

ГЕНЕЗИС, ГЕОГРАФИЯ НАНОСКОПИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПЛОДОРОДИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПОЧВ

© 2010 г. **Б. П. Градусов**

*Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии,
119017, Москва, Пыжевский пер., 7*

Рассмотрены вопросы использования понятий и методов наноскопических исследований в почвоведении. К ним относятся понятие наноскопических частиц, фундаментальные особенности наноскопических веществ, генезис и география большого количества минералов с выраженными наноскопическими свойствами в почвах. Выявлен ряд закономерностей размещения наноскопических минералов в почвах России и сопредельных государств. Установлены различия основных типов почв с наноскопической точки зрения. Обсуждается проблема внедрения методов наноскопических исследований в почвоведении, отмечена перспективность использования наноразмерных минералов и образований в улучшении продуктивности земель, в том числе при изготовлении удобрений и рекультивации, а также при оценке экологических ситуаций и проектировании почвозащитных мероприятий.

Ключевые слова: наноскопические частицы, глинистые минералы почв, минералогический состав почв.

ВВЕДЕНИЕ

Почвоведение всегда стремилось выделить и охарактеризовать ту фундаментальную часть почвенного вещества, которая максимально определяет динамические (интегральные) свойства почв и тем самым их плодородие и экологическое функционирование. В некоторой мере понятие наноскопических частиц соответствует старым понятиям «цеолитной части почв», о которой писал В.В. Докучаев, и обменной способности «в широком смысле» по К.К. Гедройцу (1955). Однако подходы и методы, разрабатываемые в учении о наноскопических частицах, дают более адекватное нативному состоянию описание почвы.

Наиболее сложной, но особенно актуальной и перспективной является проблема взаимодействия минеральных наноскопических частиц с органическими соединениями, прежде всего гуму-

совыми, и живыми организмами. Вместе с тем, наука оказывается здесь ближе к пониманию сущности биокосного вещества по В.И. Вернадскому (1992). Главным качеством наноскопических частиц в естественноисторическом смысле следует считать способность к длительному сонахождению, взаимопроникновению и взаимодействиям с другими частицами, как минеральными, так и органическими, включая гумус, а также с жидкой, газообразной и «живой» фазами (по А.А. Роде, 1947).

Понятие и методы изучения тонкодисперсных частиц тесно связаны с работами в области кор выветривания, глинистой минералогии пород (в том числе покрышек нефтяных месторождений) и минералогии почв, в недрах которых нашли теоретическое и технологическое применение современные методы изучения состава, структуры и свойств дисперсных систем, а также обобщения о дисперсности частиц микро- и наноскопических тел Вселенной (Садовский и др., 1982).

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ, ПОНЯТИЕ И СВОЙСТВА НАНОСКОПИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПОЧВ

Основная форма нахождения наноскопических частиц – микроагрегаты (в почвообразующих суглинках и глинах проагрегаты) как часть иерархической структуры агрегатов при взаимодействии с крупными минеральными частицами, а также с органическими веществами.

Существуют два типа описания тонких частиц (илистых, коллоидных, наноскопических). 1. Для изучения минералогического и химического составов тонкодисперсной части почв применяют воздушно-сухие препараты фракций, обычно после удаления аморфных соединений железа и органических веществ обработкой пергидролом с насыщением обменного комплекса магнием или кальцием. Рентгеноструктурно наноскопический смектит имеет диагностическое отражение $d_{001} 15\text{Å}$, что соответствует размещению в межслоевом пространстве двух слоев молекул воды. 2. Для изучения размеров, формы и свойств наночастиц в условиях (прежде всего, влажности), соответствующих природной среде (или в общей форме, в заданных условиях), исследуют предельно пептизированные частицы, выделенные из разведенных растворов с натрием или литием. Наноскопический смектит может иметь

значение отражения d_{001} : от 12,3 до 20–50 Å и больше (или от 1,2 до 20–50 нм), что соответствует количеству молекул воды между соседними силикатными слоями. Между этими описаниями нет противоречий. Однако выбор одного из них зависит от задачи исследования или практического приложения его итогов.

