

УДК 631.4

ВЛИЯНИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ НА ИХ ТЕПЛОГИДРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АЛЛЕЛОТОКСИЧНОСТЬ

© 2022 г. Д. И. Потапов^а, А. П. Шваров^а, И. В. Горепекин^а,
О. А. Салимгареева^а, Г. Н. Федотов^{а, *}

^аФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 12.08.2021 г.

Принята к публикации 30.10.2021 г.

Уточнены представления о механизме процессов, происходящих при высушивании—увлажнении почв и при температурных обработках влажных почв, на основе изучения изменений их свойств. Исследования проводили на образцах дерново-подзолистой почвы. Изучено влияние высушивания образцов на их водоудерживающую способность в капиллярной и сорбционной областях основной гидрофизической характеристики почв, водопроницаемость, водоустойчивость почвенных агрегатов и аллелотоксичность. Рассмотрено воздействие термообработки влажных почв на их гидрофильно-гидрофобные свойства, аллелотоксичность, электропроводность водных вытяжек из почв и температуропроводность почв. Установлено, что в процессах высушивания—увлажнения почв и при их автоклавировании происходит гидрофобизация почвенных частиц и увеличивается количество аллелотоксинов, находящихся в доступной для растений форме. Для объяснения полученных данных использована существующая концепция перестройки при высушивании или нагреве почв гелевых структур, покрывающих и связывающих почвенные частицы. Используемая модель включала предположение о том, что первичные частицы гумусовых веществ, имеющие дифильную поверхность и образующие фрактальные кластеры, могут взаимодействовать друг с другом, находясь в ближних и дальних минимумах агрегации.

Ключевые слова: гелевые структуры, органическое вещество почв, основная гидрофизическая характеристика, фильтрация, температуропроводность почв, гидрофильно-гидрофобные свойства почв, водоустойчивость почвенных агрегатов

DOI: 10.31857/S0032180X2203011X

ВВЕДЕНИЕ

Подготовка почв к изучению, как правило, включает их высушивание до воздушно-сухого состояния. Однако многочисленными исследованиями было показано, что высушивание почвенных проб влияет на результаты определения pH, гидролитической кислотности, удельной поверхности, подвижных соединений азота, фосфора, калия и т. д. [9].

Изменения в свойствах, наблюдающиеся после высушивания или нагревания почвенных образцов, наглядно указывают на существенные перемены, происходящие в твердой фазе почв. Можно предположить, что это связано с изменениями в структуре органического вещества почв, однако понимание природы подобных изменений до настоящего времени отсутствует.

В последние десятилетия представления об органическом веществе почв, которые были приня-

ты ранее [7, 10, 25], заметно изменились [18, 20–22] и распространенной в настоящее время является модель почвенного континуума (soil continuum model – SCM) [18, 22]. Основное отличие этой модели от принятой ранее состоит в отрицании возможности образования гумусовых веществ (ГВ) путем полимеризации. При этом в ней допускается супрамолекулярная природа ГВ [20, 21, 26]. Однако какую бы модель не использовали, она затрагивает только характер связей внутри первичных частиц ГВ. Существование самих первичных частиц, их структура [14, 19, 23, 24], а также характер поверхности [6, 16], определенные физическими методами, новые подходы не отрицают.

В работе [14] выдвинуто предположение о многоуровневой организации гумусовых веществ в почвах. Показано, что первичные частицы ГВ имеют размеры 2–10 нм [19] и представляют со-

бой супрамолекулярные образования [20] из низкомолекулярных химических веществ и полимерных молекул, формирующихся в результате распада в почве растительных остатков. Эти первичные частицы ГВ имеют мозаичную дифильную поверхность [6, 16] и, взаимодействуя между собой, образуют фрактальные кластеры (Ф-кластеры) [19], объединение которых с мелкими минеральными частицами приводит к возникновению почвенных органо-минеральных гелей. Эти гели связывают между собой более крупные почвенные частицы, формируя многоуровневую почвенную структуру.

Из работы [15] следует, что в основе всей иерархии структур лежит взаимодействие между первичными частицами ГВ, которое в водной среде (влажной почве) происходит через гидрофобные участки, а в сухих почвах — через гидрофильные участки. Как следствие, в определенном интервале влажностей почв происходит смена характера взаимодействий между первичными частицами ГВ — структурный переход, меняющий свойства почв.

Целью работы является уточнение представлений о механизме процессов, происходящих при высушивании—увлажнении почв и при температурных обработках влажных почв на основе изучения изменений их свойств.

Исследовано влияние предистории образцов дерново-подзолистой почвы на ее водоудерживающую способность, водопроницаемость, водоустойчивость агрегатов, гидрофильно-гидрофобные свойства, электропроводность, аллелотоксичность [2] и электропроводность вытяжек.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Использовали образцы исходной агродерново-глубокоподзолистой легкосуглинистой почвы, отобранные из пахотного горизонта в окрестностях поймы р. Яхромы¹, и образцы этой же почвы, которые были предварительно высушены до воздушно-сухого состояния, опять увлажнены и выдержаны в герметично закрытой емкости при температуре 26–28°C не менее 2 нед. (ВУ). Также исследовали образцы почв, которые были получены прогревом материала исходной почвы в течение двух часов при повышенных температурах (80–100°C). Некоторые образцы почвы готовили, прогревая в автоклаве исходную почву при избыточном давлении 4.5 атм (148°C). При изучении изменения аллелотоксичности в ходе различных обработок использовали отмытый речной песок с частицами 0.5–0.8 мм в качестве субстрата сравнения, который не содержит аллелотоксинов.

¹ Химические свойства этой почвы представлены в работе [13]. В этой работе она идет под номером 9. Был уточнен гранулометрический состав почвы. Она является не супесчаной, как указано в работе [13], а легкосуглинистой.

