

УДК 631.445.41

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ПОЧВ И ПОРОД, АДСОРБЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, МЕТОДОМ РТУТНОЙ ПОРОМЕТРИИ

© 2022 г. Г. Н. Курочкина*

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
ул. Институтская, 2, Московская обл., Пущино, 142290 Россия*

**e-mail: colloid41@rambler.ru*

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 31.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

На основании прямых адсорбционных исследований изучены особенности образования адсорбционных слоев гуминовой кислоты на поверхности почв и составляющих ее минералов, оказывающих модифицирующее действие на формирование дисперсных характеристик. В экспериментах по определению пористости и распределению пор по размерам использован универсальный метод ртутной порометрии высокого давления, позволяющий определять поровые характеристики минералов и почв во всем диапазоне размеров. Показано, что адсорбционная модификация поверхности каолиновой, монтмориллонитовой, палыгорскитовой глин, кварцевого песка, серой лесной почвы (Eutric Retisol (Loamic, Cutanic)), чернозема (Luvic Chernozem (Pachic) гуминовой кислотой незначительно влияет на общую пористость и суммарный удельный объем пор и сильнее на дифференциальные величины объема пор и распределение пор по размерам в широком интервале размеров (крипто-, ультрамикро-, мезо- и макропоры). При этом для почв отмечается меньшее воздействие адсорбированной ГК на характеристики их пор. Полученные результаты важны как для выяснения механизма формирования почвенного поглощающего комплекса, так и для направленного регулирования структурных и водно-физических характеристик почв, что является важнейшим фактором плодородия.

Ключевые слова: глинистый минерал, серая лесная почва (Eutric Retisol (Loamic, Cutanic)), чернозем (Luvic Chernozems (Pachic), адсорбция, объем пор

DOI: 10.31857/S0032180X22100094

ВВЕДЕНИЕ

Проблема органо-минеральных взаимодействий, в частности гуминовых кислот с почвами и почвенными минералами, является наиболее актуальной в почвоведении. Поэтому состояние поверхности почв и составляющих ее минералов при адсорбционном или химическом модифицировании органическими веществами оказывает большое влияние на образование агрономически ценной водоустойчивой и пористой структуры. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию роли органо-минеральных взаимодействий в структурообразовании и гумусообразовании в почвах [1, 7, 9, 10, 12, 14, 17, 20], механизмы, связанные с влиянием адсорбции органических веществ на процессы агрегативной устойчивости почв и формирование их пористой структуры, изучены недостаточно. В работе Орлова и Чукова [12] отмечены методические аспекты изучения структуры и функций

гуминовых веществ естественных и антропогенно-нарушенных почв с помощью современных прямых неразрушающих методов (электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерно-магнитного резонанса и др.), которые позволяют получить ряд принципиально новых результатов как в изучении гуминовых веществ почв, так и решать некоторые экологические проблемы. Например, такие исследования проведены в работе [6] в модельном эксперименте с помощью неразрушающего метода ЭПР-спектроскопии. При изучении химической активности гумуса почв разного типа установлено влияние токсичного компонента ракетного топлива – несимметричного диметилгидразина (НДМГ) – на парамагнитную активность гумуса почв Убсу-Нурской котловины. На основании полученных результатов проведен математический анализ указанного влияния и смоделирована функциональная зависимость интенсивности спектра ЭПР от концентрации компонента ракетного топлива. Получен-

ные данные показали, что построенная регрессионная модель зависимости интенсивности спектра ЭПР от дозы НДМГ в изученном интервале концентраций лучше согласуется с экспериментом, чем стандартная полиномиальная модель. Полученные результаты проверены на серой лесной почве – объекте, не относящегося к Убсу-Нурским образцам. Они подтвердили эффективность разработанной модели. Вычисления показали, что отклонение модельной интенсивности от экспериментальной, измеряемой средней дисперсией, почти в 6 раз меньше отклонения при стандартной полиномиальной регрессии. Это имеет практическое значение для использования разработанной модели для других почв России при загрязнении их НДМГ или его аналогами.

В отличие от исследований органо-минеральных взаимодействий изучение структуры глинистых и органо-глинистых комплексов, в частности их пористых характеристик, ранее было затруднено из-за отсутствия универсального метода определения поровых характеристик во всем диапазоне их размеров. Так, микро- и мезопоры определяли, главным образом, сорбционными методами, а макропоры – методом ртутной порометрии низкого давления. В настоящее время для изучения пористой структуры почв и минералов разработаны новые физико-химические методы, которые применяются к конкретным экспериментам и только для определенного диапазона размера пор. В работе Артемьевой и Кирилловой [1] для исследования роли органо-минеральных взаимодействий в гумусообразовании и структурообразовании на примере основных типов почв Русской равнины использован модифицированный вариант гранулоденсиметрического метода фракционирования. Он позволил выделить функционально значимые компоненты органического вещества почвы разной локализации в почвенной матрице и использовать их для оценки микростроения почвы. В последнее время для изучения физико-химических характеристик органо-глинистых комплексов дерново-подзолистых почв лесных участков Центрально-лесного заповедника использовали методы динамического светорассеяния (DLS) и светорассеяния с анализом фаз (PALS) [2]. Установлено влияние большого возраста залежей сельскохозяйственных почв на величину среднего диаметра органо-глинистых комплексов по сравнению с таковой в почве с наименьшим сроком вывода из сельскохозяйственного оборота. С помощью статистической модели множественной линейной регрессии показано, что лучшая модель, где все параметры были значимыми ($r = 0.83$), включала содержание илстых частиц и величину концентрации в них углерода.

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию распределения частиц по размерам

в пористой структуре минерала или почвы с использованием дифференциальных методов. Приобретают широкое распространение такие методы, как томографический, дифракционный, контактного угла смачивания, реологический и др. [4, 15, 18, 19, 21, 25]. Полученные с помощью современного оборудования результаты исследований соответствующих параметров почвы сравниваются с данными классических методов. Однако новые инструменты и методы требуют разработки математических и статистических подходов, позволяющих моделировать структуру порового пространства и процессы массопереноса в пористых средах. Так, в современном почвоведении широко используются эмпирические модели для расчета характеристики водоудерживания почвы по свойствам твердой фазы почвы. Использование таких моделей привело к накоплению обширной информации об основных физических свойствах почв в различных странах мира [13, 23–27, 30, 31]. Примером является пересмотр в работе [27] понятия “органоминеральный комплекс”. В связи с этим, авторами первичные органо-минеральные комплексы рассматриваются как органическое вещество (ОВ), связанное с первичными минеральными частицами, выделяемые после полного диспергирования почвы. Количественно было определено, какая часть органического вещества во фракциях с размером частиц < 2 мкм была свободной по сравнению с связанной с минералами, и описана природа ассоциации. По их мнению, это связанное органическое вещество более устойчиво к биоразложению, чем свободные органические частицы. Авторы проверили это, используя хронологию культивирования на илстых почвах умеренного пояса и количественно определив свободное и связанное с глиной органическое вещество, используя фракционирование по плотности в сочетании с элементным анализом, а также просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) с анализом изображений. Оба метода показали, что свободное органическое вещество составляет незначительную долю и что оно более истощено при культивировании (возделывании), чем органическое вещество, связанное с глиной. Использование современных методов исследования с математической обработкой полученных данных расширило возможности исследования дифференциальной пористости почвы. Например, в работах [13, 18] дана оценка дескриптивной (описательной) способности двух интегральных биотических индексов, полученных на основе лабораторных экспериментальных данных о действиях гуминовых препаратов на микробиоту. Шейн с соавт. [22] изучали распределение пор по размерам в суглинистой дерново-подзолистой почве на покровном лёссовидном суглинке. В этих экспериментах проведено сравнение микротомографического и

