

УДК 631.417.2

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНО-ГЛИНИСТЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОНОРЯДА ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ И СВЕТОРАССЕЯНИЯ С АНАЛИЗОМ ФАЗ

© 2020 г. З. С. Артемьева<sup>а, \*</sup>, Н. П. Кириллова<sup>б</sup>, Н. Н. Данченко<sup>а</sup>, Б. М. Когут<sup>а</sup>, Е. Б. Таллер<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>РГАУ–МСХА им. К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 49, Москва, 127550 Россия

\*e-mail: artemyevazs@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2019 г.

После доработки 03.09.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Методы динамического светорассеяния (DLS) и светорассеяния с анализом фаз (PALS) использовали для изучения физико-химических характеристик органо-глинистых комплексов дерново-подзолистых почв лесных участков Центрально-лесного заповедника. Исследование бывших сельскохозяйственных почв хроноряда залежей возрастом от 5–7 до 100 лет показало, что величина среднего диаметра органо-глинистых комплексов несколько снизилась по сравнению с таковой в почве залежи с наименьшим сроком вывода из сельскохозяйственного оборота (5–7 лет), но остается все еще выше, чем в лесных почвах. Статистические модели множественной линейной регрессии были рассчитаны для прогнозирования среднего диаметра частиц. Лучшая модель, где все параметры были значимыми ( $r = 0.83$ ), включала содержание илстых частиц и величину концентрации в них углерода. Постагрогенные дерново-палево-подзолистые почвы залежей исследованного хроноряда демонстрируют близость стабильности коллоидной системы, но в состоянии пептизации, что подтверждается значениями  $\zeta$ -потенциала и величинами среднего диаметра.

*Ключевые слова:* лесовосстановление, агрегатная устойчивость, органо-глинистые комплексы, средний диаметр частиц,  $\zeta$ -потенциал

DOI: 10.31857/S0032180X20040036

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из природных механизмов защиты органического вещества (ОВ) почвы от биодеградации является адсорбция на минералах [23, 24]. Первичный органо-минеральный комплекс – “первичная структура почвы” является результатом ассоциации ОВ с первичными минеральными частицами. Такого рода структурные отдельности можно выделить после полного диспергирования почвы [14]. Взаимодействие ОВ с минеральными частицами – фундаментальный процесс в верхних горизонтах почв. ОВ, стабилизированное илстыми частицами, определяется как ОВ, адсорбированное на поверхности глинистых минералов размером  $<1$  мкм и/или локализованное внутри илстых микроагрегатов размером  $<1$  мкм [12, 37].

Частицы почвы существуют в почвенной матрице в различных размерах, формах и в различной степени агрегирования. Разрушение почвы на более мелкие агрегаты и частицы может быть осу-

ществлено с помощью ультразвукового оборудования. Разрушение агрегатов происходит при наличии механических напряжений, достаточных для преодоления сил сцепления внутри агрегатов [30]. Ультразвуковое диспергирование агрегированных почв обычно проводится с использованием ультразвуковых приборов высокой интенсивности [17, 18, 38]. Важно отметить, что ультразвуковое диспергирование почвы в воде широко применяется для разрушения агрегатов почвы и признается как наиболее мягкий метод разделения минеральных, органических и органо-минеральных частиц – компонентов почвенных микроагрегатов, без опасности разрушения первичных минералов [20, 30, 31].

Число, размер и стабильность почвенных агрегатов изменяются под влиянием как естественных, так и антропогенных факторов [7, 11, 15, 35].

Динамическое рассеяние света (DLS) является одним из современных методов исследования,

которые могут расширить наше понимание коллоидных свойств почвенных частиц различных размеров, а также определить факторы, оказывающие на них наибольшее влияние [8, 21, 25, 28, 29]. Измерение коэффициентов диффузии водной суспензии илистых частиц с помощью DLS включает определение корреляции флуктуаций интенсивности рассеяния, возникающих в результате броуновского движения рассеивателей, полученных при разных временах задержки [19]. Методика позволяет быстро измерять размеры частиц в растворе в нано- и микрометровом диапазоне. Это достигается измерением коэффициента диффузии  $D$ , который связан с гидродинамическим диаметром рассеивающей частицы уравнением Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}, \quad (1)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана ( $1.38054 \times 10^{-16}$  эрг/град),  $T$  – температура,  $\eta$  – вязкость жидкости-разбавителя, в которой движется частица, а  $d$  – эквивалентный сферический диаметр. Это уравнение предполагает, что частицы движутся независимо друг от друга [26].

Дзета-потенциал ( $\zeta$ ) – электрокинетический потенциал, возникающий на границе скольжения фаз (система илистые частицы–вода) при их относительном перемещении в электрическом поле [33]. На величину  $\zeta$ -потенциала влияют минералогические особенности илистой частицы, ее размер, заряд и состав электролита. Его можно считать индикатором электрических свойств систем глина–вода [32]. Электрокинетический потенциал определяется эффективным зарядом частицы, движущейся в растворе под действием электростатических сил.

Величина  $\zeta$ -потенциала системы определяет устойчивость дисперсии к агрегированию. В частицах,  $\zeta$ -потенциал которых выше энергии теплового движения, электростатическое отталкивание предотвратит агрегацию частиц и, следовательно, будет стабилизировать дисперсную систему, препятствуя коагуляции.