Зависимость капиллярно-сорбционного давления почвенной влаги от влажности почвы в области высоких влажностей на циклах иссушения и увлажнения определяли капилляриметрическим методом [8, 11]. На керамический фильтр с пористой мембраной помещали образцы почвы с плотностью 1.3 г/см³. Почву увлажняли до полной влагоемкости и выдерживали в таком состоянии 24 ч. Поверхность почвы при этом закрывали пленкой. При каждом изменении давления после установления равновесия в системе отбирали образец для определения влажности термостатно-весовым методом. Давление изменяли от –180 до –20 см водного столба.

Изучение водоудерживающей способности почвенных образцов в области сорбционной влаги проводили, удаляя из них влагу в эксикаторе над насыщенным раствором KCl ($P/P_0 = 0.86$) в течение месяца. Опыты проводили в пятикратной повторности.

Коэффициент фильтрации образцов почв определяли методом трубок с постоянным напором по скорости фильтрации воды через слой почв плотностью 1.25 г/см³ [8, 11]. Использовали трубки диаметром 4 и высотой 12 см. Высота почвы в трубке составляла 10 см.

Оценку водоустойчивости агрегатов почвенных образцов проводили с использованием модифицированного метода Андрианова. Для его модификации была изготовлена кассета со 106 ячейками диаметром 7 мм. Проволока диаметром 2 мм делила каждую ячейку на две части. В ячейки помещались агрегаты размером 4.5–5 мм. В связи с тем, что было необходимо устранить трудноуправляемое воздействие заземленного воздуха, изучение водоустойчивости агрегатов проводили в вакууме. Для этого вакуумировали агрегаты, находящиеся в кассете, в течение 15 мин при 15 кПа. После чего кассету, находящуюся в вакууме и расположенную на неодимовых магнитах, перемещали так, чтобы фитили, спускающиеся с проволочек, делящих ячейки кассеты пополам, приходили в контакт с водой, обеспечивая капиллярное увлажнение агрегатов в течение следующих 15 мин. Затем кассету с агрегатами, находящуюся в вакууме, опускали в сосуд с водой, чтобы над агрегатами был слой воды 1–2 см. Так как в качестве механического воздействия на агрегаты использовали ударные воздействия на них подложки, создаваемые за счет вибрации, сосуд ставили на вибростенд (Омес VIBR-X-34 с частотой вибрации 50 Гц) и определяли зависимость количества распавшихся агрегатов от изменения амплитуды вибрации стенда. Время работы в рамках одной амплитуды составляло 20 мин, так как предварительные эксперименты показали, что за данный промежуток времени количество оставшихся агрегатов перестает изменяться. Подсчет

агрегатов вели при помощи фотографирования кассеты. Таким образом, разработанный метод имеет ряд преимуществ: неконтролируемое механическое влияние заземленного воздуха заменено на управляемое ударное воздействие сит, создаваемое за счет вибрации, а распад агрегатов четко фиксируется при освобождении ими ячеек кассеты.

Гидрофильно-гидрофобные свойства почв оценивали “методом пятна”, основанном на определении среднего размера пятна [15], остающегося на поверхности образца почвы, после помещения на него капли воды массой 35 мг. Почву предварительно просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм. Однородность образцов обеспечивали за счет виброуплотнения при частоте вибрации 50 Гц. Для удобства определения размера пятен в воду был добавлен флуоресцеин натрия, раствор которого светится под воздействием УФ-излучения, что позволяет визуализировать пятна, очень слабо отличающиеся по цвету от почвы. Полученные пятна фотографировали, изображения переносили на бумагу и измеряли площадь пятен методом взвешивания копий изображения.

Для определения гидрофильно-гидрофобных свойств почв “методом пятна” использовали воздушно-сухую почву, просеянную через сито с диаметром отверстий 2 мм, которую насыпали в чашку Петри, выравнивали поверхность почвенного образца, убирая излишки почвы. Для уплотнения и равномерного распределения почвы внутри образца использовали вибрацию. Для предотвращения процесса самосортировки почвенных частиц и агрегатов при вибровоздействии на поверхность образца перед включением вибростол помещали груз цилиндрической формы массой 900 г, имеющий диаметр равный внутреннему диаметру (70 мм) чашки Петри. После уплотнения с помощью распылителя к образцу добавляли количество воды необходимое для достижения конкретной влажности почвы. Для равномерного распределения воды образец почвы герметично закрывали и оставляли на трое суток, и только после этого проводили измерения. Использовали вибростол Renfert Vibrax. Уплотнение производили в течение 10 с при частоте вибрации 50 Гц с использованием длинноволнового диапазона на втором уровне интенсивности.

Температуропроводность образцов почв определяли лабораторным методом с использованием теории регулярного режима Кондратьева [11]. Для этого образцы почв, просеянные через сито с диаметром отверстий 3 мм, помещали в алюминиевые цилиндры диаметром 4 см, высотой 10 см и толщиной стенки 1.5 мм. Высота почвы в трубках составляла 9.5 см. Наполнение трубок производили почвой одинаковой влажности. Для уплотнения

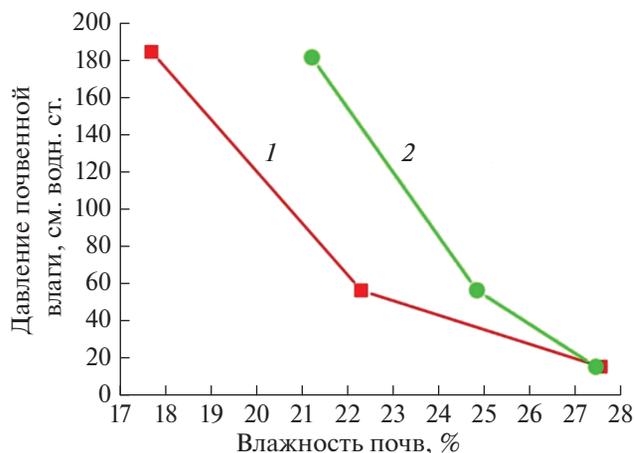


Рис. 1. Зависимость капиллярного давления воды от влажности образцов исходной (1) и ВУ (2) дерново-подзолистой почв.