Таблица 1. Основные физические и химические характеристики исследуемых минералов

Минерал	Размер частиц, мкм	ЕКО, смоль(экв)/кг	Теплота смачивания, кал/г	Удельная поверхность, м ² /г	ζ-потенциал, мВ
Монтмориллонит (Пыжевское месторождение)	<0.05	100.0	35.5	41.6* 428.0**	-40.3
Плыгорскит (Калино-дашковский)	<1–10	50–70	21.1	122* 392**	–
Каолинит (Глуховецкое месторождение)	1.0–1.5	1.0	1.3	11.2* 11.5**	-17.5
Кварцевый песок (Вольское месторождение)	1.18–2.0	0.8	–	8.7* 5.2**	-5.5

*По азоту, **по воде.

капилляриметрического методов определения. Анализ томографических 3D моделей горизонтов дерново-подзолистой почвы показал превышение объемов порового пространства, определенного из основной гидрофизической характеристики, по сравнению с томографическими.

Недостаток, обусловленный отсутствием универсального метода, позволяющего хорошо определять поровые характеристики минералов во всем диапазоне их размеров, восполнен разработкой современных ртутных порометров высокого давления типа AutoPoreIV 9500 (Micromeritics), которые позволяют изучать поры разного размера вплоть до мезо и микро. Вследствие этого расширяются возможности исследования пористости и дифференциального распределения пор по размерам. В таких порометрах измерение осуществляется путем вдавливания ртути в поры образца в широком интервале давлений [28]. М. Хайносом установлено, что указанный порометр позволяет измерять пористость в широком интервале размеров пор и определять дифференциальное распределение размеров пор с учетом цилиндрической модели пор от нано- до макропор. Нами с помощью описанного ртутного порометра [7] изучена пористость и распределение пор по размерам на примере глинистых минералов и почв, адсорбционно-модифицированных алифатическими полиэлектролитами с карбоксильными (полиакриловая кислота) и амидными (полиакриламид) группами. Эти исследования показали роль природы минералов, не содержащих органического вещества, а также вида почв, содержащих различное количество органического вещества, на результат адсорбционного модифицирования их поверхности добавками гуминовой кислоты, приводящего к формированию различной пористой структуры [7, 29]. Следовательно, изучение образования и свойств пористой структуры минералов и почв при адсорбционном модифицировании их поверхности органическими веществами

актуальны в почвоведении и в науке по физико-химии поверхности.

Цель работы – изучение влияния адсорбции гуминовой кислоты почвами и почвенными минералами на пористость, суммарный и дифференциальный объемы пор, а также распределение пор по размерам.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали породы, содержащие глинистые минералы с различным типом структуры кристаллической решетки, из следующих месторождений: бентонит (Na-форма) из Пыжевского, каолиновую глину из Глуховецкого, глину Калино-Дашковского (Серпуховский-Московский ярусы карбона), кварцевый песок из Вольского месторождения. Глина Калино-Дашковского месторождения представлена палыгорскитом 75–80%, монтмориллонитом – 10–12%, каолинитом – 5–6%, гидрослюдой 5–6%, кварцем 1–2%, карбонатами ~2%, гидроксидами железа и сульфидами 2–3%. Содержание SiO₂ в кварцевом песке Вольского месторождения составляет 95–97%, размер частиц – 1.18–2.0 мм – среднезернистый; индекс полидисперсности – 0.631; pH – 6.08. Состав обменных катионов образцов бентонита, каолиновой и палыгорскитовой глин и другие физико-химические характеристики приведены в табл. 1 и в работах [7, 16].

Объектами исследования также были почвы: серая лесная (Eutric Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric)) с опытной полевой станции ИФХиБПП РАН, г. Пушкино Московской области, и чернозем выщелоченный (Luvic Chernozem (Loamic, Pachic)) Тульской области. Как известно почва – это сложная динамическая система. Она состоит из минеральных и органических веществ – это органо-минеральный комплекс. Подготовку проб почв к исследованию экспериментов по адсорбции ГК из растворов проводили по методике,

Таблица 2. Основные физические и химические характеристики исследуемых почв

Почва	Гумус, %	ЕКО, смоль(экв)/кг	pH H ₂ O	Ил, %	Удельная поверхность, м ² /г	ζ-потенциал, мВ
Серая лесная, гор. А _{пах} , 0–20 см (Московская обл.)	2.30	17.80	6.45	14.3	8.86* 11.5**	–22.6
Чернозем выщелоченный, гор. А _{пах} , 0–12 см (Тульская обл.)	4.83	29.93	6.10	22.8	9.54* 69.62**	–14.0

* По азоту, ** по воде.

описанной в работах [11, 19]. Она заключалась в следующем: образец почвы массой 100 г размещали на листе чистой бумаги, удаляли из почвы корни, включения и новообразования. Крупные комки почвы разламывали или раздробляли в фарфоровой ступке пестиком с каучуковым или резиновым наконечником до небольших комков диаметром 5–7 мм. Цель измельчения – получение более однородного образца. После измельчения лабораторной пробы ее сокращали методом квартования. Оставшуюся часть почвы порциями растирали также в фарфоровой ступке пестиком с каучуковым или резиновым наконечником. Измельченные образцы просеивали через сито с отверстиями диаметром 0.25 мм. Измельченные образцы минералов также просеивали через сито с отверстиями диаметром 0.25 мм. Представленные почвы значительно различались по содержанию органического углерода и физико-химическим характеристикам (табл. 2), а также по гранулометрическому составу [29]. Гранулометрический состав серой лесной почвы определяли пирофосфатным методом, а для чернозема применяли данные по Качинскому. Для характеристики гранулометрического состава почв использовали пахотные горизонты серой лесной почвы 0–20 см и чернозема 0–12 см. Установлено, что серая лесная почва и чернозем выщелоченный имеют легкосуглинистый гранулометрический состав. В этих почвах содержится большое количество песчаных фракций 1–0.05 мм (1000–50 мкм) до 1–2 мм (1000–2000 мкм) в среднем около 21–33.3%. Гуминовая кислота (ГК) – особо чистый препарат фирмы Aldrich-Chemie D 7924 Stein heim Hummussaeure Natriumsalt в натриевой форме, выделенный из торфа. Элементный состав ГК, (%: вода – 11.96 (расчет на сухое вещество); – COOH – 4.8, C – 41.9, H – 4.1, O – 50.4, N – 0.55, S – 1.84, М.м. ~ 829–830.