Следует отметить, что работ, посвященных исследованию способности почвенных частиц к коагуляции, крайне мало, в первую очередь, в силу высокой степени гетерогенности состава почвы и большой стоимости оборудования. Мало изучена динамика этих свойства в процессе вывода земель из сельскохозяйственного использования, хотя некоторые данные, полученные на хроноряде почв Чешской республики, предполагают, что за несколько десятилетий стабильность почвенных коллоидов постепенно восстанавливается [8]. Следует отметить, что, в основном, изучают либо очищенные глинистые минералы, либо искусственные (модельные) системы [10, 16, 27, 28, 36]. В связи с

этим исследование агрегатной устойчивости илистых частиц почв в воде с привлечение современных аналитических методов представляет большой интерес. Проблему гетерогенности почвы мы предлагаем минимизировать путем выделения более гомогенных по свойствам фракций почв, наиболее однородной из которых, несомненно, является илистая фракция почвы [1].

Цель работы: выделить органо-минеральные комплексы дерново-подзолистых почв хроноряда залежей; методами динамического светорассеяния и светорассеяния с анализом фаз охарактеризовать их размер и агрегатную устойчивость, изучить динамику этих параметров в почвах, выбывших из сельскохозяйственного использования и зарастающих естественной зональной растительностью.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили гумусовые горизонты дерново-подзолистых почв (Albic Retisols (Loamic, Cutanic, Differentic, Ochric) (WRB 2014)) хроноряда залежных участков, включающих основные стадии развития вторичной сукцессии: от зарастания травянистой растительностью до зональных ельников особо охраняемой природной территории Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника (ООПТ ЦЛГПБЗ). Все залежные участки расположены на сопоставимых дерново-палево-подзолистых легкоуглинистых почвах, подстилаемых моренным суглинком в пределах 300-метровой трансекты и в сопоставимых геоморфологических и литологических условиях (диагностируются по цвету и плотности сложения почв). Представлены залежные участки: 1 – свежая залежь с луговым разнотравьем (5–7 лет); 2 – залежь, заросшая березняком с включением подроста осины (*Betula pendula* + *Pópulus trémula*) возрастом 10–15 лет; 3 – залежь, заросшая березняком (*Betula pendula*) возрастом 20–25 лет; 4 – березняк с примесью осины (*Betula pendula* + *Pópulus trémula*) возрастом 50–60 лет; 5 – ельник чернично-разнотравный (*Picea abies*–*Vaccinium myrtillus*–*Hylocomium splendens* + *Pleurozium schreberi*) возрастом старше 100–120 лет; ельник чернично-кисличный (*Picea abies*–*Vaccinium myrtillus* + *Oxalis acetosella*) возрастом старше 100–120 лет; ельник кислично-щитовниковый (*Picea abies*–*Oxalis acetosella* + *Dryopteris dilatata*) возрастом старше 100–120 лет.

Заповедник расположен в Тверской области, в верховьях р. Межи к северу от г. Нелидово,  $54^{\circ}54.17''$  N,  $37^{\circ}33.45''$  E.

Центрально-лесной государственный природный биосферный заповедник служит эталоном южно-таежных лесов в центральной части европейской России. Это область умеренно-контин-

нентального климата. Среднегодовая температура воздуха составляет  $+3.6^{\circ}\text{C}$ . Среднегодовая сумма осадков составляет 700 мм, испарение 1120 мм. Среднее значение гидротермического коэффициента Селянинова – 1.6. Почва – дерново-палево-подзолистая легкосуглинистая на двучленных отложениях.

**Основные свойства почв.** Содержание углерода (ТС) и азота (ТN) в водных суспензиях илстых частиц определяли методом каталитического сжигания на анализаторе TOC Analyzer (Shimadzu, Japan). pH водной вытяжки определяли в соответствии с ГОСТом 26483-85, pH солевой вытяжки по методу ЦИНАО (ГОСТ 26483) в 1 н. KCl.

**Илстые частицы (органоглинистые комплексы).** Органоглинистые комплексы выделяли после предварительного удаления из образцов почвы свободного ОВ, локализованного в межагрегатном пространстве почвы. Свободное ОВ выделяли с помощью бромформ-этанольной жидкости (БЭС) ( $\rho = 1.8 \text{ г/см}^3$ ). После удаления свободного ОВ, остаток почвы отмывали от следов БЭС с помощью спирта и высушивали ( $60^{\circ}\text{C}$ ). Агрегаты почвы разрушали с помощью ультразвукового оборудования. Для физического диспергирования использовали ультразвуковой диспергатор зондового типа (LUZD-0.5K-02-00000 PS (Criamid, Russia)). Озвучивание ( $69.7 \text{ Дж мл}^{-1}$ ) образца почвы (10 г + 50 мл деионизированной воды) проводили в течение 1 мин с последующим центрифугированием и повторяли 15 раз. Водную суспензию илстых частиц ( $<1 \text{ мкм}$ ) собирали и высушивали ( $60^{\circ}\text{C}$ ) [6, 34].

Повторяющаяся процедура последовательно озвучивания и выделения илстых частиц с применением обработки ультразвуком низкой интенсивности водной суспензии почвы позволяет, во-первых, разрушать микроагрегаты постепенно, по мере повышения интенсивности озвучивания, во-вторых, удаление каждой свежей порции илстых частиц из исходного образца почвенной суспензии позволяет не подвергать уже выделившиеся илстые частицы чрезмерному воздействию кавитации.