почвы в цилиндрах использовали вибростол Renfert Vibrax (Германия).

Электропроводность почвенных вытяжек, полученных при соотношении массы почвы и воды, равном 1 : 2.5, и перемешивании в течение 10 мин, определяли при помощи кондуктометра Hanna HI 98312.

Содержание микроорганизмов в образцах почв оценивали по их дыханию – выделению углекислоты. Навески почв помещали в герметичные емкости, в которых через трое суток при помощи прибора Testo 535 (Германия) определяли изменение концентрации углекислоты [4].

Влияние аллелотоксичности почв изучали на основе изменения суммарной длины проростков 7.5 г семян яровой пшеницы сорт “Лиза” (~200 шт.) при их прорастании в различных образцах почв по сравнению с песком [2].

Суммарную длину проростков определяли, используя экспресс-метод, основанный на существовании линейной зависимости между насыпным объемом проросших семян в воде и длиной их проростков [12]. Эксперименты проводили в шестикратной повторности. Ошибка опыта не превышала 7% при 95%-ной доверительной вероятности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные по зависимости капиллярно-сорбционного давления почвенной влаги от влажности исходной дерново-подзолистой почвы и почвы, увлажненной после высушивания, представлены на рис. 1.

Результаты по влагоудерживающей способности этих почвенных образцов в области сорбционной влаги и их фильтрационной способности приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Водоудерживающая способность почвенных образцов исходной и ВУ почвы в области сорбционной влаги, %

Почва	Средняя начальная влажность	Равновесная влажность в конце эксперимента
Исходная	22.08	8.32 ± 0.96
Высушенная—увлажненная	23.82	5.92 ± 0.39

Таблица 2. Результаты изучения фильтрации воды через образцы исходной и высушенной—увлажненной дерново-подзолистой почвы от времени

Время, с	Коэффициент фильтрации, см/мин	
	исходная почва	ВУ почва
220	0.54 ± 0.03	0.24 ± 0.015
750	0.22 ± 0.02	0.046 ± 0.002
2100	0.089 ± 0.005	0.027 ± 0.002
2520	0.071 ± 0.004	—
4620	0.06 ± 0.003	0.021 ± 0.002
7200	0.06 ± 0.003	—
10800	0.06 ± 0.003	0.012 ± 0.001

Данные определения водоустойчивости почвенных агрегатов исходной и высушенной—увлажненной почв представлены на рис. 2.

Результаты проведенных экспериментов по определению ОГХ в капиллярной и сорбционной областях, фильтрационной способности образцов исходной и ВУ почв и водоустойчивости агрегатов из этих образцов для удобства сведены в отдельную таблицу (табл. 3). Вполне очевидно, что изменение поведения почвенных образцов связано с тем, что с твердой фазой образцов происходят изменения. Можно предположить 2 варианта из-

менений: уменьшение дисперсности образцов при высушивании за счет коагуляции почвенных коллоидных частиц или гидрофобизация ВУ образцов за счет структурного перехода [15].

Потеря дисперсности образцов при высушивании должна приводить к ухудшению удерживания образцами капиллярной и сорбционной влаги, а также к улучшению фильтрации воды через образец. Скорость фильтрации снижается, а капиллярная влага удерживается лучше в ВУ образцах по сравнению с исходным. Таким образом, объяснить полученные результаты с позиций уменьшения дисперсности не удается.

При этом полученные данные хорошо объясняются с позиций уже существующей концепции структурного перехода в органо-минеральной матрице почвенных гелей [15]. В соответствии с ней во влажных почвах взаимодействие амфифильных первичных частиц гумусовых веществ происходит через гидрофобные участки, а в сухих — через гидрофильные участки. Поэтому в определенном интервале влажностей почв происходит смена характера взаимодействий между первичными частицами ГВ — структурный переход, меняющий свойства почв.

При увлажнении ранее высушенных до воздушно-сухого состояния почв структурный переход в них происходит не полностью [15], что способствует увеличению степени гидрофобности поверхности почвенных частиц и, следовательно, капилляров в ВУ почвах. В результате движение воды по этим капиллярам замедлено, что объясняет меньшую скорость фильтрации через ВУ почву, поэтому в экспериментах определяется более высокое содержание капиллярной влаги в ВУ образцах почвы по сравнению с исходной почвой при давлении почвенной влаги от –20 до –180 см водного столба.

Из сорбционной части ОГХ следует, что исходная почва лучше удерживает воду, удаляемую в виде паров. При этом гидрофобные участки капилляров не мешают движению по ним паров воды. Кинетические затруднения для удаления паров воды из почв в этой части ОГХ отсутствуют, и эксперименты показывают, что исходная почва, имеющая больше гидрофильных участков, лучше удерживает воду.

Увеличение водоустойчивости почвенной структуры основано, согласно предложенному Шейным механизму [16], на том, что гидро-

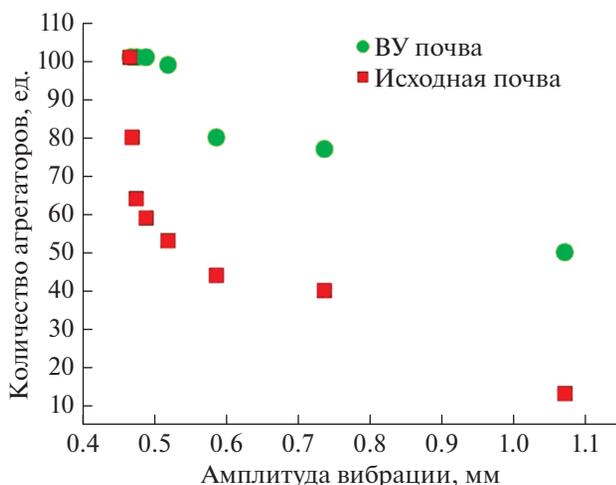
**Рис. 2.** Изменение количества нераспавшихся агрегатов при изменении амплитуды вибрации вибростенда.

