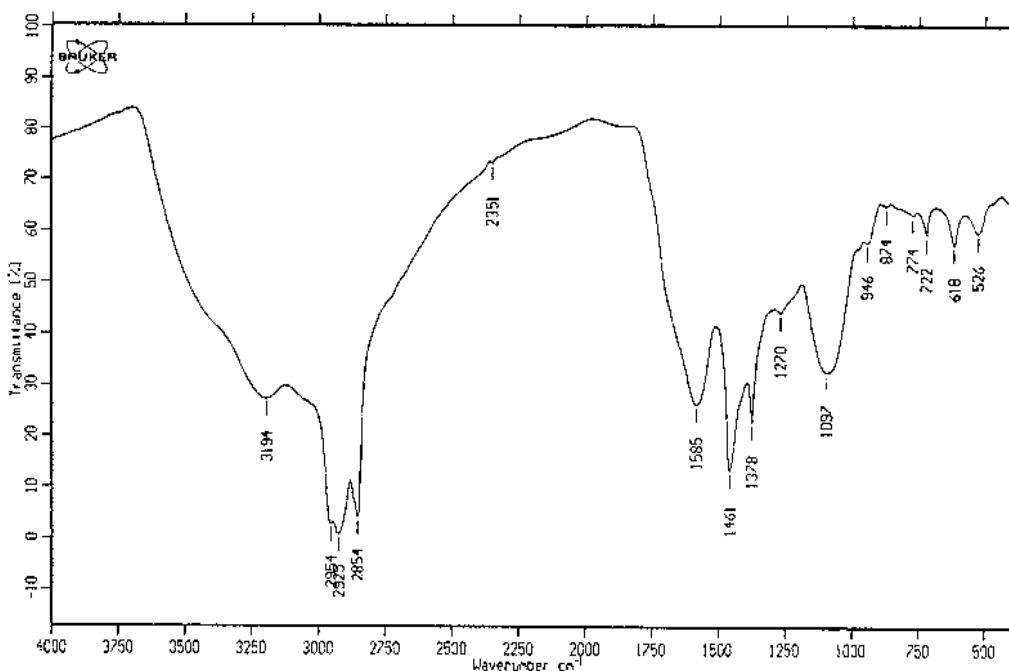


Рис. 2. ИК - Спектр продукта, полученного на основе гуминовых кислот и силикатов глин

ниевых кислот и силикатов при растворении кремнекислородных соединений породы в почвенных и грунтовых водах, постепенный перевод растворимых форм в золь и гель кремнезема, далее – осаждение в виде аморфного кремнезема, из которого с течением времени образуются малорастворимые кристаллические соединения. Аморфные формы кремнезема характеризуются ближним порядком в структуре и потому обладают большей удельной поверхностью, повышенной растворимостью, более высокой реакционной способностью, более высокой

степенью гидратации по сравнению с кристаллическими формами [23]. Активные кремнекислородные соединения играют определяющую роль в миграции кремния в природных системах. И растворимость, и реакционная способность его соединений обуславливают не только передвижение кремния в почвенном покрове, природных водах и горных породах, но и его способность усваиваться живыми организмами.

Изучение растворимости кремнезема в воде показывает, что его переход в растворимые реакционноспособные формы – монокремниевую и