**Динамическое светорассеивание с анализом фаз (PALS).** Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) водных суспензий илстых частиц, выделенных после ультразвукового озвучивания (разведение 1 : 20) определяли методом динамического светорассеивания с анализом фаз (PALS) на приборе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments Corporation, США). Для каждого образца илстых частиц выполняли три серии по пять последовательных измерений и рассчитывали среднее значение электрокинетического потенциала.

Величину  $\zeta$ -потенциала рассчитывали с помощью компьютерного программного обеспечения

прибора на основе уравнения Гельмгольца–Смолуховского:

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}, \quad (2)$$

где  $\zeta$  – электрокинетический потенциал,  $\mu_E$  – электрофоретическая подвижность,  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная,  $\eta$  – динамическая вязкость дисперсионной среды.

**Динамическое светорассеивание (DLS).** Средний диаметр илстых частиц исследовали методом динамического светорассеивания (DLS) в их водных суспензиях (разведение 1 : 20) на анализаторе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments Corporation, USA). Для каждого образца илстых частиц выполняли три серии по пять последовательных измерений и далее рассчитывали величину среднего диаметра.

**Статистический анализ.** Статистическую обработку данных проводили с использованием пакета Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA) и OriginPro 8 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). Выбранный уровень значимости  $P < 0.05$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Общие свойства почв.** В целом изучаемые почвы по величине потенциальной кислотности ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) можно отнести к очень кислым. Анализ профильного распределения потенциальной кислотности различных стадий сукцессии показывает, что она имеет дифференциацию вниз по профилю, характерную для данного подтипа почвы, причем по мере увеличения возраста залежи, дифференциация в распределении кислотности по почвенному профилю становится более выраженной (табл. 1). Выявлено отсутствие заметного изменения величины  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  (горизонт A1) с увеличением возраста залежи. Следует отметить, что ельники разного видового состава характеризуются наиболее высокими величинами pH, максимум отмечен для ельника чернично-разнотравного.

При анализе уровня накопления  $\text{C}_{\text{общ}}$  все генетические горизонты были объединены в три группы: верхние (представлены гор. A1), нижележащие (представлены либо гор. A1', либо гор. A1A2, соответственно, A1'/A1A2) и нижние (представлены либо гор. A1A2, либо гор. A2, соответственно, A1A2/A2). На рис. 1 прослеживается тенденция к росту накопления углерода в почве с увеличением возраста ценоза, причем угол наклона для верхнего гумусово-аккумулятивного горизонта больше по сравнению с нижележащим (коэффициент детерминации ( $R^2$ ): 0.65 vs. 0.89 соответственно), а для нижнего горизонта это влияние практически не значимо ( $R^2 = 0.21$ ).

Таблица 1. Некоторые химические и физические свойства исследованных почв

Ценоз	Возраст, лет	Горизонт	Глубина, см	рН		С <sub>общ</sub>	N <sub>общ</sub>	C/N
				H <sub>2</sub> O	KCl	%		
Залежь	5–7	A1	3–12	4.80	3.73	1.86	0.16	11.6
		A1A2	12–29	4.91	3.80	1.09	0.10	10.9
		A2	29–35	5.00	3.92	0.75	0.06	12.5
	10–15	A1	3–15	4.50	3.71	1.43	0.10	14.3
		A1A2	15–28	4.62	3.78	1.12	0.09	12.4
		A2	28–43	4.71	3.86	0.46	0.04	11.5
	20–25	A1	4–20	4.79	3.66	1.20	0.10	12.0
		A1A2	20–26	4.91	3.80	1.25	0.11	11.4
		A2	26–40	4.83	3.92	0.57	0.05	11.4
50–60	A1	3–16	4.70	3.70	1.90	0.14	13.6	
	A1A2	16–30	4.79	3.81	1.29	0.10	12.9	
	A2	30–44	4.90	3.95	0.64	0.06	10.7	
ЕЧР	100–120	A1	4–10	5.40	4.07	3.57	0.20	17.8
		A1'	10–16	4.80	3.64	1.74	0.12	14.5
		A1A2	16–26	5.20	4.11	1.13	0.08	14.1
ЕЧК		A1	4–10	5.20	3.95	4.76	0.29	16.4
		A1A2	10–20	4.80	3.75	0.85	0.07	12.1
		A2	20–30	4.90	3.95	0.31	0.03	10.3
ЕКЩ		A1	3–7	4.93	3.71	5.81	0.36	16.1
		A1'	7–17	5.00	3.63	2.73	0.38	7.2
		A1A2	17–32	5.17	3.93	0.92	0.07	13.1

Примечание. Здесь и далее: ЕЧР – ельник чернично-разнотравный; ЕЧК – ельник чернично-кисличный; ЕКЩ – ельник кислично-щитовниковый.

Средние величины С<sub>общ</sub> (горизонт А1) для ельников разного видового состава более, чем в 2.9 раза больше по сравнению с таковыми для почв рассмотренного хроноряды залежных участков. Полученные аналитические данные согласуются с литературными данными об увеличении С<sub>общ</sub> при зарастании текстурно-дифференцированных почв, в том числе дерново-подзолистых, выведенных из сельскохозяйственного использования [2–5, 8, 9, 13, 22].