Таблица 3. Результаты влияния высушивания—увлажнения дерново-подзолистой почвы на ее водоудерживающую способность и водопроницаемость

Используемый метод	Результаты
Капилляриметр — удаление капиллярной влаги разряжением	ВУ почва лучше удерживает капиллярную влагу по сравнению с исходной почвой
Десорбция над насыщенным раствором хлорида калия	Исходная почва лучше удерживает влагу, удаляемую в виде паров, по сравнению с ВУ почвой
Фильтрация воды через почву	Вода лучше фильтруется через исходную почву по сравнению с ВУ почвой
Водоустойчивость почвенных агрегатов	Агрегаты из ВУ почвы более водоустойчивы по сравнению с агрегатами из исходной почвы

фильные участки первичных частиц ГВ взаимодействуют с глинистыми минералами, а гидрофобные участки — друг с другом, обеспечивая водоустойчивость почвенной структуры. Увеличение количества гидрофобных участков, согласно этой концепции, приводит к повышению водоустойчивости. Именно это наблюдается в проведенных нами экспериментах (рис. 2).

Необходимо заметить, что из полученных при изучении водоустойчивости почвенных агрегатов данных следует, что определение водоустойчивости на воздушно-сухих агрегатах дает завышенные значения. Поэтому исследования по водоустойчивости следует проводить на образцах почв, не подвергавшихся высушиванию.

Полученные данные хорошо объясняются с позиций гидрофобизации почвенных гелей при структурном переходе в нем при высушивании—увлажнении почв [15]. Согласно этой концепции, в воздушно-сухих почвах гидрофильные участки первичных частиц ГВ контактируют друг с другом и с водой, а гидрофобные участки контактируют с воздухом, обеспечивая гидрофобизацию поверхности этих частиц.

Мы предположили, что гидрофобизация почвенных образцов при их высушивании и последующем увлажнении связана с тем, что обратный структурный переход в высушенных почвах при их последующем увлажнении не проходит до конца из-за недостатка энергии в системе, которая позволяла бы преодолеть энергию активации перехода. Поэтому решили провести термообработку почвы во влажном состоянии (что обеспечивает необходимую подвижность частиц), контролируя завершенность обратного структурного перехода по изменению доступности для растений почвенных аллелотоксинов, которые закрепляются на гидрофобных участках поверхности частиц² [2].

² Было показано [2], что аллелотоксины лучше вымываются из почв неполярными растворителями, чем водой. Исходя из этого, можно предположить, что они закрепляются на гидрофобных участках поверхности почвенных частиц.

При высушивании гидрофобные участки первичных частиц ГВ частично переходят от ориентации друг на друга через слой воды к ориентации к воздуху, а вода (раствор), находящиеся между гидрофобными участками переходит вместе с аллелотоксинами в почвенный раствор, оказывая негативное влияние на растения. При вторичном увлажнении высушенных почв обратная переориентация гидрофобных участков с последующим закреплением аллелотоксинов происходит, по-видимому, только частично, и часть этих соединений остается в доступном для растений состоянии. Поэтому аллелотоксичность ВУ почв заметно больше. Как следствие, по уровню аллелотоксичности можно оценить степень завершенности структурного перехода.

Проведенные эксперименты свидетельствуют, что при температурах термообработки 100°C и ниже наблюдается уменьшение аллелотоксичности почв практически до нуля, но к состоянию стимуляции, которым обладали образцы исходной почвы, возврата не происходило.

При проведении экспериментов при высоких температурах (автоклавирование при 148°C, давлении 4.5 атм.) было обнаружено, что аллелотоксичность образцов почвы резко возрастала (табл. 4), а не убывала. При этом из используемой модели структурного перехода [15] следовало, что количество гидрофобных контактов между частицами, возникающих под влиянием энтропийного фактора в этих условиях, должно возрастать, а концентрация аллелотоксинов — убывать.

По-видимому, механизм структурного перехода [15] с переориентацией гидрофобных участков частиц, принятый нами для объяснения, который корректен для описания поведения дифильных молекул, требует уточнения для коллоидных частиц, к которым относятся первичные частицы ГВ размером 2—10 нм. Связано это с тем, что наряду с фиксацией в ближнем минимуме агрегации³ для коллоидных частиц (первичных ча-

³ Фиксация в ближнем минимуме агрегации представляет собой непосредственный контакт коллоидных частиц.

Таблица 4. Влияние температуры обработки в течение 2 ч влажной дерново-подзолистой почвы с исходной аллелотоксичностью –27%, определенной на яровой пшенице сорта “Лиза”, на ее аллелотоксичность после температурных обработок

Температура обработки, °С	Итоговая аллелотоксичность, %	Примечание
80	0	Прогрев проводили в замкнутой емкости в присутствии воды
100	0	
120	–12	Прогрев проводили в автоклаве при разных давлениях пара
148	–75	

стиц ГВ) возможна фиксация в дальнем минимуме агрегации [3]. При этом надо учитывать, что прямые взаимодействия гидрофобных участков первичных частиц ГВ при их фиксации в дальнем минимуме агрегации должны отсутствовать (рис. 3). В подобных условиях аллелотоксины, являясь дифильными молекулами [6], должны закрепляться на границе контакта гидрофобных участков частиц ГВ и воды, уменьшая избыточную поверхностную энергию на этой границе. Переход первичных частиц ГВ от фиксации в дальнем минимуме агрегации к фиксации в ближнем минимуме должен приводить к выделению аллелотоксинов и других веществ из межчастичного пространства, что подтверждается данными по электропроводности водных вытяжек из почв с различной предысторией (табл. 5). Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что электропроводность вытяжек сильно увеличивается в автоклавированных образцах, когда происходит переход от фиксации первичных частиц ГВ в дальнем минимуме агрегации к фиксации в ближнем минимуме. Наряду с аллелотоксинами в почвенный раствор из пространства между участками первичных частиц ГВ вытесняются и ионы, обуславливающие электропроводность почвенных вытяжек. Эксперименты в целом это подтверждают. Однако необходимо учитывать, что выделение в почвенный раствор ионов происходит двумя путями: выходом их при гибели микроорганизмов из клеток и из пространства между гидрофобными участками первичных частиц ГВ из-за их фиксации в ближнем минимуме агрегации. Восстановление численности микроорганизмов, которое происходит по прошествии времени в автоклавированной почве⁴, не может полностью объяснить заметное увеличение электропроводности почвенных вытяжек из этой почвы. Наблюдается заметное повышение электропроводности водных вытяжек из почв