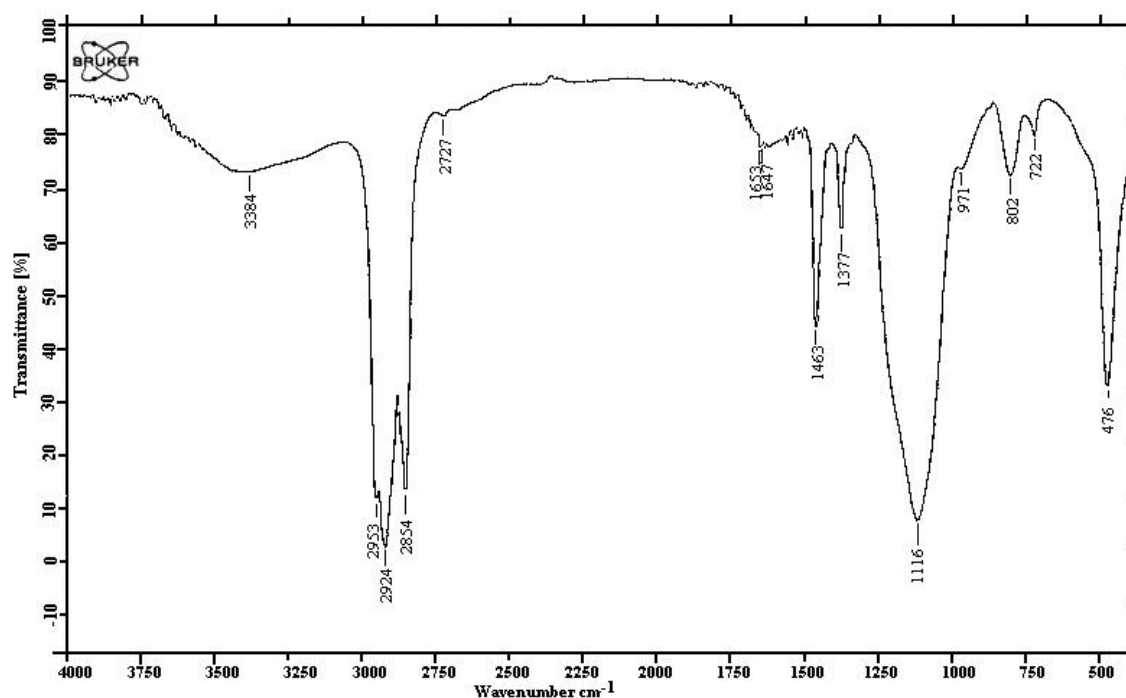


Рис. 3. ИК - Спектр продукта, полученного на основе гуминовых кислот и промышленного золя кремнезема

олигокремниевые кислоты, даже из пород с высоким содержанием растворимых форм кремнекислородных соединений происходит в незначительных масштабах. Однако такого количества кремнезема в почвенных водах может оказаться вполне достаточно для нормального питания растений.

Более активное растворение кремнекислородных соединений породы, расположенной под слоем почвы, происходит при контакте с органическими соединениями или их остатками, например, фульвокислотами или силикатразрушающими ферментами [1].

Кремнекислородные соединения в диапазоне нейтральных значений pH достаточно физически и химически инертны [1]. Устойчивость силоксановых связей Si-O в сравнении со связями кремния с другими элементами обуславливает малую реакционную способность кремнекислородных соединений и трансформацию всех других соединений кремния в кислородные при окислении и гидролизе. Устойчивые же соединения кремния с углеродом, участвующие в деятельности природных систем, – почве, природных водах, горных породах, живых организмах – обладают уникальной физико-химической прочностью, не свойственной углеродным аналогам. В природе прямой синтез кремнийорганических производных из кремнезема осуществляется микроорганизмами *Proteus Mirabilis*, которые могут синтезировать целый ряд сложных органических эфирных и амидных производных монокремниевой кислоты, включающих связи Si-O-C и Si-N-C, а также некоторое количество связей Si-C [27].

Функциональными центрами активных форм кремнекислородных соединений, в частности, амфотерной монокремниевой кислоты H_2SiO_3 , или $Si(OH)_4$ (по Айлеру Р.К. [1]), являются протоны, которые, подобно H^+ других неорганических кислот, в том числе слабых – борной, угольной, содействуют окислению органических веществ, реакционноспособные гидроксильные группы, атом кремния, способный к образованию устойчивых комплексов путем присоединения от 4 до 6 органических лиганд.