**Характеристика органо-глинистых комплексов.** Величина концентрации С (С<sub>ил</sub>) в рассматриваемом хроноряду снижалась по мере увеличения содержания илестых частиц и возраста почв (табл. 2). Это согласуется с ранее полученными данными [1, 4, 8, 9].

Прослеживается тенденция к увеличению содержания ила в верхних двух горизонтах с увеличением возраста залежи. Это обусловлено отсутствием регулярной вспашки почв после их вывода из активного сельскохозяйственного использования. В результате верхние горизонты уплотняются, и в их состав включается почвенная масса нижележащего горизонта с большим количеством ила, что отража-

ется в увеличении количества илестой фракции в них и, соответственно, в увеличении плотности почвы [8, 9].

**ζ-потенциал.** Величины ζ-потенциала илестых частиц в исследуемом диапазоне рН были отрицательными и не зависели от рН ( $R^2 < 0.1$ ). Электрокинетический потенциал коллоидных систем в гумусоаккумулятивном горизонте почв залежей исследованного хроноряды варьировал от –25.73 до –13.70 мВ и имел тенденцию к возрастанию по мере увеличения возраста залежи. Следует отметить, что ельники разного видового состава характеризовались более высокими величинами ζ-потенциала по сравнению с почвами залежей. Исключение отмечено лишь для ельника кислично-щитовникового. Максимальная наблюдаемая величина ζ-потенциала зафиксирована для ельника чернично-кисличного (–10.15 мВ).

Это указывает на то, что в верхних горизонтах почв, выведенных из сельскохозяйственного использования и зарастающих естественной лесной растительностью, может наблюдаться восстановление электрокинетических особен-

ностей коллоидной системы данного типа почв. Восстановление выражается в увеличении их пептизационных свойств, на что указывает увеличение значений  $\zeta$ -потенциала с увеличением возраста лесного ценоза.

Полученные аналитические данные согласуются с литературными [8]. Ранее показано, что облесение бывших сельскохозяйственных угодий ведет к менее отрицательным значениям  $\zeta$ -потенциала органо-глинистых комплексов по сравнению с пахотным аналогами [8].

Таким образом, величина  $\zeta$ -потенциала растет по мере увеличения возраста облесения, достигая максимальных значений в почвах ельников разного видового состава. Наименьшие значения  $\zeta$ -потенциала, отмеченные в наиболее молодых по возрасту залежах, на наш взгляд, обусловлены пролонгированным последствием положительного влияния их сельскохозяйственного прошлого. Ранее выявлено, что интенсивная обработка почвы снижает стабильность коллоидной системы, которая может быть восстановлена при дальнейшем облесении [8].

**Средний диаметр органо-глинистых комплексов.** Величина среднего диаметра органо-глинистых комплексов в водных суспензиях в верхних двух горизонтах исследованных почв варьировала между 358 и 603 нм. В самых нижних горизонтах

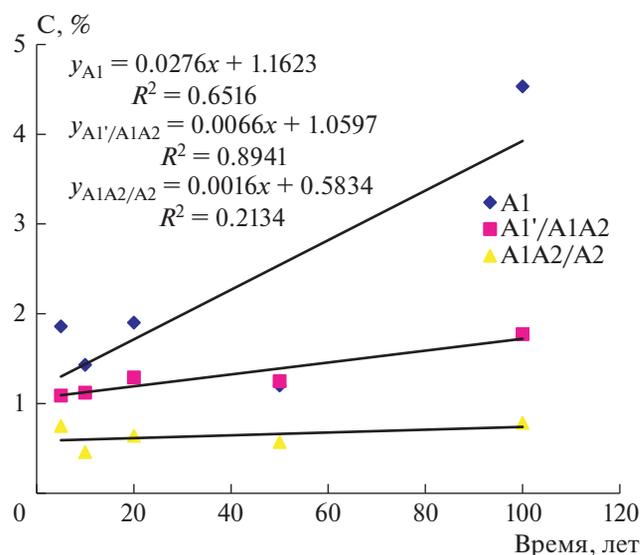


Рис. 1. Зависимость уровня накопления углерода в почве от возраста ценоза (расшифровка названий горизонтов в табл. 1),  $P < 0.05$ .

(A1A2/A2) средний диаметр меньше: от 292 до 457 нм. Исключение отмечено лишь для ельника чернично-разнотравного, где минимальная величина среднего диаметра зафиксирована для горизонта A1' (283 нм). Величина среднего диаметра, во