⁴ Для подтверждения восстановления численности микроорганизмов в почве проведено определение выделения углекислоты исходными и автоклавированными почвенными образцами. Опыты показали, что через 2 мес. после автоклавирования интенсивность выделения углекислоты из образцов не ниже интенсивности ее выделения из исходной почвы.

за счет выхода электролитов в почвенный раствор из пространства между первичными частицами ГВ.

На основе наблюдаемого увеличения аллелотоксичности в ВУ и автоклавированных образцах почв, можно предположить, что при автоклавировании гидрофобизация поверхности почвенных частиц, на которых происходит закрепление аллелотоксинов, так же увеличивается, как и при процессах ВУ.

Для проверки данного предположения использован метод определения гидрофильно-гидрофобных свойств исходных и автоклавированных образцов почв. Данные свойства почв определяли методом “площади пятна”, остающегося от попавшей на поверхность почвы капли воды [15]. Этот метод по своей сути является аналогом хорошо известного в литературе метода времени впитывания капли воды в почву [5]. Отличие заключается в фиксации результата: вместо времени впитывания капли воды мы определяем средний размер пятна после ее поглощения почвой. Это является его преимуществом, так как позволяет оценивать гидрофобность почв высокой влажности, на которых впитывание капли происходит практически мгновенно, что делает невозможным использование исходного метода.

Из полученных данных (рис. 4) хорошо видно, что размер пятен и, следовательно, гидрофильность автоклавированной почвы заметно ниже, чем у исходной почвы в изученном интервале влажностей.

Для дополнительной проверки увеличения гидрофобизации поверхности почвенных образцов проведено определение температуропроводности автоклавированных образцов почв для сравнения с температуропроводностью образцов исходной почвы.

На полученных при изучении температуропроводности образцов почв графиках (рис. 5) можно выделить 3 участка, на которых температуропроводность: 1 – исходной почвы больше, чем автоклавированной; 2 – исходной почвы меньше, чем автоклавированной; 3 – исходной почвы больше, чем автоклавированной.

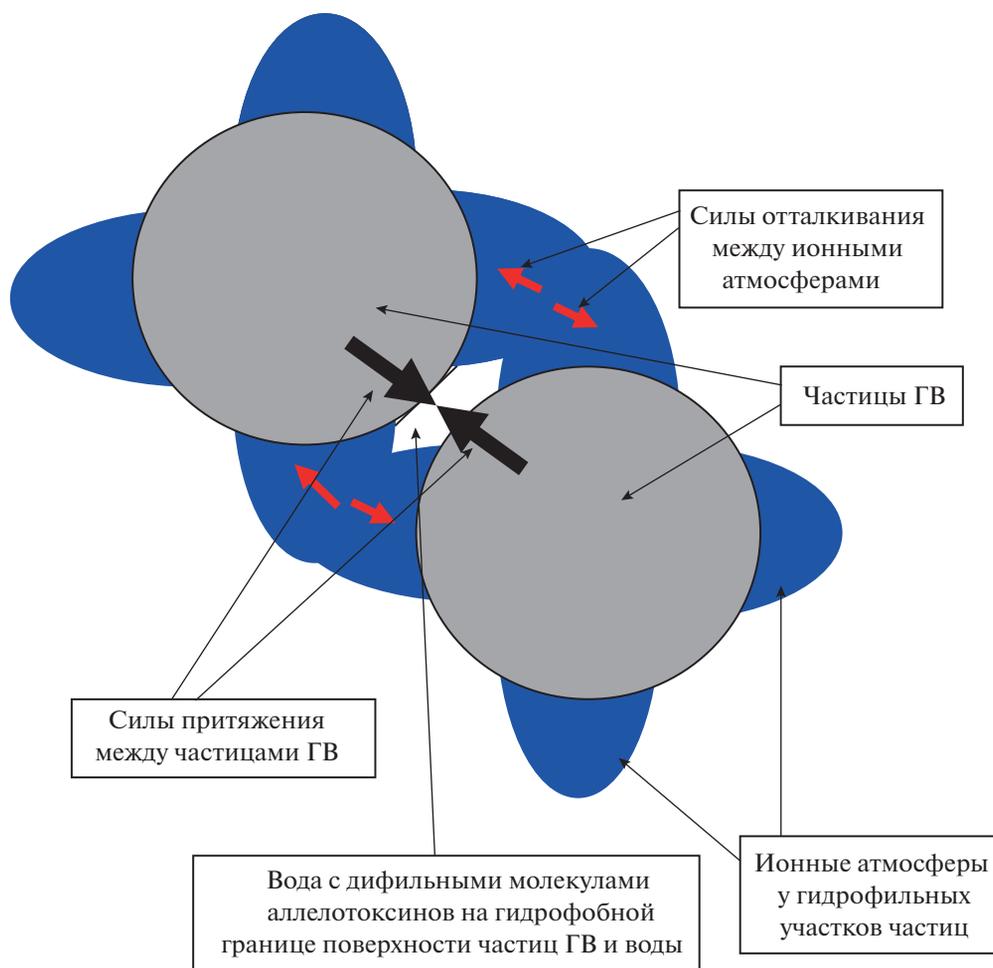


Рис. 3. Схема взаимодействия двух частиц ГВ с фиксацией в дальнем минимуме агрегации, который возникает за счет баланса сил притяжения между частицами и отталкивания между ионными атмосферами гидрофильных участков частиц.