Известно, что ГК в отличие от линейных алифатических полиэлектролитов имеет более сложное строение. По данным Орлова и Чукова [10–12, 17], молекула ГК состоит из ядерной и гидро-

лизуемой частей. ИК-спектры периферической части молекулы ГК, по данным вышеупомянутых авторов, показали, что она содержит разнообразные функциональные группы, отличающие ее от соединений других классов.

Адсорбцию ГК и pH исследуемыми объектами изучали из разбавленных водных растворов в интервале концентраций от 1×10^{-3} до 0.1%. Концентрацию ГК в растворе определяли колориметрическим методом. К навескам адсорбентов при концентрации твердой фазы 0.2, 1.0, 2.0% приливали растворы ГК различной концентрации. Суспензию взбалтывали в течение одного часа, затем твердую и жидкую части суспензий разделяли центрифугированием. Центрифугат отбирали декантацией и определяли концентрацию ГК в растворе по калибровочным кривым. Адсорбцию ГК рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \Gamma (\text{мг/г}) &= (c_0 - c_t)V \times 10/m \text{ или} \\ \Gamma_1 (\text{мг/м}^2) &= (c_0 - c_t)V \times 10/mS, \end{aligned} \quad (1)$$

где Γ и Γ_1 величины адсорбции (мг/г и мг/м²), соответственно; c_0 – начальная концентрация и c_t – концентрация ГК в растворе к моменту времени t (г/100 мл или %); m – навеска адсорбента (г); V – объем растворителя (мл), S – удельная поверхность (м²/г). При статистической обработке полученных результатов по адсорбции ГК использовали Excel для расчета среднего значения величин адсорбции и стандартного отклонения, которые использовали для построения графиков в программе Sigma Plot–2011.

Удельную поверхность измеряли по сорбции паров воды в вакуумно-сорбционной установке Мак-Бэна, а также по физической сорбции азота. По сорбции паров воды рассчитывали емкость монослоя и величину удельной поверхности адсорбента, используя уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ [3]. ζ-потенциал, размер частиц и индекс полидисперсности определяли анализатором гранулометрического состава Zetasizer Nano ZS Malver (Англия). ζ-Потенциал

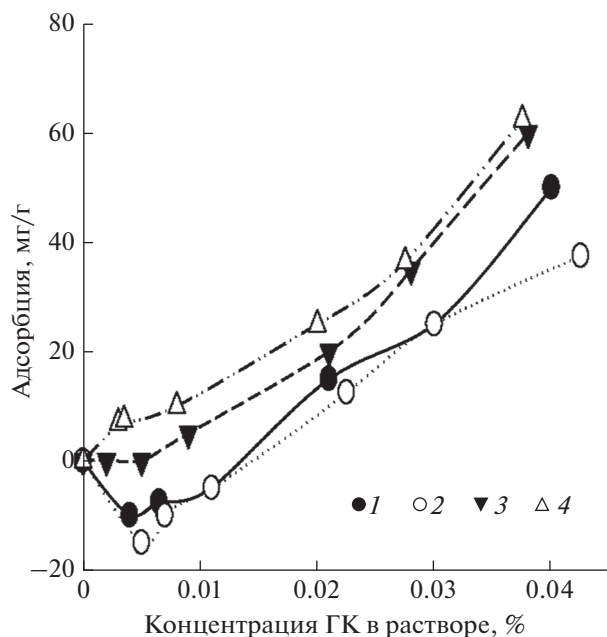


Рис. 1. Изотермы адсорбции ГК: 1 – кварцевым песком, 2 – каолинитом, 3 – палыгорскитом, 4 – монтмориллонитом (0.2%-ные суспензии).

рассчитывали по уравнению Генри [32]. Статистическую обработку результатов анализатора проводили автоматически пакетом Statistica, встроенным в прибор.

Величину рН измеряли на лабораторном рН-метре Hanna рН 211 (Германия). Ртутно-порометрические исследования проводили на порометре AutoPoreIV 9500 (Micromeritics), используя цилиндрическую модель пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция ГК почвенными минералами и почвами. При малых концентрациях ГК до 0.025% и в начальные сроки взаимодействия выявлена отрицательная адсорбция, которая наиболее проявляется на каолините в длительный период времени (рис. 1, 2). При больших концентрациях от 0.035–0.050% адсорбция даже в начальные сроки была положительная для всех минералов, причем максимальное увеличение адсорбции в этом случае проявлялось быстро. Со временем адсорбция для каолинита также становилась положительной и достигала максимальных значений. По количеству адсорбированной ГК (мг/г) минералы располагались в следующий ряд: монтмориллонит > палыгорскит > чернозем > серая лесная почва > каолинит > кварцевый песок. При пересчете на площадь поверхности (абсолютная адсорбция, мг/м²) ряд изменился: каолинит > палыгорскит > монтмориллонит > чернозем > серая лесная почва > кварцевый песок. Как видно, для каолинита ха-

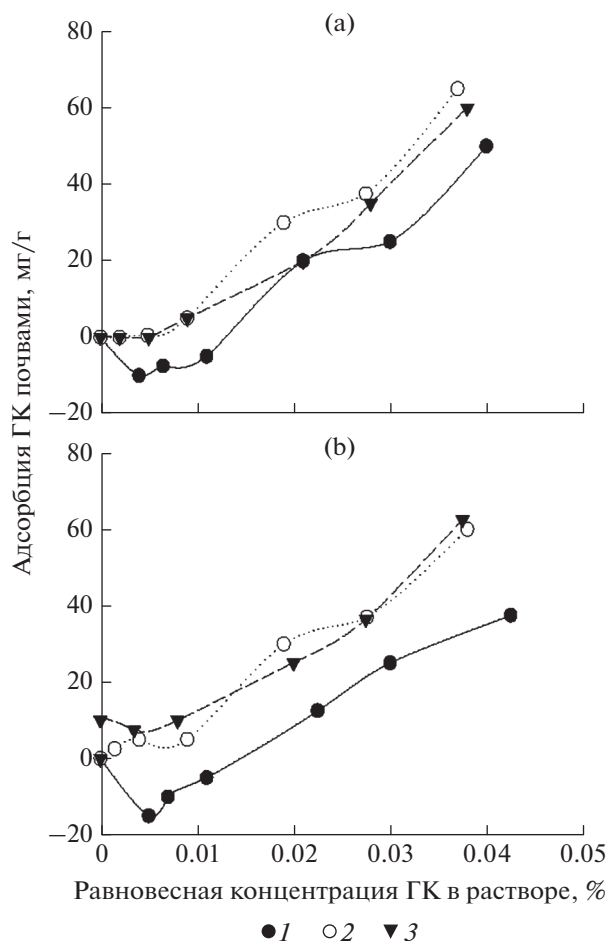


Рис. 2. Зависимость адсорбции от концентрации ГК: серой лесной почвой (а) и черноземом (б) в разные сроки выдерживания суспензии, ч: 1 – 48, 2 – 120, 3 – 168.