Таблица 2. Характеристика илистых частиц в почвах исследованного хроноряда

Ценоз, возраст	Глубина, см	рН	<1 мкм		Диаметр, D нм	Полидисперсность, Poly	$\zeta$ -потенциал мВ
			масса, %	$C_{ил}$ , % во фракции			
Залежь 5–7 лет	3–12	5.71	2.58 ± 0.26	12.36 ± 0.12	599.29 ± 15.00	0.30	-23.05 ± 2.09
	12–29	5.49	3.41 ± 0.18	12.54 ± 0.10	591.36 ± 12.00	0.31	-20.02 ± 0.96
	29–35	5.34	3.18 ± 0.16	10.14 ± 0.08	292.45 ± 11.00	0.17	-19.14 ± 1.30
Залежь 10–15 лет	3–15	5.72	3.78 ± 0.15	10.09 ± 0.42	470.73 ± 3.00	0.21	-25.73 ± 0.82
	15–28	5.68	4.32 ± 0.31	12.15 ± 0.10	547.66 ± 6.00	0.32	-20.98 ± 0.72
	28–43	5.51	2.90 ± 0.16	9.56 ± 0.14	457.38 ± 9.00	0.26	-27.58 ± 0.52
Залежь 20–25 лет	4–20	5.68	7.52 ± 0.22	6.62 ± 0.08	430.05 ± 17.00	0.22	-13.70 ± 1.61
	20–26	5.49	8.23 ± 0.19	8.60 ± 0.11	492.08 ± 6.00	0.29	-19.36 ± 1.53
	26–40	5.58	6.35 ± 0.11	6.11 ± 0.12	383.71 ± 8.00	0.25	-22.92 ± 0.70
Залежь 50–60 лет	3–16	5.65	3.69 ± 0.27	10.88 ± 0.07	474.97 ± 4.00	0.26	-18.62 ± 0.77
	16–30	5.69	5.33 ± 0.11	10.91 ± 0.46	602.68 ± 14.00	0.30	-14.21 ± 2.10
	30–44	5.67	5.27 ± 0.14	7.31 ± 0.07	367.82 ± 5.00	0.22	-14.00 ± 5.05
Лес 100–120 лет, ЕЧР	4–10	5.54	7.99 ± 0.11	10.88 ± 0.24	452.75 ± 5.00	0.23	-12.51 ± 1.43
	10–16	5.84	10.00 ± 0.32	10.71 ± 0.34	283.36 ± 12.00	0.04	-17.67 ± 1.72
Лес 100–120 лет, ЕЧК	16–26	5.58	5.54 ± 0.29	12.21 ± 0.41	401.96 ± 2.00	0.21	-21.10 ± 1.18
	4–10	5.64	7.39 ± 0.17	10.11 ± 0.11	411.39 ± 6.00	0.19	-10.15 ± 2.94
Лес 100–120 лет, ЕКЩ	10–20	5.76	5.71 ± 0.22	7.28 ± 0.24	358.07 ± 11.00	0.14	-16.61 ± 1.24
	20–30	5.74	1.92 ± 0.13	7.88 ± 0.39	313.93 ± 7.00	0.28	-13.38 ± 0.87
Лес 100–120 лет, ЕКЩ	3–7	5.68	5.97 ± 0.23	17.69 ± 0.02	527.91 ± 11.00	0.19	-23.20 ± 0.79
	7–17	6.05	6.12 ± 0.19	13.91 ± 0.04	509.75 ± 12.00	0.25	-20.25 ± 0.66
Лес 100–120 лет, ЕКЩ	17–32	5.94	5.49 ± 0.14	9.34 ± 0.12	420.61 ± 1.00	0.22	-15.96 ± 1.31

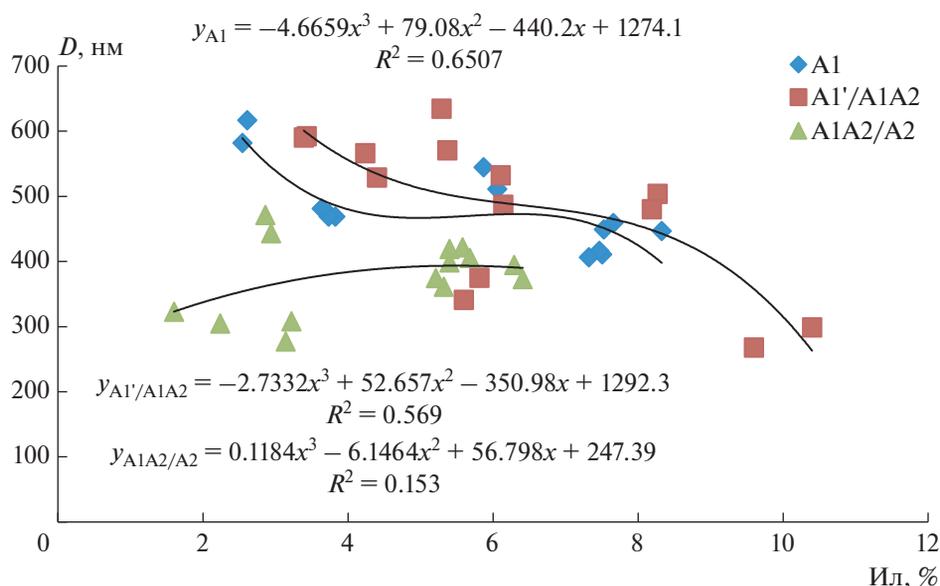


Рис. 2. Зависимость величины среднего диаметра от количества ила ( $P < 0.05$ ).

многом, обусловлена концентрацией углерода, стабилизированного илистыми частицами. Это согласуется с ранее полученными данными, свидетельствующими об образовании более крупных ультрамикрoагрегатов илистых частиц по мере увеличения в них концентрации углерода [8].