Температуропроводность почв характеризует скорость изменения их температуры и в наших опытах пропорциональна отношению теплопроводности к теплоемкости. При одинаковой влажности теплоемкость исходной и автоклавированной почвы не должна отличаться, поэтому различия образцов почв в температуропроводности определяются доминирующими механизмами переноса тепла.

При низких значениях влажности передача тепла в изученных почвах определяется кондуктивным механизмом. Он основан на контакте стыковых манжет, выступающих “тепловыми мостами” (или “мостами теплопроводности”), по которым, по сравнению с остальными участками почв, происходит более интенсивный перенос тепла [11]. Гидрофобизация поверхности почвенных частиц должна оказывать влияние на этот механизм теп-

Таблица 5. Результаты определения электропроводности водных вытяжек из образцов исходной и автоклавированной почвы

Почва		Электропроводность, См
Время после автоклавирования	Свежеавтоклавированная	1.32 ± 0.22
	3 дня	1.08 ± 0.21
	Неделя	0.82 ± 0.15
	Два месяца	0.86 ± 0.06
	Исходная	0.59 ± 0.02

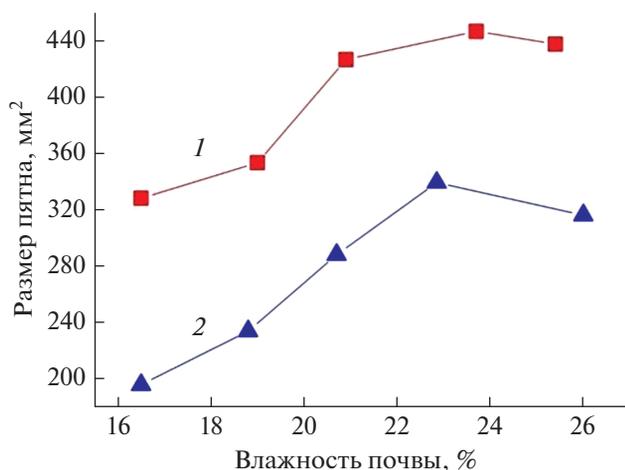


Рис. 4. Размер пятен, остающихся на поверхности образцов почв, после попадания на них каплей воды весом 35 мг. Обозначения: 1 – исходная почва, 2 – автоклавированная почва.

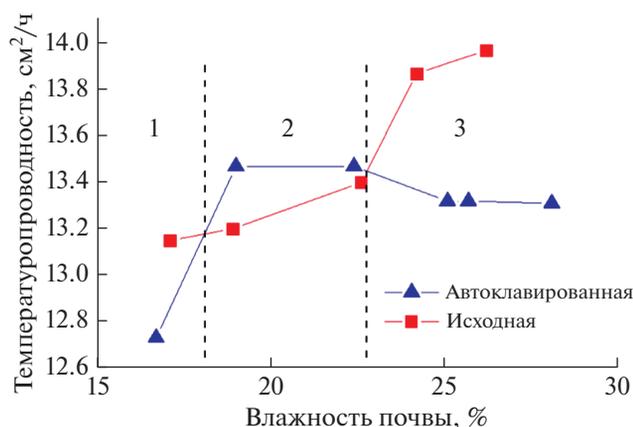


Рис. 5. Зависимость температуропроводности исходной и автоклавированной почв от влажности. Цифрами (1, 2, 3) обозначены участки с доминированием температуропроводности в разных образцах.

лопередачи. Стыковые манжеты образуются на гидрофильных поверхностях, поэтому степень гидрофобизации почвенных частиц влияет на их количество и расположение. В автоклавированных почвах количество гидрофобных участков больше по сравнению с исходными, о чем свидетельствуют приведенные данные. Как следствие, мест для образования стыковых манжет в автоклавированной почве меньше, чем у исходной, поэтому ее температуропроводность на первом участке ниже.

С увеличением влажности происходит увеличение количества стыковых манжет за счет свободных гидрофильных участков поверхности частиц. Одновременно с этим на гидрофильных участках

почвенных капилляров происходит образование пленок из молекул воды, причем энергия связи этих молекул убывает с каждым новым слоем закрепленной воды⁵, достигая своего минимума, который определяется энергией связи молекул свободной воды между собой. Введение в систему дополнительной энергии при нагреве приводит к тому, что слабосвязанные молекулы испаряются и, двигаясь по капиллярам, выделяют тепло при конденсации. Процесс испарения молекул воды с одной пленки влаги с последующей их конденсацией на другой, сопровождающийся переносом тепла, носит название пародиффузионного переноса [11]. Таким образом, с ростом влажности почвы увеличивается интенсивность пародиффузионного переноса тепла и возрастает его роль в повышении температуропроводности почв. Причем при одинаковой влажности в автоклавированных почвах из-за меньшего количества гидрофильных участков в капиллярах по сравнению с исходными почвами толщина пленок воды на этих участках больше и, как следствие, меньше энергия связи молекул воды с пленками влаги. В результате пародиффузионный перенос в автоклавированных почвах начинается при меньшей влажности по сравнению с исходными почвами, что объясняет более высокую температуропроводность автоклавированной почвы на втором участке.

При дальнейшем увеличении влажности почв интенсивность пародиффузионного переноса тепла в них уменьшается за счет образования водяных пробок. Высокая гидрофобизация поверхности частиц, образующих капилляры в автоклавированных почвах, приводит к тому, что водяные пробки в них образуются при меньших значениях влажности в сравнении с исходными почвами. В то время как в образцах исходных почв все еще продолжается пародиффузионный перенос тепла, сопровождающийся увеличением их температуропроводности, в автоклавированных почвах его интенсивность уменьшается. Следовательно, большая гидрофобизация автоклавированных образцов почв хорошо объясняет изменение их температуропроводности по сравнению с образцами исходной почвы.