рактерны наибольшие значения адсорбции по сравнению с другими минералами, что обусловлено наличием положительных зарядов на его поверхности. По нашему мнению, это связано с наличием у каолинита краевых дефектов, нейтрализации отрицательного заряда на поверхности за счет карбоксильных групп ГК и появления положительного заряда, особенно в дефектных зонах.

Отрицательная адсорбция ГК кварцевым песком, палыгорскитом и монтмориллонитом менее выражена по сравнению с каолинитом. В меньшей степени отрицательная адсорбция выявлена для почв только в начальные сроки взаимодействия (рис. 2). На явление отрицательной адсорбции макромолекул на гидрофильных адсорбентах с полярными растворителями указано в литературе и ранее [7, 8, 29]. Однако объяснение этого явления носит дискуссионный характер. Поскольку в нашем случае адсорбция крупных органических молекул ГК изучалась из сильно разбавленных водных растворов, это позволяет предположить

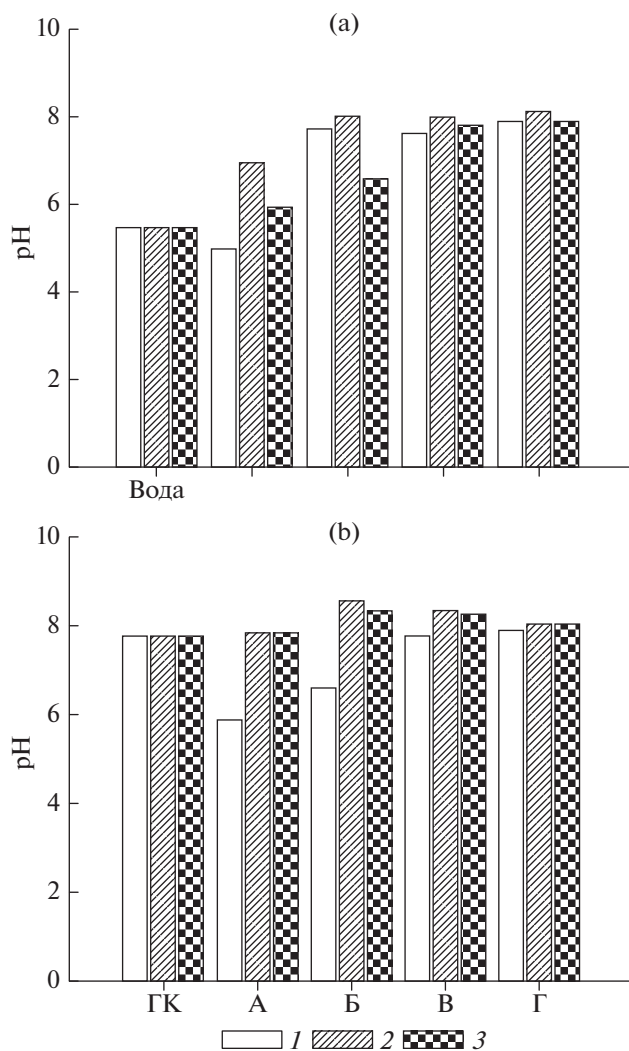


Рис. 3. Изменения pH в растворах минералов с водой (а) и ГК (б) (0.2%-ные суспензии) в зависимости от времени взаимодействия, ч: 1 – 3, 2 – 12, 3 – 72.

возможность конкурирующего влияния растворителя, то есть преимущественной адсорбции воды на поверхности дисперсной фазы адсорбента в начальные сроки взаимодействия. Также вероятным объяснением отрицательной адсорбции ГК на частицах почвы с термодинамической точки зрения является содержание и влияние нативного органического углерода в изученных почвах. Поэтому добавление малых концентраций ГК в почвенную суспензию способствует выравниванию концентраций органического вещества, и равновесие адсорбции сдвигается влево по принципу Ле-Шателье. В соответствии с принципом Ле-Шателье, если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия, например концентрацию органического вещества, то в системе усиливаются процессы, направленные в

сторону противодействия изменениям, то есть процессу десорбции органического вещества. Однако для минералов, у которых отсутствует органическое вещество, Пинским [7] предложено другое объяснение этого явления, а именно с точки зрения отрицательно–положительной адсорбции.

Восходящий вид кривых адсорбции (условно “изотерм адсорбции”), не достигающих насыщения даже с повышением концентрации ГК, свидетельствует о полислойной адсорбции. Такие изотермы по классификации Джайлса [5] относятся к S-типу. На примере этих же почв в работе [29] установлено, что величины адсорбции ГК зависят не только от концентрации раствора, но и от концентрации твердой фазы: они примерно на порядок больше для разбавленной 0.2%-ной суспензии по сравнению с 1 и 2%-ной.

Зависимость характера адсорбции минералами и почвами с ГК от различных факторов подтверждаются и изменением pH растворов. Так, для самого ГК pH возрастает с повышением его концентрации от 5 до 7.5 (рис. 3, 4). Для минералов pH водных суспензий повышается от 5.5 (дистиллированная вода), 7.0 (кварцевый песок), 8.0–8.2 (каолинит, палыгорскит, монтмориллонит). Как видно, в присутствии ГК pH растворов минералов также увеличивается по сравнению с самим раствором ГК. Возрастание адсорбции в зависимости от pH системы с повышением ионной силы раствора, по-видимому, обусловлено тем, что при низких pH высокая концентрация протонов нейтрализует отрицательный заряд поверхности этих материалов, что позволяет гуминовым кислотам и каолиниту приближаться друг к другу более близко и, следовательно, увеличивать силы Ван-дер-Ваальса между веществами. Авторы считают [29–31], что связывание макромолекул, в частности ГК каолинитом, в основном, происходит за счет неспецифической адсорбции, но возможна также и специфическая адсорбция между положительно заряженными центрами каолинита и карбоксильными группами гуминовой кислоты, а также за счет гидрофобного связывания. Для почв изучение кислотно-основных свойств в равновесном растворе показало, что pH для серой лесной почвы и чернозема изменяется в зависимости от времени и концентрации ГК (рис. 4). Следовательно, в результате адсорбции ГК на поверхности почвенных минералов и почв, по-видимому, происходит образование поверхностных соединений, локализованных на определенных участках поверхности, преимущественно имеющих положительный заряд. Образование этих соединений по механизмам катионного или анионного обмена изменяет свойства поверхности и сопровождается изменением pH раствора за счет связывания протонов, и является pH-зависимым.