Облесение бывших сельскохозяйственных почв по мере увеличения сроков залежи способствует уменьшению величины среднего диаметра органо-глинистых комплексов в верхних горизонтах, образуя ряд: ельник чернично-кисличный (411.39 нм) < залежь 50–60 лет (474.97 нм) < ельник чернично-разнотравный (452.75 нм) < залежь 10–15 лет (470.73 нм) < залежь 5–7 лет (599.29 нм).

Залежь 20–25 лет и ельник кислично-щитовниковый не укладываются в этот ряд, что может быть обусловлено другими свойствами почв, которые не исследованы в данном эксперименте, например, существенными отличиями в гранулометрическом составе.

Выявлена полиномиальная зависимость между величиной среднего диаметра илистых частиц ( $D$ ) и количеством илистых частиц (ил). Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) в верхних горизонтах (A1 ( $R^2 = 0.65$ ) > A1'/A1A2 ( $R^2 = 0.57$ )) существенно больше по сравнению с нижележащим (A1A2/A2 ( $R^2 = 0.15$ )) (рис. 2). Таким образом, для верхних горизонтов почв исследованного хроноряда по мере увеличения количества илистых частиц наблюдается уменьшение величины их среднего диаметра.

Учитывая важность органо-глинистых комплексов в агрегировании почвенной массы, были рассчитаны статистические модели множественной линейной регрессии для прогнозирования величины среднего диаметра илистых частиц. В качестве параметров модели использовали содержание илистых частиц ( $C_{ил}$ ), величину концентрации углерода в илистых частицах ( $C_{ил}$ ),  $\zeta$ -потенциал, полидисперсность (Poly) и pH суспензии органо-глинистых комплексов (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость среднего диаметра илистых частиц ( $y$ ) от содержания илистой фракции (ил), концентрации углерода в илистых частицах ( $C_{ил}$ ),  $\zeta$ -потенциала, полидисперсности (Poly) и pH суспензии органо-глинистых комплексов. Коэффициенты множественной статистической модели линейной регрессии  $y = A_0 + A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_3 + A_4x_4 + A_5x_5$ ,  $P < 0.05$ . Для расчетов использовали общий массив данных, полученный по всем горизонтам,  $n = 42$

$x$	$A$	Значение	Стандартная ошибка	$t$ -критерий	Prob >   $t$
	$A_0$	-379.58	306.33	-1.24	0.22
$x_1$ (ил)	$A_1$	11.87	4.67	2.54	0.01
$x_2$ ( $C_{ил}$ )	$A_2$	15.99	3.17	5.05	0.00
$x_3$ (pH)	$A_3$	50.66	52.61	0.96	0.34
$x_4$ (Poly)	$A_4$	1182.10	143.79	8.22	0.00
$x_5$ ( $\zeta$ )	$A_5$	-1.99	1.83	-1.08	0.29

**Таблица 4.** Зависимость среднего диаметра илстых частиц ( $y$ ) в образцах ( $n = 14$ ) верхнего гумусово-аккумулятивного горизонта от содержания илистой фракции (ил) и концентрации углерода в илстых частицах ( $C_{ил}$ ), коэффициенты множественной статистической модели линейной регрессии  $y = A_0 + A_1x_1 + A_2x_2$ ,  $P < 0.05$

$x$	$A$	Значение	Стандартная ошибка	$t$ -критерий	Prob >  t
	$A_0$	480.58	53.67	8.95	2.20E-06
$x_2$ (ил)	$A_1$	-17.78	5.17	-3.44	0.01
$x_3$ ( $C_{ил}$ )	$A_2$	8.84	3.40	2.60	0.02

На начальном этапе для моделей, описывающих диаметр частиц размером  $< 1$  мкм, использовали все параметры для всего массива данных. Оказалось, что, несмотря на удовлетворительный результат ( $R_{adj}^2 = 0.72$ ), лишь три параметра из пяти были значимы.

Полагая, что диаметр органо-глинистых комплексов в верхнем гумусово-аккумулятивном горизонте должен отличаться от такового нижележащих горизонтов, посчитали целесообразным рассмотреть его отдельно. Оказалось, что такое разделение всего массива данных имеет смысл – несмотря на более низкий коэффициент детерминации ( $R_{adj}^2 = 0.63$ ,  $n = 14$ ,  $RMSE = 38.34$  нм ( $P < 0.05$ )), при меньшей величине ошибки, все параметры модели (масса и концентрация углерода илистой фракции) были значимы (табл. 4, рис. 3).

Это согласуется с отмеченной тенденцией увеличения содержания ила за счет уплотнения верхних горизонтов и включения в их состав почвенной массы нижележащих горизонтов, илстые частицы которых характеризуются меньшим размером.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органо-минеральные комплексы дерново-палево-подзолистых легкосуглинистых почв исследованного хроноряда залежей выделены и исследованы с использованием динамического светорассеяния (DLS) и светорассеяния с анализом фаз (PALS).

Наблюдалась тенденция к снижению величины концентрации углерода в органо-минеральных комплексах с увеличением содержания илстых частиц.