Результаты изучения температуропроводности образцов почв подтверждают большую гидрофобизацию капилляров образцов автоклавированных почв.

Анализ полученных в работе результатов позволяет сделать вывод, что гидрофобизация почвенных частиц и капилляров происходит при высушивании и автоклавировании влажных образцов почв, и при обоих этих процессах происходит переход аллелотоксинов из недоступного в доступное для растений состояние. Причем при по-

⁵ Энергия связи прочносвязанной пленки воды на гидрофильной поверхности достаточна для длительного удержания четырех–пяти взаимодействующих с ней слоев [1].

вышенных температурах (автоклавирование при 148°C, давление 4.5 атм.) процесс, судя по данным по изменению аллелотоксичности образцов почв, заходит гораздо дальше. Таким образом, прослеживается наличие корреляции между гидрофобизацией почвенных частиц и ростом аллелотоксичности почв.

Следует отметить, что используемая для объяснения получаемых экспериментальных данных концепция гидрофобизации-гидрофилизации почв не является новой для почвоведения. В последнее время появилось много работ, в которых изучают влияние процессов почвообразования и предыстории почв на их водоотталкивающую способность (степень гидрофобизации) [5, 17, 27].

Для объяснения увеличения гидрофобизации поверхности, наблюдаемой на микроуровне⁶ при высушивании почвенных образцов, можно предположить два механизма: 1 – гидрофобизацию поверхности первичных частиц ГВ; 2 – гидрофобизацию поверхности Ф-кластеров, состоящих из первичных частиц ГВ.

Рассмотрим возможность осуществления данных сценариев с точки зрения термодинамики. Реализация первого механизма представляется маловероятной, так как первичные частицы ГВ, будучи супрамолекулярными объектами [14], состоят из низкомолекулярных соединений и образованы за счет множества слабых взаимодействий. Для увеличения степени гидрофобизации поверхности должен происходить разрыв большого числа связей внутри первичных частиц ГВ из-за их полной перестройки с выходом на поверхность частиц гидрофобных участков молекул, что требует большой энергии активации.

При рассмотрении возможности гидрофобизации поверхности Ф-кластеров (на более высоком уровне структурной организации) ситуация меняется. Удаление из системы воды в процессе высушивания приводит к увеличению количества воздуха, контактирующего с поверхностью Ф-кластеров. В этом случае становится термодинамически выгодной перестройка Ф-кластеров с выходом на поверхность более гидрофобных первичных частиц ГВ. Наряду с этим, уплотнение Ф-кластеров за счет удаления воды будет сопровождаться уменьшением радиусов ионных атмосфер первичных частиц ГВ. Это должно способствовать преодолению энергетического барьера для их фиксации в ближнем минимуме агрегации, которое из-за стремления гидрофобных участков пер-

вичных частиц ГВ контактировать с воздухом будет проходить преимущественно за счет гидрофильных участков их поверхности. Из-за этого соотношение между гидрофильными и гидрофобными участками поверхности в Ф-кластере должно меняться в пользу последних, то есть произойдет гидрофобизация всего Ф-кластера.

В последующем часть гидрофобных участков, образовавшихся при фиксации первичных частиц ГВ в ближнем минимуме агрегации через гидрофильные участки, сохраняется и при увлажнении почв из-за заторможенности процессов обратного структурного перехода – от фиксации в ближнем минимуме агрегации к фиксации в дальнем минимуме агрегации. При таком подходе становится понятным появление гидрофобных областей, размером в единицы и десятки микрон в капиллярах образцов ВУ почв.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что при нагреве влажных почв происходит гидрофобизация поверхности капилляров и увеличение выхода аллелотоксинов, что отмечено и при высушивании почвенных образцов. Это позволяет предположить, что в процессе нагрева влажной почвы (ее автоклавирования) “закачиваемая” в систему энергия позволяет переходить первичным частицам ГВ от фиксации в дальних минимумах агрегации к фиксации в ближних минимумах агрегации без удаления воды из системы⁷ (без уменьшения размеров ионных атмосфер вокруг гидрофильных участков первичных частиц ГВ). В результате доля гидрофобных участков поверхности первичных частиц ГВ в кластере возрастает. Это должно приводить к перестройке Ф-кластеров, по-видимому, в том же направлении, что и при высушивании почв, так как контакт с воздухом почвенных частиц в этих образцах присутствует.

Приведенная схема изменения наноструктурной организации почвенных гелей позволяет объяснить полученные результаты.

ВЫВОДЫ

1. При высушивании образцов исходной почвы с их последующим увлажнением происходит гидрофобизация почвенных капилляров, которая проявляется в сорбционной, капиллярной областях ОГХ почвенных образцов, фильтрации воды через почвенные образцы и водоустойчивости почвенных агрегатов.

2. Автоклавирование влажных почв приводит к гидрофобизации почвенных капилляров, которая влияет на температуропроводность почвен-

⁶ Для заметного влияния на гидрофильность–гидрофобность почвенных частиц и капилляров размер гидрофобных областей должен иметь размер микрон или десятков микрон. На первичных частицах ГВ размер этих участков не должен превышать единиц нанометров. Необходимо попытаться объяснить механизм увеличения размеров гидрофобных областей на 3 порядка.

⁷ Это явление – коагуляции коллоидных систем при повышении температуры – хорошо известно в коллоидной химии.

ных образцов и взаимодействие почв с каплями воды.

3. При высушивании почв с их последующим увлажнением и автоклавировании влажных почв увеличивается количество аллелотоксинов в почве, находящихся в доступной для растений форме.