В отсутствие силикатразрушающих ферментов и микроорганизмов и при средних значениях pH активные кремнекислородные соединения вступают во взаимодействие с некоторыми органическими веществами, содержащими OH-группы, с получением стерически устойчивых соединений с тетра-, пента- и гексакоординированным атомом кремния. Устойчивость связи Si-O-C связей в образующихся соединениях определяется величиной и строением органического радикала, числом алкокси-групп в молекуле и структурой молекулы в целом [3].

В лабораторных условиях кремнезем и другие кремнекислородные соединения растворяются в присутствии полифенолов с вицинальными OH - группами (простейшие природные одигидроксибензолы – пирокатехин и танин), с образованием устойчивых к окислению и гидролизу солей полифенольных эфиров монокремниевой кислоты с гексакоординированным атомом кремния [17, 18, 23] (рис. 4).

Вицинальные, или орто–OH-группы в о-дигид-

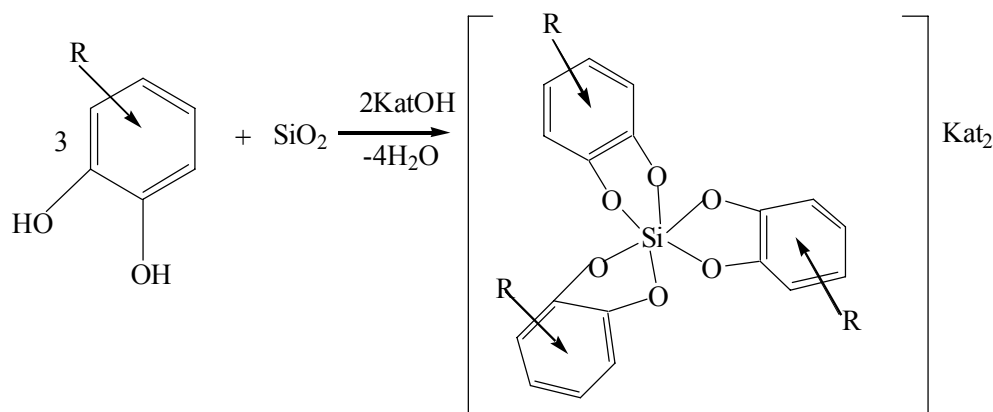


Рис. 4. Схема реакции кремнезема с полифенолами с вицинальными ОН-группами

роксибензоле, как показано на рис. 4, расположены таким образом, что в продукте реакции образуется шесть одинарных связей кремния с шестью кислородными ОН – групп трех достаточно удаленными от него в пространстве о-дигидроксибензолов (и присоединенных к ним органических остатков различной природы, если они есть). Данный факт демонстрирует невозможность образования стерически устойчивых продуктов реакции кремнезема с м- и п-дигидроксибензолами, что подтверждается экспериментально [23].

В почве большое количество фенольных групп, защищенных от окисления сложным полимерным строением соединения, содержится в гуминовых кислотах – важных компонентах гуминовых веществ, как отмечено в работе [11].

Нами была исследована растворимость кремнезема в присутствии пирокатехина и гуминовых кислот на примере хорошо растворимого кремнезема высококремнистой породы – диатомита.

Анализ результатов эксперимента показал, что в начальный период концентрация кремнезема в насыщенном растворе гуминовых кислот превосходит его содержание в насыщенном растворе пирокатехина в 13,3 раза. Можно сделать вывод, что количество кремнезема, переходящее в насыщенный раствор гуминовых кислот (для диатомита – 45,6%), ограничено только способностью самого кремнезема к растворению. Для кремнезема диатомита данное ограничение согласуется с величиной его растворимости в воде – в 2,3 раза меньше истинной растворимости аморфного кремнезема (0,0120%) [1], со значением его растворимости в щелочи – не более 40% [7], с более низким выходом кремнийорганических производных: 32% на основе кремнезема диатомита, по сравнению с 78% на основе золя кремнезема – коллоидного раствора реакционноспособных кремниевых кислот.