Постагrogenные дерново-палево-подзолистые почвы залежей исследованного хроноряда демонстрируют близкие показатели стабильности коллоидной системы. Увеличение значений  $\zeta$ -потенциала и уменьшение величины среднего диаметра по мере увеличения возраста залежных почв относительно залежи наименьшего рассматриваемого возраста (5–7 лет) и, соответственно, наиболее приближенной к пахотным почвам, свидетельствуют об увеличении степени пептизации их коллоидных систем и стремлении их к таковым лесных почв.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

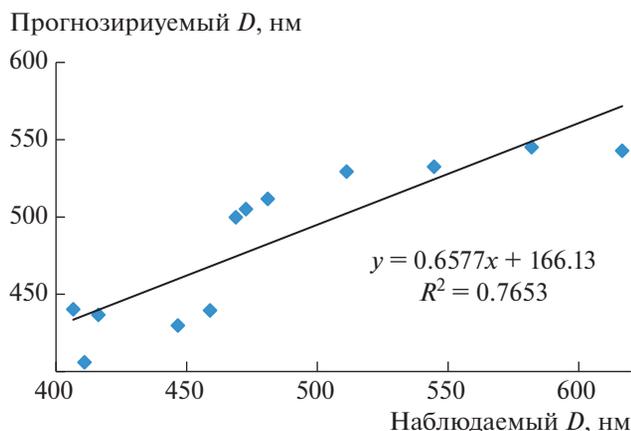
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (грант на проведение фундаментальных исследований в 2018–2020 гг. “Функции и свойства почв и почвенного покрова”) с привлечением оборудования Центра коллективного пользования Почвенного института им. В.В. Докучаева.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемьева З.С.* Органическое вещество и гранулометрическая система почвы. М.: ГЕОС, 2010. 240 с.
2. *Артемьева З.С., Рыжова И.М., Силева Т.М., Ерохова А.А.* Стабилизация органического углерода в микроагрегатах дерново-подзолистых почв в зависимости от характера землепользования // Вестник Моск. ун-та. Сер. Почвоведение. 2013. № 3. С. 19–26.



**Рис. 3.** Прогнозирование величины  $D$  с использованием множественной статистической модели линейной регрессии ( $D = f(\text{ил}, C_{ил})$ ,  $n = 14$ ,  $R_{adj}^2 = 0.77$ ,  $P < 0.05$ ).

3. *Артемьева З.С., Рыжова И.М., Силева Т.М., Подвезенная М.А.* Состав компонентов микроструктуры гумусовых и пахотных горизонтов дерново-подзолистых почв // Почвоведение. 2014. № 2. С. 184–192.
4. *Артемьева З.С.* Некоторые особенности динамики качественного состава органического вещества дерново-подзолистых почв в период зарастания пашни лесом // Проблемы региональной экологии. 2017. № 2. С. 54–59.
5. *Баранова О.Ю.* Антропогенные изменения дерново-подзолистых почв и их эволюция при лесовозобновлении. Дис. ... канд. биол. наук. М., 1987. 122 с.
6. *Шаймухаметов М.Ш., Воронина К.А.* Методика фракционирования органо-глинистых комплексов почв с помощью лабораторных центрифуг // Почвоведение. 1972. № 8. С. 134–138.
7. *Angers D.A., Carter M.R.* Structure and organic matter storage in agricultural soils. *Advances in Soil Science*. Boca Raton: Lewis/CRC Press, 1996. P. 193–211.
8. *Artemyeva Z., Zigova A., Kirillova N., Šťastný M., Kirillova N., Holubík O., Podrázský V.* Evaluation of aggregate stability of Haplic Stagnosols using dynamic light scattering, phase analysis light scattering and color coordinates // *Archives of Agronomy and Soil Science*. 2017. V. 63. № 13. P. 1838–1851. <http://dx.doi.org/10.1080/03650340.2017.1311012>
9. *Artemyeva Z.S., Žigová A., Kirillova N.P., Šťastný M.* Dynamics of organic matter in soils following a change in landuse on Permo-Carboniferous rocks in the Cesky Brod area (Czech Republic) // *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 2018. V. 15. № 4. P. 339–348. <https://doi.org/10.13168/agg.2018.0025>
10. *Au Pek-Ing, Leong Yee-Kwong.* Rheological and zeta potential behaviour of kaolin and bentonite composite slurries // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2013. V. 436. P. 530–541.
11. *Carter M.R.* Influence of reduced tillage systems on organic matter, microbial biomass, macro-aggregate distribution and structural stability of the surface soil in a humid climate // *Soil Tillage Res.* 1992. V. 23. P. 361–372.
12. *Chenu C., Plante A.F.* Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the “organo-mineral complex” // *Eur. J. Soil Sci.* 2006. V. 57. P. 596–607.
13. *Christensen B.T.* Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates // *Adv. Soil Sci.* 1992. V. 20. P. 1–90.
14. *Christensen B.T.* Carbon in primary and secondary organo-mineral complexes // *Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils* / Eds. Carter M.R., Stewart B.A. Florida: CRC Press, Boca Raton, 1996. P. 97–165.
15. *Daraghmeh O.A., Jensen J.R., Petersen C.T.* Soil structure stability under conventional and reduced tillage in a sandy loam // *Geoderma*. 2009. V. 150. P. 64–71.
16. *de Moraes W.A., da Silva G.C., Caroni A.L.P.F., Dantas Neto A.A., Dantas T.N.C., Fonseca J.L.C.* Dynamic and static radiation scattering in a microemulsion as a function of dispersed phase concentration // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2015. V. 465. P. 147–152.
17. *Edwards A.P., Bremner J.M.* Dispersion of soil particles by sonic vibrations // *J. Soil Sci.* 1967. V. 18. P. 47–63.
18. *Field D.J., Minasny B., Gaggin M.* Modelling aggregate liberation and dispersion of three soil types exposed to ultrasonic agitation // *Aust. J. Soil Res.* 2006. V. 44. P. 497–502.
19. *Ford N.C.* Dynamic light scattering – applications of photon correlation spectroscopy. New York: Plenum Press, 1985. P. 7–58.
20. *Kaiser M., Asefaw Berhe A.* How does sonication affect the mineral and organic constituents of soil aggregates? A review // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2014. V. 177. № 4. P. 479–495.
21. *Kretzschmar R., Holthoff H., Sticher H.* Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 202. P. 95–103.
22. *Leifeld J., Kogel-Knabner I.* Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land-use // *Geoderma*. 2005. V. 124. № 1–2. P. 143–155.
23. *Mayer L.M.* Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 1271–1284.
24. *Mayer L.M., Xing B.* Organic Matter-Surface Area Relationships in Acid Soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001. V. 65. P. 250–258.
25. *Mori Y., Togashi K., Nakamura K.* Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersion measured by dynamic light scattering and small angle X-ray scattering // *Adv. Powder Technol.* 2001. V. 12. P. 45–59.
26. NanoBrook. 2014. Version 1.0. Holtsville: Brookhaven Instruments Corporation; [cited 2019 April 16]. Available from: <https://www.bic.com/nanobrook-90plus-pals>
27. *Nguyen M.N., Dultz S., Tran T.T.T., Bui A.T. K.* Effect of anions on dispersion of a kaolinitic soil clay: A combined study of dynamic light scattering and test tube experiments // *Geoderma*. 2013. V. 209–210. P. 209–213.
28. *Palmer N.E., von Wandruszka R.* Dynamic light scattering measurements of particle size development in aqueous humic materials // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 371. P. 951–954.
29. *Pinheiro J.P., Mota A.M., d'Oliveira J.M.R., Martinho J.M.G.* Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltammetry // *Anal. Chim. Acta*. 1996. V. 329. P. 15–24.
30. *Raine S.R.* Towards a fundamental understanding of soil aggregate breakdown under applied mechanical energies // *Proceedings of the Int. Conference on Engineering in Agriculture*. Perth: The University of Western Australia, 1998
31. *Schmidt M.W.I., Rumpel C., Kogel-Knabner I.* Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soils // *Eur. J. Soil Sci.* 1999. 50. № 1. P. 87–94.
32. *Shang J.Q.* Zeta potential and electroosmotic permeability of clay soils // *Can. Geotech. J.* 1997. V. 34. P. 627–631.
33. *Sparks D.L.* Soil physical chemistry. Boca Raton: CRC Press, 1986.