4. Показано, что полученные данные можно объяснить с позиций изменения в процессе высушивания или нагрева гелевых структур почв, в основе образования которых лежат первичные частицы гумусовых веществ, имеющие размеры 2–10 нм и мозаичную дифильную поверхность и объединенные во фрактальные кластеры.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Габуда С.П., Ржавин А.Ф.* ЯМР в кристаллогидратах и гидратированных белках. Новосибирск: Наука, 1978. 160 с.
2. *Гродзинский А.М., Богдан Г.П., Головкин Э.А., Дзюбенко Н.Н., Мороз П.А., Прутенская Н.И.* Аллелопатическое почвоутомление. Киев: Наукова Думка, 1979. 248 с.
3. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. 398 с.
4. *Евдокимов И.В.* Методы определения биомассы почвенных микроорганизмов // *Russian J. Ecosystem Ecology*. 2018. V. 3(3). P. 1–20.
5. *Коренкова Л., Матуш П.* Влияние водоотталкивающей способности почвы на устойчивость агрегатов окультуренных почв в модельных опытах по орошению // *Почвоведение*. 2015. № 7. С. 865–871.
6. *Милановский Е.Ю.* Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
7. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
8. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв / Под ред. Е.В. Шеина. Изд-во Моск. ун-та, 2001. 200 с.
9. *Савченко Е.Г.* Содержание подвижных питательных веществ во влажных и сухих образцах почв. Автореферат дис. канд. биол. н. М., 2004. 23 с.
10. *Тейт Р.* Органическое вещество почвы. М.: Мир, 1991. 400 с.
11. Теория и методы физики почв / Под ред. Е.В. Шеина, Л.О. Карпачевского. М.: Гриф и К, 2007. 616 с.
12. *Федотов Г.Н., Горепекин И.В., Лысак Л.В., Потапов Д.И.* Аллелотоксичность почв и разработка сорбционно-стимулирующего препарата для ускорения начальной стадии развития растений из семян яровой пшеницы // *Почвоведение*. 2020. № 9. С. 1121–1131.
13. *Федотов Г.Н., Горепекин И.В., Позднякова А.Д., Завгородняя Ю.А., Исакова С.А.* Взаимосвязь предыстории использования и химических свойств почв с их аллелотоксичностью // *Почвоведение*. 2020. № 3. С. 379–386.
14. *Федотов Г.Н., Добровольский Г.В.* Возможные пути формирования наноструктуры в почвенных гелях // *Почвоведение*. 2012. № 8. С. 908–920.
15. *Федотов Г.Н., Шоба С.А., Поздняков А.И., Пузанова А.Е.* Структурный переход в гумусовой матрице почвенных гелей и его влияние на свойства почв // *Почвоведение*. 2014. № 9. С. 1056–1067.
16. *Шейн Е.В., Милановский Е.Ю.* Роль и значение органического вещества в образовании и устойчивости почвенных агрегатов // *Почвоведение*. 2003. № 1. С. 53–61.
17. *Hurrass J., Schauman G.E.* Properties of soil organic matter and aqueous extracts of actually water repellent and wettable soil samples // *Geoderma*. 2006. V. 132. P. 222–239.
18. *Lehmann J., Kleber M.* The contentious nature of soil organic matter // *Nature*. 2015. V. 528. P. 60–68.
19. *Osterberg R., Mortensen K.* Fractal dimension of humic acids. A small angle neutron scattering study // *European Biophysics J.* 1992. V. 21(3). P. 163–167.
20. *Piccolo A.* The Supramolecular Structure of Humic Substances // *Soil Science*. 2001. V. 166(11). P. 810–832.
21. *Schaumann G.E.* Review Article Soil organic matter beyond molecular structure. Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2006. V. 169. P. 145–156.
22. *Schmidt M., Torn M., Abiven S. et al.* Persistence of soil organic matter as an ecosystem property // *Nature*. 2011. V. 478. P. 49–56.
23. *Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P.* Fractal humic acids in aqueous suspensions at various concentrations, ionic strengths, and pH values // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1997. V. 127. Iss. 1–3. P. 57–68.
24. *Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P.* Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time // *Soil Science Society Am. J.* 1996. V. 60. № 6. P. 1613–1678.
25. *Stevenson F.J.* Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. N.Y.: Wiley, 1994. 443 p.
26. *Sutton R., Sposito G.* Molecular structure in soil humic substances: The new view // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 9009–9015.
27. *Urbanek E., Hallet P., Feeney D., Horn R.* Water repellency and distribution of hydrophilic and hydrophobic compounds in soil aggregates from different tillage systems // *Geoderma*. 2007. V. 140. P. 147–155.

Effect of Soil Samples Preparation on Their Thermal Hydrophysical Properties and Allelotoxicity

D. I. Potapov¹, A. P. Shvarov¹, I. V. Gorepekin¹, O. A. Salimgareeva¹, and G. N. Fedotov^{1, *}

¹ Soil Science Faculty, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

Changing in properties of soil samples when drying or heating them has been known long enough. However, the reasons for these alterations have remained unclear up to this time. This work aims to clarify the insights about the mechanism of processes when drying-wetting them and heating wet soils based on the study of the changes in soil properties. Investigations are performed on samples of sod-podzolic soils. Influence of samples drying on its water-holding capacity in the capillary and sorption parts of the water retention curve (WRC) of soils, water permeability, water stability of soil aggregates and allelotoxicity is identified in the work. Effect of wet soils treatment with temperature on their hydrophilic-hydrophobic properties, allelotoxicity, electrical conductivity of water extracts from soils and thermal conductivity of soils is studied. It is established that during drying-wetting of soils and under their autoclaving the hydrophobization of soil particles occurs and increases the quantity of soil allelotoxins accessible to plants. To explain the obtained data the concept of transformation in structures occurs during drying or heating of soil gels covering and binding of soil particles were used. This model includes an assumption that humus substances consisted of primary particles having a diphilic surface and forming fractal clusters. These particles can interact with each other in the near or far minima of aggregation.

Keywords: gel structures, organic matter of soils, water retention curve, filtration, allelotoxicity of soil, thermal conductivity of soils, hydrophilic-hydrophobic properties of soils, water stability of soil aggregates