Ниже речь идет о втором типе описания частиц.

Определение наноскопических частиц в почвах. Наноскопическими частицами будем считать потенциально, реже актуально раздельно существующие в породах и почвах частицы глинистых и некоторых других минералов, размеры которых по высоте, т.е. по оси C для слоистых структур находятся в пределах 10–50 Å (1–5 нм), а аспектное отношение (длины к высоте) лежит в пределах от 300 до 1000, пластинчатой, лентообразной, трубчатой, нитиобразной формы, со структурой, включающей участки с обменными катионами и водными молекулами, способные изменяться (раздвигаться–сближаться) в соответствии с условиями нахождения (влажностью, температурой, составом растворов и обменными катионами), а также взаимодействовать с другими наноскопическими, микро- и мезоскопическими частицами (минеральными и органическими).

Суглинистые и глинистые почвы – это области сгущения сонахождений и взаимодействий минеральных и органических наночастиц (биокосного вещества) земной коры.

Свойства наноскопических частиц. Ниже рассматриваются только минеральные наноскопические частицы, их генезис и география в почвах России.

1. Фундаментальная особенность наночастиц заключается в том, что рентгеновская дифракция и интерференция от агрегатов частиц, ориентированных на базальную плоскость, из предельно пептизированных дисперсий (с натрием или литием) является межчастичковой, тогда как другие (более крупные) компоненты илистого вещества почв характеризуются внутривчастичковой дифракцией. Межчастичковая дифракция от наноскопических частиц установлена экспериментально (Градусов, 1971; Nadeau, 1985; Tessier, 1987) путем формирования единой дифракционной рентгеновской картины от смеси частиц смешанослойных минералов с разным соотношением структурных пакетов, а также частиц ми-

нералов со смешанослойной структурой с частицами индивидуальных минералов.

2. Большое аспектное отношение (длины частицы к ее высоте или толщине), что определяет высокие конструктивные, в том числе технологические их свойства, особенности сонахождения с другими частицами и миграцию в поровом пространстве почв и пород.

3. Функционально важнейшей является подвижность (лабильность) структуры частиц смектитов и смешанослойных образований с соответствующим пакетом, и соответственно этому способностью при низких уровнях увлажнения (примерно при максимальной гигроскопической) изменять высоту межслоя, уменьшая число слоев водных молекул, а при высоких уровнях (выше наименьшей влагоемкости) – утрачивать физическую связь между силикатными слоями и примыкающими к ним первыми слоями молекул воды. Тем самым возникает способность к захвату разных соединений: гидроксидов малоподвижных элементов и органических соединений, возникающих при разложении биоса.

4. Вследствие энергетических особенностей (высокого энергетического барьера и малой величины его дальнего минимума) при взаимодействиях для наноразмерных частиц характерна выраженная предпочтительность «налипания» на частицы больших размеров (обычно изометричные зерна кварца и полевых шпатов), чем на тонкие. Благодаря этому наночастицы становятся цементом при гетеродисперсной коагуляции и взаимодействиях с другими частицами. Эта форма взаимодействий типична для суглинков. Частично она наследована от алевролитов (Осипов и др., 2002), которые являются результатом диагенетических изменений осадочных отложений.

5. Наночастицы отличаются наименьшей кристаллохимической устойчивостью от породообразующих минералов – грубодисперсных каркасных кварца и полевых шпатов и тонкодисперсных слоистых силикатов с жесткими структурами: гидрослюд, хлоритов и каолинита. Однако эти частицы являются качественно более устойчивыми по сравнению с унаследованными аморфными веществами и первичными продуктами разрушения минералов почвенными процессами, карбонатами, а также с органическими со-

единениями, возникающими при разложении биотических остатков.