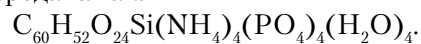
Таким образом, можно предположить, что в почве и контактирующей с ней породе практически весь кремнезем и соли кремниевых кислот

различного состава активно растворяются при контакте с гуминовыми кислотами.

Обнаруженная нами высокая растворимость кремнезема в гуминовых кислотах, возможно, объясняется тем, что фенольные группы гуминовых кислот способны взаимодействовать с кремнеземом, образуя химически устойчивые кремнийорганические производные, подобные продуктам реакции диоксида кремния с о-дигидроксибензолами. На получение сходных кремнийорганических производных при взаимодействии кремнезема с гуминовыми кислотами указывают авторы работ [1, 16].

Используя методику синтеза кремнийорганических производных из кремнезема на основе пирокатехина, приведенную в работе [23], нами были получены соли гуминового эфира монокремниевой кислоты.

На основании результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии, а также сравнением параметров ИК - спектров с данными подобных соединений на основе пирокатехина, с использованием сведений по составу гуминовых кислот [11], были выведены формулы полученных продуктов. Так как кремний не может входить в состав продуктов в виде силикатов (его вытесняют из солей более сильные кислоты), он образует эфирную связь Si-O-C с полифенолами или присутствует в составе сорбционного комплекса. Фосфат аммония и вода могут присутствовать в составе продукта в качестве примесей из раствора извлечения гуминовых кислот из почвы. Формула аммонийной соли гуминового эфира монокремниевой кислоты, полученной на основе кремнезема диатомита, предположительно может иметь вид: $C_{60}H_{30}O_{24}Si_4(NH_4)_{15}(PO_4)_{10}$, а формула соли на основе силикатов глины может быть передана так:



Полосы, характерные для аналогичных кремнийорганических производных (КОП), обнаруживаются в ИК - спектрах почв различного типа

[12]. КОП растворимы в воде, устойчивы к химическому окислению и гидролизу. Вероятно, они разлагаются ферментативно, так как, согласно исследованию [6], при возрастании стерического фактора, роль ферментативного вклада в распад молекулы кремнийорганического соединения или производного увеличивается, роль химического вклада - уменьшается.

В процессах ферментативного гидролиза происходит разложение КОП и выделение растворимого кремнезема в виде монокремниевой кислоты или ее олигомеров и свободных гуминовых кислот. Таким образом, чувствительные только к действию ферментов, в почве КОП, возможно, являются своеобразным депо растворимого кремния и питательных веществ для растений.

Монокремниевая кислота и ее олигомеры, образующиеся при разложении кремнийорганических производных, конденсируются в золь кремнезема. В его стабилизации определяющую роль играют гуминовые кислоты, способные, как было показано, растворять кремнезем, образовывать с ним устойчивые растворимые кремнийорганические производные, а также, при избытке кремнезема или гуминовых веществ, нерастворимые продукты взаимной поликонденсации.

На этом основании можно предположить, что в почве растворимый кремнезем выполняет не только функцию питательного вещества для растений, но и препятствует вымыванию гуминовых кислот из почвы.

Полученные продукты поликонденсации представляют собой органо-минеральные агрегаты (ОМА) - твердые кремнекислородные соединения с включениями органического вещества. Нами выделены и идентифицированы ОМА, полученные при высоких концентрациях кремнезема и гуминовых кислот в растворе с использованием промышленного золя кремнезема. По данным элементного и ИК - спектрального анализа, химическая формула полученных нами ОМА может быть выражена в виде: $(\text{Si-O-Si})_{60}\text{C}_{60}\text{O}_{24}\text{N}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_{24}$. ОМА могут формироваться не только в ходе совместной коагуляции кремнезема и сопутствующих золь с органическими веществами почвы, но и в процессе сорбции гуминовых кислот минералами материнской породы, как отмечено в работе [15].