34. Tang Z., Wu L., Luo Y., Christie P. Size fractionation and characterization of nanocolloidal particles in soils // *Environ Geochem Health*. 2009. V. 31. P. 1–10.
35. Tisdall J.M., Oades J.M. Organic matter and water-stable aggregates in soils // *J. Soil Sci.* 1982. V. 33. P. 141–163.
36. Vane L.M., Zang G.M. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes // *J. Hazardous Materials*. 1997. V. 55 P. 1–22.
37. Wattel-Koekkoek E. J.W., van Genuchten P.P.L., Buurman P., van Lagen B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kolinitic and smectitic soil // *Geoderma*. 2001. V. 99. P. 27–49.
38. World Reference Base for Soil Resources. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps. IUSS Working Group. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome, 2014.
39. Zhu Z.L., Minasny B., Field D.J. Measurement of aggregate bond energy using ultrasonic dispersion // *Eur. J. Soil Sci.* 2009. V. 60. P. 695–70.

### Physical and Chemical Characteristics of Organo-Clay Complexes in Soddy-Podzolic Soils Chronosequence Studied by Dynamic Light Scattering and Phase Analysis Light Scattering

Z. S. Artemyeva<sup>1,\*</sup>, N. P. Kirillova<sup>2</sup>, N. N. Danchenko<sup>1</sup>, B. M. Kogut<sup>1</sup>, and E. B. Taller<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy, Moscow, 127550 Russia*

\*e-mail: artemyevazs@mail.ru

Dynamic light scattering (DLS) and phase analysis light scattering (PALS) have been used to study physical and chemical characteristics of organo-clay complexes of soddy-podzolic soils (Albic Retisols (Loamic, Cutanic, Differentic, Ochric)) of forest sites in the Central Forest Reserve. Investigations of the chronosequence of abandoned agricultural soils afforested for 100 years, have shown that the average diameter of organo-clay complexes decreased slightly as compared to that in site with minimum duration of afforestation (5–7 years), but remains still higher than in forest soils. Multiple linear regression statistical models were developed to predict the average diameter of the particles. The best model ( $r = 0.83$ ), where all parameters were significant ( $P < 0.05$ ), included the content of clay particles and carbon concentration in them. The chronosequence of post-agrogenic soddy-podzolic soils demonstrated the proximity to the colloidal system stability, but in a peptization state, as evidenced by the values of  $\zeta$ -potential and the average diameter of clay particles.

*Keywords:* afforestation, aggregate stability, organo-clay complexes, average diameter of clay particles,  $\zeta$ -potential