В последние годы в почвоведении внедряется понятие «наноскопической частицы» как особого компонента твердой фазы, в существенной мере определяющего дифференциацию профилей почв, их изменения при использовании и экологическом функционировании (Gradusov, 2006; Lessovaia, Goilo, 2006).

Широкое развитие наноразмерной технологии сопровождается формированием ряда понятий. К их числу относятся наноскопический композит (nanoscopic composite), раздвинутые (exfoliated) слои смектитового типа, переслоенных (intercalated) слоями смектита органическими молекулами и их полимерами. Для описаний взаимодействий глинистых минералов и органических соединений перспективно понятие органophilности смектита с раздвинутыми слоями (organophilic smectite). Они могут оказаться полезными при изучении агрегатообразования в почвах. Вырабатывается понятие фундаментальной частицы (fundamental particle) для описания частиц смешанослойных образований с предельно пептизированными слоями.

ГЕНЕЗИС И ГЕОГРАФИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ПОЧВАХ РОССИИ

Предлагается карта размещения наноскопических минералов почв (таблица, рисунок). В ее основу положена Карта размещения типов изменений смешанослойных минералов почв (Градусов, 1974). Отметим важнейшие закономерности размещения.

В почвенном покрове бореально-гумидных областей России велико разнообразие смешанослойных наноскопических минералов. Они представлены практически всеми группами и видами смешанослойных образований большой группы пород – от ювенильно-гидротермальных до гипергенных и седиментогенных.

Наноскопические, том числе смешанослойные частицы и их ассоциации с более грубыми минералами илистых и коллоидных фракций, характерны для почв как горно-геосинклинальных, так и равнинно-платформенных областей страны. Это отражает единство процессов минералообразования в зоне гипергенеза, седиментогенеза, эпигенетических изменений и почвообразования.

Легенда к карте региональных и локальных проявлений наноскопических частиц в почвах и почвообразующих породах бывшего СССР

Ассоциации наноскопических минералов, образований и соединений	Геологический или почвенный источник минералов	Почвы
Гидроксидно-аллофановый	Выветривание и почвообразование на вулканических пеплах	Пеплопадные, охристые и охристо-подзолистые
Смектитовый каолинит-смектитовый	Гидротермальные сольфатарного типа источники вулканических областей	Примитивные почвы
Каолинит-смектитовый и (или) гетит-гипсбитовый	Древний и современный гумидно-субтропический гипергенез по пропилитизированным или кайнотипным эффузивам	Красноземы, желтоземы, желтоземно-подзолистые
Слюда-смектитовый	Делювий, пролювий, морены эпигенетического (позднего диагенеза или катагенеза) изменения осадочных пород нормально морского типа	Горно-луговые, буроземы, горные черноземы, глубоко-подзолистые
Слюда-смектитовый с блоками пакетов того или другого типа	В почвообразующих суглинках смешанослойные слюда-смектиты с блоками смектитовых пакетов, в гор. А2 – с блоками слюдистых пакетов	Подзолистые, дерново-подзолистые, серые лесные
Смектитовый	Элювии, делювии, пролювии, аллювии измененных траппов плато Путорана, горного обрамления, древних отложений осадочного чехла равнин	Тундровые глеевые, черноземы, каштановые
Каолинит-смектитовый	Продукты древнего гипергенеза внеледовых гумидных областей приокеанического типа	Луговые, луговые черноземы, луговые подбелы, лесные подбелы