Влияние адсорбции ГК на пористость глинистых минералов и почв. При исследовании пористости глинистых минералов и почв методом ртутной порометрии выявлено, что адсорбция ГК на их поверхности по-разному влияет на пористость, средние радиусы, суммарную площадь поверхности и объем порового пространства как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения их размеров. В литературе известна классификация пористости почв для размеров пор по Брюеру [26], которую использовали в данной работе. Как видно из табл. 3, исследуемые образцы отличаются суммарным заполненным объемом массы ртути, вдавливаемом в поры, что отражается на суммарной площади поверхности пор, среднем радиусе пор, медианном радиусе пор (по объему и по площади поверхности) исходных и модифицированных гуминовой кислотой образцов.

Например, для кварцевого песка суммарная площадь стенок пор $\text{м}^2/\text{г}$ увеличивается, медианный радиус пор по объему и по площади, а также средний радиус пор для модифицированных ГК образцов уменьшаются по сравнению с исходными. В то же время для каолинита суммарная площадь стенок пор тоже увеличивается, а средний радиус пор и медианный радиус пор по объему образцов с ГК уменьшаются, а по площади увеличивается. Для монтмориллонита суммарная площадь пор увеличивается, а радиус пор по объему уменьшается от 5.065 до 3.528 $\mu\text{м}$. Средний радиус пор агрегатов изменяется незначительно от 0.029 до 0.024 $\mu\text{м}$, а по площади не меняется и составляет 0.004 $\mu\text{м}$. У палыгорскита суммарная площадь стенок пор, радиус пор по объему и по площади, а также средний радиус пор с ГК мало меняются (0.036–0.035 $\mu\text{м}$). Для чернозема суммарная площадь стенок пор с ГК уменьшается от 5.508 до 4.467 $\text{м}^2/\text{г}$, но увеличивается радиус пор по объему, по площади и средний радиус пор. Для серой лесной почвы суммарная площадь стенок пор с ГК меняется незначительно от 3.129 до 3.158 $\text{м}^2/\text{г}$. При этом увеличиваются радиусы пор с ГК по объему, немного увеличивается средний радиус пор в пределах от 0.266 до 0.291 $\mu\text{м}$ и мало меняется радиус пор по площади.

Из табл. 3 видно, что удельная плотность и плотность скелета при давлении 0.0036 МПа мало меняются. Однако при этом величина пористости и суммарный объем пор изменяются как от вида минерала и почвы, так и от добавки ГК. Например, для кварцевого песка с ГК пористость увеличивается незначительно, для каолинита, монтмориллонита и палыгорскита с ГК она уменьшается, а с почвами, наоборот, увеличивается.

При изучении дифференциального распределения пор по размерам сначала экспериментально были получены обобщенные интегральные кривые, которые начинаются с нулевого объема пор

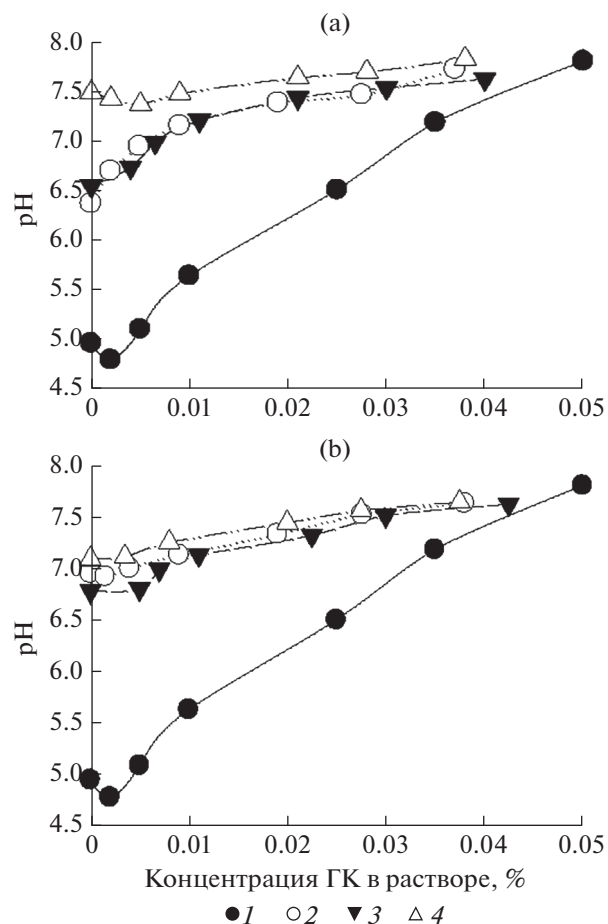


Рис. 4. Изменения pH в растворах серой лесной почвы (а) и чернозема (б) с ГК в зависимости от времени взаимодействия: 3 ч (2), 12 ч (3), 72 ч (4); 1 – pH исходных растворов ГК.

и возрастают по мере вхождения ртути во все более мелкие поры. Из них путем проведения графического дифференцирования интегральной кривой получены дифференциальные кривые распределения пор по размерам. При этом выявлено существенное изменение дифференциального объема пор и различное перераспределение пор по размерам. Для всех изученных образцов почв и пород установлено сосредоточение величин дифференциальных размеров пор в определенных интервалах: моно-, би- и полимодальное их распределение. На полимодальных кривых имеются пики – моды – с экстремальным значением дифференциальных величин.