Растворимые только в сильнощелочных и сильнокислотных средах [2], ОМА и стабилизированный гуминовыми кислотами золь кремнезема структурируют почву, формируя почвенные частицы, и, в то же время, повышают влагоудерживающую способность почвы, как отмечено в работах [8, 22].

В сформированных почвах пополнение кремнием осуществляется как вследствие химическо-

го выветривания минералов породы, так и за счет растительного опада, содержащихся в растительных клетках фитолитов, аэрозольного переноса, поверхностных и подземных вод.

На основании вышеизложенного необходимо отметить, что, несмотря на крайне низкую величину растворимости кремнезема в воде, его миграция из породы в почву вследствие присутствия гуминовых веществ и силикатразрушающих ферментов может происходить в значительном масштабе. Растворение кремнезема под действием гумусовых гуминовых кислот идет с образованием химически устойчивых, растворимых соединений. Данные соединения являются кремнийорганическими производными и, вероятно, разлагаются ферментативно до свободных и доступных для питания растений монокремниевой кислоты и органических остатков гуминовых кислот. При ферментативном разложении данных соединений, а также при избытке в почвенном растворе кремнезема или гуминовых кислот, сорбции кремнекислородными соединениями гуминовых веществ или совместной коагуляции гуминовых кислот и растворимых форм кремнезема происходит образование малорастворимых органо-минеральных агрегатов, которые выполняют в почве структурирующую и влагоудерживающую функции.

Таким образом, баланс концентраций кремнезема и гуминовых кислот в почве в определенной степени обуславливает ее формирование, свойства и функционирование.

Результаты настоящего исследования могут быть использованы в агрохимических целях для улучшения свойств почвы, рекультивации почвенного покрова, создания искусственного почвенного слоя на местах сборов промышленных и бытовых отходов с использованием дешевого местного сырья - минералов и пород, содержащих доступный для растворения кремнезем (например, диатомита, вулканического пепла, глины и т.д.) и субстрата, богатого гуминовыми веществами (вермикомпостов, сапропелей и другого органического сырья).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р.К. Химия кремнезема: в 2 ч. М.: Мир, 1982. 1127 с.: ил. Iler, R.K. The chemistry of silica. Wiley, New York, 1979. 1127 p.
2. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
3. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955. 520 с.
4. Вернадский В.И. Биогеохимическая роль Al и Si в почвах // Докл. АН СССР. 1938. Т.21. №.3. С.127-130.
5. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Промстройиздат, 1956. 444 с.
6. Дьяков В.М., Офицеров Е.Н., Фаттахова А.Н., Лаза-