Окончание таблицы

Ассоциации наноскопических минералов, образований и соединений	Геологический или почвенный источник минералов	Почвы
Иллитовый слюда-(хлорит)-смектитовый или смектитовый, часто карбонатный	Древние (палеозойские-кайнозойские) отложения, с маломощным чехлом четвертичных суглинков или без него	Дерново-карбонатные, подзолистые остаточнок-карбонатные
Палыгорскитовый карбонатно-гипсовый	Древние озерно-морские эвапоритовые отложения	Серо-бурые и солонцовые, пустынные, небольшими участками в других зонах
Хлорит-смектитовый	Гидротермальное минералообразование по основным эффузивам подвижных поясов альпийского орогенеза и плато Путорана	Грануземы
Тальк-серпентиновый	Выходы ультрабазитов и зон их постмагматических изменений	Почвы на шунгитах, почвы на моренах
Различных наноразмерных частиц и их ассоциаций	Щит в области оледенения и высокогорные системы с маломощным мелкоземом на кислых изверженных и метаморфических породах, песчаные массивы	Подбуры, Fe-Al-гумусовые подзолистые, горно-луговые, горно-степные, включая мерзлотные

Преобладающие в горно-геосинклинальных областях осадочные породы являются источниками наноскопических минералов почв на равнинах. Они в свою очередь унаследовали глинистые минералы континентального стока в весьма отдаленные эвгеосинклинальные (океанические) эпохи развития горных систем.

Минералогический состав и кристаллохимия минералов этих пород были упорядочены более или менее существенно диагенетическими процессами (Холодов и др., 1976). Однако степень эпи



Размещение наноскопических частиц в почвах и почвообразующих породах бывшего СССР (по материалам таблицы). 1–12 – типы ассоциаций наноскопических частиц в почвообразующих породах и почвах, масштаб 1 : 25 000 000.

генетических изменений низкая. Поэтому породы быстро образуют мелкоземистый материал. Накоплению мелкозема способствует присутствие наноскопических смектиноподобных частиц вследствие их способности к набуханию. Выделяются три группы ассоциаций глинистых минералов наноскопического типа. 1.

Вулканокластические осадки с почвенными формами новообразованных соединений – гидроксидов малоподвижных элементов и аллофанами. Им сопутствуют минералы современных гидротермальных источников сольфатарного типа с каолинит-смектитами и пирофиллитами. 2. Минералы основных и ультраосновных пород и продуктов их диспергации и транспорта высоких плато, щитов и горных систем с разнообразными ассоциациями наночастиц, которые, однако, не образуют регионально значимых проявлений: олистостром и смектит-цеолитовых гидротермолитов, гидротермальных сепиолитовых тел (Градусов, 1968; Ратеев, Градусов, 1971). 3. Наиболее однообразна и широко распространена группа ассоциаций смектитов и слюда-смектитов осадочных отложений внутренних областей равнин: Русской, Западно-Сибирской, Центрально-Якутской. Эти ассоциации важны в почвенно-генетико-географическом отношении, так как определяют свойства основных типов почв: дерново-подзолистых и черноземов. Характерная особенность наночастиц здесь – смешанослойный тип с блоковым (сегрегационным) характером чередования пакетов (Градусов, 1976).

На карте показано размещение изменений по профилям почв смешанослойных минералов. С учетом этих материалов можно составить представление о том, как наноскопические минералы изменяются по профилям почв. В почвообразующих покровных и лёссовидных суглинках наноскопический компонент представлен блоками смектитовых пакетов в структуре смешанослойного слюда-смектита, а в лёссовидных суглинках – с участием индивидуального (синтетического) смектита. В подзолистых почвах целинных обстановок в гор. А2 исходного смектитового компонента практически нет. В черноземах количество смектитового компонента в илистом веществе остается постоянным, но его частицы участвуют в агрегатах песчано-пылевой размерности повышенной прочности. В сероземах наноскопический компонент представлен только слюда-смектитами, которые относятся к синтети-

ческим продуктам диагенетических изменений пород. По профилям сероземов содержание минерала не изменяется. Он участвует в коллоидальных частицах песчано-пылевой размерности, которые вследствие набухания смектитового компонента образуют илистый материал, рассматривавшийся как синтетический продукт оглинивания на небольшой глубине от поверхности почвы.