Примеры:

Кварцевый песок. У исходного кварцевого песка установлено положение одного максимума дифференциального объема пор 1.10–1.06 ($\text{см}^3/\text{г}$) только в правой части распределения с радиусом пор 46.77 $\mu\text{м}$, то есть выявлено мономодальное распределение. Следовательно, эта порода имеет

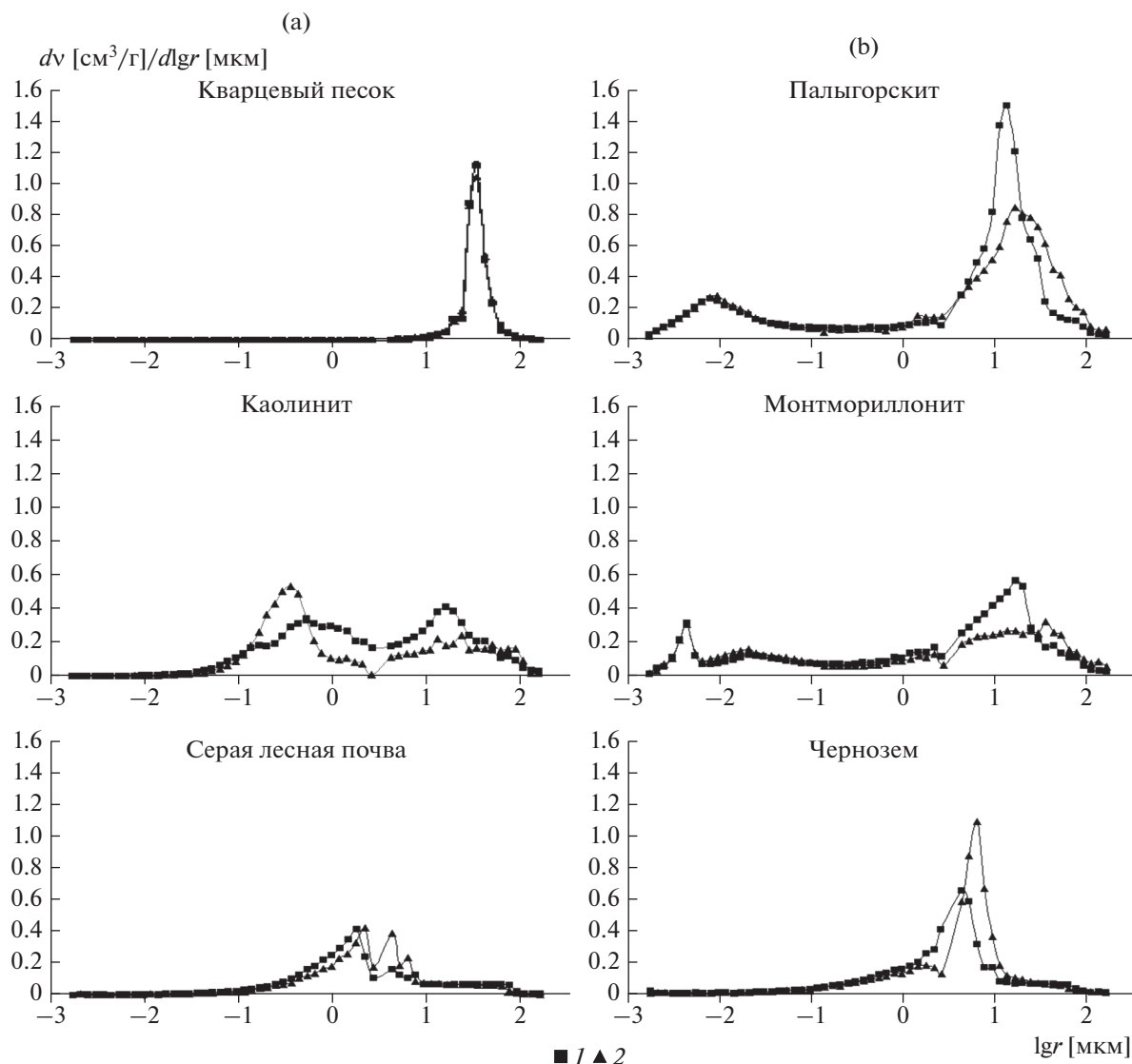


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам, полученные методом ртутной порометрии, для почвенных минералов и почв исходных и с адсорбированной гуминовой кислотой: 1 – исходные минералы и почвы, 2 – те же адсорбенты с адсорбированной ГК.

один размер радиуса пор, определяемый по Брюеру как мезопоры. Как видно, органическое вещество (ГК) не влияет на структуру кварцевого песка.

Каолинистая глина. У исходной каолинистой глины установлено положение максимума дифференциального объема пор как в левой (отрицательные значения логарифма радиуса пор), так и в правой (положительные значения логарифма радиуса пор) части распределения. Отмечается две моды: в левой части $0.33 \text{ см}^3/\text{г}$ и в правой части $0.40 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует размерам пор 0.05 и 46.77 мкм , то есть бимодальному распределению объема пор (крипто- и мезопоры, соответственно). У каолинистой глины с ГК кри-

вая распределения дифференциального объема пор усложняется, отмечается распределение объема пор с тремя модами: в левой части распределения $0.54 \text{ см}^3/\text{г}$ и в правой части распределения 0.10 и $0.20 \text{ см}^3/\text{г}$, соответствующие размеру пор 0.02 , 2.14 и 46.77 мкм , что определяется как крипто-, ультрамикро- и мезопоры, соответственно. Следовательно, после адсорбции ГК уменьшается объем мезопор и появляются ультрамикropоры.

Монтмориллонитовая глина. У исходной монтмориллонитовой глины установлены максимумы дифференциального объема пор как в левой, так и в правой части распределения. Отмечается две моды: 0.33 и $0.60 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует разме-

Таблица 3. Влияние гуминовой кислоты на пористые характеристики почвенных минералов и почв, измеренных методом ртутной порометрии

Образец	Суммарный объем пор, заполненных массой ртути, см ³ /г	Суммарная площадь поверхности пор, м ² /г	Медианный радиус пор, мкм		Средний радиус пор грегатов, мкм	Плотность, г/см ³		Пористость, %	Удельный объем пор, см ³ /г
			расчет по объему	расчет поверхности		образца в условиях вдавливания ртути при 0.0036 МПа	твердых частиц		
Кварцевый песок	0.288	0.021	34.380	31.630	27.928	1.465	2.533	42.16	0.30
Кварцевый песок–ГК	0.289	0.024	34.180	28.009	24.098	1.465	2.539	42.29	0.30
Каолинит	0.744	3.236	2.647	0.113	0.460	0.858	2.375	63.85	0.75
Каолинит–ГК	0.618	3.549	0.676	0.159	0.348	0.954	2.325	58.96	0.60
Монтмориллонит	0.788	53.536	5.065	0.004	0.029	0.800	2.160	62.97	0.80
Монтмориллонит–ГК	0.707	57.772	3.528	0.004	0.024	0.850	2.130	60.09	0.70
Пальгорскит	1.208	67.053	9.802	0.005	0.036	0.594	2.096	71.68	1.22
Пальгорскит–ГК	1.164	67.074	9.816	0.005	0.035	0.601	1.995	69.89	0.80
Чернозем	0.499	5.508	3.48	0.003	0.181	1.049	2.199	52.31	0.50
Чернозем–ГК	0.590	4.467	5.204	0.005	0.264	0.949	2.154	55.94	0.60
Серая лесная почва	0.403	3.029	1.739	0.010	0.266	1.099	1.973	44.29	0.40
Серая лесная почва–ГК	0.460	3.158	2.793	0.007	0.291	1.063	2.079	48.90	0.45

рам пор 0.19 и 67.61 мкм (крипто- и мезопоры, соответственно).