- рев А.В. Влияние строения КОС на соотношение химического и ферментативного вклада в гидролиз связи Si-O // Сб. науч. тр. по материалам 13^{ой} Международной конференции по химии соединений фосфора и 4^{ой} Международного симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений "Петербургские встречи". Санкт-Петербург, 26-31 мая, 2002. С. 371.
7. Кремнистые породы СССР [под ред. У.Г. Дистанова]. Казань: Тат. кн. изд-во, 1976. 412 с.
 8. Матыченко В.В., Бочарникова Е.А., Амосова Я. М. Влияние кремниевых удобрений на растения и почву // Агрохимия. 2001. № 12. С. 30-38.
 9. Матыченко В.В., Шнайдер Г.С. Подвижные соединения кремния в некоторых почвах Южной Флориды // Почвоведение. 1996. № 12. С. 1448-1453. (V.V. Matyuchenkov and G.S. Snyder. Mobile Silicon-Bound Compounds in Some Soils of Southern Florida // Eurasian Soil Science. 1996. № 12. P. 1350-1355.)
 10. Опыт и перспективы применения гуминовых удобрений в сельском хозяйстве Ленинградской области // Стенограмма научно-практического семинара. Санкт-Петербург, 9 ноября 2001. 35 с.
 11. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с. (D. S. Orlov. Soil Chemistry / Translation of "Khimiya pochv", Moscow University Press. Oxford and IBN Publishing Co. Pvt. Ltd. New Delhi, Bombay, Calcutta. 1992.)
 12. Орлов Д.С., Осипова Н.Н. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 180 с.
 13. Практикум по почвоведению [под ред. И.С. Кауричева]. М.: Агропромиздат, 1986. 336 с.
 14. Симонов Г.А. Органоминеральные комплексы почв: проблемы диагностики // Расширенные тез. докл. II Международного семинара "Минералогия и жизнь: биоминеральные взаимодействия". Сыктывкар, 17-22 июня 1996. С.62-63.
 15. Дистанов У.Г., Аксенов Е.М., Ведерников Н.Н. и др. Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минерализации неметаллов / Под ред. Н.В. Милитенко, А.Н. Лабутина. М.: ЗАО "Геоинформарк", 2000. 400 с.
 16. Фомин В.А. К природе водного гумуса // Докл. АН СССР. 1971. Т. 1199. № 1. С. 198-201.
 17. Barnum D.W. Pyrocatechol Complexes with Silicon // Inorg. Chem. 1972. V. 9. № 8. P.1942-1943.
 18. Bodin A., Cerveaw G., Chuilt C., Corriu R.J.P., Reye C. Reactivity of Dianionic Hexacoordinated Silicon Complexes toward Nucleophiles: a New Route to Organosilanes from Silica // Organometallics. 1988. V. 7. № 5. P. 1165-1171.
 19. Clapp C. E., Cline V. W., Hayes M. H. B., Liu R. The Role of Humic Substances in Plant Growth // Abstracts of Humic Substances Seminar II. Northeastern University Boston, MA, USA. March 27, 1998.
 20. Karmin Z. Formation of ferrihydrite by inhibition of grun rust structures in the presence of silicon // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1986. V.50. №.1. P.247-254.
 21. Marsan F.A., Torrent J. Fragiipan bonding by silica and iron oxides in a soil from northwestern Italy // Soil Sci. Soc. Amer. J.. 1989. V.53. №.4. P.1140-1145.
 22. Matichenkov V.V., Calvert D.V., Snyder G.H., et al. Nutrients leaching reduction by Si-rich substances in the model experiments // Proc. 7th Inter. Conf. Wetland Systems for Water Pollution Control. Lake Buena Vista, Florida. Nov. 11-16, 2000. P.583-592.
 23. Weiss A., Reiff G., Weiss A. Zur Kenntniss Wasserbestandiger Kieselsaureester // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1961. B.311. S.151-179.

SILICON AND HUMIC ACIDS: MODELLING OF INTERACTIONS IN SOIL

© 2011 E.N. Ofitserov¹, G.K. Rjabov², J.A. Ubaskina², A.B. Klimovsky³, E.G. Fetjuhina²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

² Research and Technology Centre Ltd., Ulyanovsk

³ Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk

The physical and chemical processes proceeding at contact of humic acids with oxygen compounds of silicon are studied, and also properties of products formed thus are described. The role of the received soluble and insoluble substances in regulation of agrophysical and agrochemical properties of soils is discussed. It is shown that the balance of concentration of silicon compounds and humic acids defines soil structure, properties, formation and functioning in many respects.

Key words: silicon, humic acids, agrophysical and agrochemical properties of soils.

Eugenie Ofitserov, Doctor of Chemistry, Professor, Dean.

George Ryabov, Candidate of Technics, Associate Professor, Director on a Science and Scientific and Technical Development. E-mail: ryabov.g@mail.ru.

Julia Ubaskina, Candidate of Chemistry, the leading expert. E-mail: baseou@mail.ru.

Andrey Klimovsky, Candidate of Physics and Mathematics, Professor at the Physics Department.

E-mail: andrew@klimovsky.ru.

Ekaterina Fetjuhina, Leading Expert.

E-mail: kato-cat@yandex.ru.