У монтмориллонитовой глины с адсорбированной ГК также установлены два максимума дифференциального объема пор. При этом выявлено уменьшение величины обоих максимумов 0.18 и 0.34 см³/г. Они соответствуют размерам пор 0.10 и 67.61 мкм, то есть бимодальному распределению объема пор (ультрамикро- и мезопоры, соответственно).

Пальгорскитовая глина. Для пальгорскитовой глины установлено два максимума дифференциального объема пор: 0.30 и 1.50 см³/г – бимодальное распределение с размерами пор 0.01 и 169.82 мкм (крипто- и макропоры. Для пальгорскита определено наибольшее значение дифференциального объема макропор. После адсорбции ГК пальгорскитовой глиной отмечается уменьшение дифференциального объема макропор до 0.87 см³/г, хотя таковой криптопор не меняется по сравнению с исходным образцом. Не меняется также и размер криптопор исходного и модифицированного образца. В результате адсорбция ГК на пальгорскитовой глине приводит к уменьшению макропор до среднего размера 147.9 мкм.

Почвы. Для исходного образца серой лесной почвы установлено 2 максимума дифференциального объема пор (0.46 и 0.19 см³/г) с модами радиусов пор >1 мкм 0.06 и 4.68 мкм (криптопоры и ультрамикропоры соответственно). Для этого образца с ГК выявлено 3 небольших узких пика дифференциального объема пор также в правой части распределения (0.44, 0.40 и 0.25 см³/г) –

тримодальное распределение. При этом размеры пор составляют 0.07, 3.16 и 4.60 мкм, соответственно – это криптопоры и 2 вида ультрамикропор. Следовательно, размеры пор при модификации указанной почвы ГК мало меняются, вместо одного появляются два размера ультрамикропор. В целом результат свидетельствует об ультрапористой структуре серой лесной почвы и невозможности крупных молекул ГК проникнуть в микропоры и изменить структуру этой почвы.

Чернозем. У исходного чернозема установлен один максимум дифференциального объема пор только в правой части распределения дифференциального объема пор (мономодальное распределение) и довольно высокое его значение 0.70 см³/г с соответствующим радиусом пор 14.79 мкм. После адсорбции ГК у этого образца отмечается два максимума дифференциального объема пор в правой части распределения 1.08 и 0.20 см³/г (бимодальное распределение) с соответствующим размером пор 18.62 и 3.72 мкм.

Таким образом установлено, что модифицирование поверхности минералов органическими веществами на примере ГК в меньшей степени влияет на общую пористость и суммарный объем пор, но сильнее – на дифференциальные величины объема пор и распределение пор по размерам (крипто-, ультрамикро-, мезо- и макропоры). При этом большее значение имеет исходный минералогический состав образцов и структура минерала. Например, для кварцевого песка с жесткой структурой это влияние незначительно, а для пальгорскита с ленточной структурой, имеющего наибольшее значение дифференциального объе-

Таблица 4. Распределение дифференциальных объемов пор агрегатов (dv [см³/г] от размера радиуса пор r , [мкм]) почвенных минералов и почв с адсорбированной гуминовой кислотой

Образец	Удельный объем пор, см ³ /г	Радиус пор (мода)	Дифференциальный объем пор (мода)	Радиус пор (мода)	Дифференциальный объем пор (мода)
		мода соответствует положению максимума левой части распределения*)		мода соответствует положению максимума правой части распределения	
Кварцевый песок	0.30	—	—	46.77	1.10
Кварцевый песок—ГК	0.30	—	—	46.77	1.06
Каолинит	0.75	0.05	0.33	46.77	0.40
Каолинит—ГК	0.60	0.02	0.53	2.14	0.10
				46.77	0.20
Монтмориллонит	0.80	0.19	0.33	67.61	0.60
Монтморил-лонит—ГК	0.70	0.10	0.18	67.61	0.34
Пальгорскит	1.22	0.01	0.30	169.82	1.50
Пальгорскит—ГК	0.80	0.01	0.30	147.90	0.87
Серая лесная почва	0.40	0.06	0.46	4.68	0.19
Серая лесная почва—ГК	0.45	0.07	0.44	3.16	0.40
				4.68	0.25
Чернозем	0.50	—	—	14.79	0.70
				18.62	1.08
Чернозем—ГК	0.60	—	—	3.72	0.20

* Мода — положение максимума кривой распределения, или наиболее часто встречающейся в популяции частиц размер.

ма пор в положительной части кривой распределения и наличием макропор, адсорбция ГК приводит к значительному уменьшению объема пор. Для монтмориллонита и каолинита адсорбция ГК, в основном, оказывает влияние на величины дифференциального объема пор, но размер пор мало меняется (крипто-, ультрамикропоры). Такое же влияние оказывает ГК на почвы — величины их дифференциального суммарного объема пор и размер радиуса пор. При использовании модифицирующей органической добавки ГК, по-видимому, немалую роль играют свойства добавки, сочетающей в структуре ароматическое ядро и периферическую часть молекулы с различными функциональными группами [7–9, 14]. Такие специфические свойства ГК определяют ее избирательное действие как к породам, не содержащим органического вещества, так и к почвам, содержащим гумус. Возможно, играют роль и стерические препятствия при адсорбции больших молекул ГК на поверхности минералов и почв различной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В экспериментах по определению пористости и распределению пор по размерам методом ртутной порометрии показано, что адсорбционная модификация поверхности каолиновой, монтмориллонитовой, пальгорскитовой глины, квар-

цевого песка, серой лесной почвы (Eutric Retisol (Loamic, Cutanic) и чернозема (Luvic Chernozem (Pachic) гуминовой кислотой незначительно влияет на общую пористость и суммарный удельный объем пор, но сильнее на дифференциальные величины объема пор и распределение пор по размерам (крипто-, ультрамикро-, мезо- и макропоры). При этом для почв отмечается меньшее воздействие ГК на их пористые характеристики. Очевидно, поликомпонентность и полидисперсность почв, присутствие органического вещества, формирующего прочную структуру высокодисперсных фракций, играют большую роль в формировании порового пространства почв. Следствием адсорбционного влияния ГК на структурно-сорбционные свойства пород и почвенных объектов является возможность прогнозирования их водно-физических свойств, что важно при направленном управлении плодородием, что будет способствовать улучшению экологического состояния окружающей среды. Полученные результаты важны также в области органо-минеральных взаимодействий и расширяют теоретические представления о начальных стадиях почвообразования, а также определяют роль образующихся поверхностных соединений в биогеохимических функциях почвы: аккумулятивной, структурообразующей и экологической.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны М. Хайносу (Институт агрофизики Польской Академии наук (Люблин)) за проведенные ртутно-порометрические измерения почв и почвенных минералов на порометре AutoPoreIV 9500 (Micromeritics).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А18-118013190172-4 “Биогеохимические процессы формирования и трансформации минерального и органического вещества почв как индикаторы эволюции наземных экосистем”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемяева З.С., Кириллова Н.П.* Пулы органического вещества почвы: состав, роль в процессах почвообразования, экологические функции // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. Вып. 90. С. 73–95. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-90-73-95>
2. *Артемяева З.С., Кириллова Н.П., Данченко Н.Н., Козут Б.М., Таллер Е.Б.* Физико-химические характеристики органо-глинистых комплексов хроноряда дерново-подзолистых почв методами динамического светорассеяния и светорассеяния с анализом фаз // Почвоведение. 2020. № 4. С. 421–429. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20040036>
3. *Брунауэр С.А.* Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 503 с.
4. *Герке К.М., Скворцова Е.Б., Корост Д.В.* Томографический метод исследования порового пространства почв: состояние проблемы и изучение некоторых почв России // Почвоведение. 2012. № 7. С. 781–791.
5. *Джайлс Ч., Пиграм Б., Клюни Дж. и др.* Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 488 с.
6. *Курочкина Г.Н., Гайдалович В.Г.* Влияние загрязнения несимметричным диметилгидразином на почвы Убсу-Нурской котловины // Агрохимия. 2010. № 5. С. 59–71.
7. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л., Федотов Г.Н., Хайнос М., Соколовска С., Цесла И.* Изменение структурной организации осадков глинистых минералов и почв под воздействием полиэлектролитов // Почвоведение. 2013. № 8. С. 993–1004. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13080054>
8. *Липатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
9. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 263 с.
10. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 375 с.
11. *Орлов Д.С., Горшкова Е.И., Салпагарова И.А.* Практикум и семинары по химии почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 42 с.
12. *Орлов Д.С., Чуков С.Н.* Вторая Всероссийская конференция “Гуминовые вещества в биосфере” О методических аспектах изучения структуры и функций гуминовых веществ // Почвоведение. 2003. № 8. С. 1019–1022.
13. *Панина С., Шеин Е.* Математические модели влагопереноса в почве: значение экспериментального обеспечения и верхних граничных условий // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2014. № 3. С. 45–50.
14. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 248 с.
15. *Скворцова Е.Б.* Микроморфометрия порового пространства почвы и диагностика почвенной структуры // Почвоведение. 1994. № 11. С. 42–49.9.
16. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
17. *Чуков С.Н.* Структурно-функциональные параметры органического вещества почв. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 216 с.
18. *Шеин Е.В.* Гранулометрический состав почв: проблемы исследования, интерпретации результатов и классификаций // Почвоведение. 2009. № 3. С. 309–317.
19. *Шеин Е.В.* Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
20. *Шеин Е.В., Милановский Е.Ю.* Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // Почвоведение. 2003. № 1. С. 53–61.
21. *Шеин Е.В., Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д., Быкова Г.С., Юдина А.А., Честнова В.В., Фомин Д.С., Ключева В.В.* Современные приборные методы исследования гранулометрического состава, реологических характеристик и свойств поверхности твердой фазы почв // Вестник Оренбург. гос. ун-та 2015. № 6(181). С. 151–155.
22. *Шеин Е.В., Скворцова Е.Б., Дембовецкий А.В., Абрисимов К.Н., Ильин Л.И., Шнырев Н.А.* Распределение пор по размерам в суглинистых почвах: сравнение микротомографического и капилляриметрического методов определения // Почвоведение. 2016. № 3. С. 344–354. <https://doi.org/10.7868/S0032180X16030096>
23. *Якименко О.С., Терехова В.А., Пукальчик М.А., Горленко М.В., Попов А.И.* Сравнение двух интегральных биотических индексов при оценке эффектов гуминовых препаратов в модельном эксперименте // Почвоведение. 2019. № 7. С. 781–792. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19070153>
24. *Alekseev A., Alekseeva T., Kalinin P., Hajnos M.* Soils response to the land use and soil climatic gradients at ecosystem scale: Mineralogical and geochemical data // Soil Tillage Res. 2018. V. 180. P. 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.02.008>
25. *Artemyeva Z., Zigova A., Kirillova N., Štátný M., Holubík O., Podražský V.* Evaluation of aggregate stability of Haplic Stagnosols using dynamic light scat-tiring, phase

- 80 analysis light scattering and color coordinates // Archives Agronomy Soil Sci. 2017. V. 63. P. 1–14.
26. Brewer R. Fabric and mineral analysis of soils. N.Y.: Wiley and Sons., 1964. 470 p.
27. 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.
28. Hajnos M., Lipiec J., Świeboda R., Sokołowska Z., Witkowska-Walczak B. Complete characterization of pore size distribution of tilled and orchard soil using water retention curve, mercury porosimetry, nitrogen adsorption, and water desorption methods // Geoderma. 2006. V. 135. P. 307–314.
29. Kurochkina G.N. The Effect of Humic Acid Adsorption on the Coagulation Stability of Soil Suspensions // Eurasian Soil Science. 2020. V. 53(1). P. 62–72. <https://doi.org/10.1134/S106422932001010X>
30. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., Phillips J.L., Wietsma T.W. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances // Environmental Science and Technology. V. 28. 1994. P. 1291–1299.
31. Zbik M., Smart R.St.C. Nanomorphology of kaolinites: comparative SEM and AFM studies // Clays Clay Minerals. 1998. V. 46. № 2. P. 153–160.
32. Zetasizer Nano Series. (User Manual). Nano 317. № 1.1. Feb. 2004. P. 2–5.

Study of Porosity of Soils and Soil Minerals, Adsorption-Modified by Humic Acid, Mercury Porometry Method

G. N. Kurochkina*

*Institute of Physicochemical and Biological Problems Soil Science of the Russian Academy of Sciences,
Pushchino, 142290 Russia*

**e-mail: colloid41@rambler.ru*

In experiments to determine porosity and pore size distribution by mercury porometry, it was shown that adsorption modification of the surface of kaolinite, montmorillonite, palygorskite, quartz sand, gray forest soil (Eutric Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric), as well as black and earth (Luvic Chernozem (Loamic, Pachic)), humic acid (HA) has little effect on total porosity and total pore volume, but more strongly on diffusional pore volume values and pore size distribution (cripto-, ultramicro-, meso- and macropores). At the same time, for soils, greater stability of the structure was revealed when exposed to humic acid and a significantly more homogeneous distribution of the differential total pore volume. The effect of the adsorption effect of the HA on the structural-sorption properties of minerals and soil objects is the possibility of predicting their water-physical properties, which is important in directed fertility management.

Keywords: clay mineral, gray forest soil (Eutric Retisol (Loamic, Cutanic, Ochric)), chernozem (Luvic Chernozems (Pachic)), humic acid, adsorption, porosity, pore volume, mercury porometry