Исследование бурых лесных и коричневых почв Кавказа и гор Средней Азии показало, что наноскопический смектит является результатом замещения вулканического стекловатого базиса в морском бассейне или продуктом гидротермального генезиса, подобно асканиту. В почвах минерал разупорядочивается и в небольшой мере в верхних горизонтах бурых лесных и желто-бурых почв замещается каолинит-смектитом. В красноземах смектитовый компонент замещен каолинит-смектитом полностью.

В красных ферраллитных почвах гумидных и субгумидных тропических областей наноскопический компонент различен в зависимости от геотектоники регионов. В почвах геосинклинальных областей наноскопический смектит замещается каолинит-смектитом, в платформенных областях почвообразующие породы уже содержат каолинит типа фэйр-клей, который следует рассматривать как каолинит-смектит с единичными пакетами смектитового типа. При почвообразовании смектитовые пакеты растворяются, и структура каолинита упорядочивается (рафинируется).

В верхних этажах земной коры нет наноскопических минералов и образований, связанных с кислыми изверженными породами.

В целом, наноскопические частицы почв бореального пояса определяются почвообразующими породами. Исключением являются почвы вулканических областей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мобилизация и осмысление накопленных в почвоведении методических подходов, материалов, наблюдений и представлений на основе методов, понятий и конструктивных разработок с точки зрения наноскопических идей и технологий позволит углубить первоосновные по своей значимости знания как естественноисторического, так и производственного типа.

1. Биокосное вещество по В.И. Вернадскому представляет собой одно из главных проявлений наноскопических сонахождений и взаимодействий минеральных и органических веществ, а также биоса.

2. Прогноз трансформации веществ почв и процессов почвообразования в связи с изменениями географической среды определяется участием наноскопических минералов и соединений: органических и минеральных, живого вещества.

3. Главными направлениями исследований на наноскопических принципах являются:

а) агрегатообразование как фундаментальное состояние почв, в основе которого лежат сонахождения и взаимодействия смектитового и близких ему по свойствам минеральных компонентов тонкодисперсного вещества почв и органических соединений, включая собственно гумусовые вещества;

б) макропроцессы почвообразования: подзолистый и черноземообразование – в естественных и антропогенно измененных условиях;

в) оценка и рекомендации агроэкологического состояния с учетом функционирования в почвах наноскопических веществ;

г) разработка инновационных принципов рекультивации и мелиорации земель на основе приемов, технологий и прогнозирования изменений земель с учетом знаний о географии наноскопического вещества зон активного влагооборота почвенно-грунтовых толщ.

Одна из задач почвоведения заключается в углублении знаний о наноскопических веществах и процессах, а также их изменениях в разных агроэкосистемах на основе использования наноскопических понятий, методов и технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вернадский В.И. Об участии живого вещества в создании почв // Тр. по биогеохимии и геохимии почв. М.: Наука, 1992. С. 282–302.

Гедройц К.К. Ультрамеханический состав почв и зависимость его от рода катиона // Избр. соч. М.: Сельхозгиз, 1955. С. 387–406.

Градусов Б.П. Сепиолит и палыгорскит из Кургашинокана // Литология и полезные ископаемые. 1968. № 3. С. 142–147.

Градусов Б.П. Рентгендифрактограммы и прямые Фурье-преобразования дифракционных картин смесей иллита, слюда-сметита и монтмориллонита // Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1971. №12. С. 86–92.

Градусов Б.П. Размещение типов изменений смешанослойных образований в почвообразующих породах и почвах // Литология и полезные ископаемые. 1974. №2. С. 79–86.

Градусов Б.П. Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М.: Наука, 1976. 125 с.

Осинов В.И., Соколов В.Н., Еремеев В.В. Глинистые покрышки нефтяных и газовых месторождений. М.: Наука, 2001. 238 с.

Ратеев М.А., Градусов Б.П. Типы смешанослойных образований слюда-монтмориллонитового ряда в метабентонитах силура-ордовика Прибалтики // Литология и полезные ископаемые. 1971. № 2. С. 74–92.

Роде А.А. Почвообразовательный процесс и эволюция почв // М.: Гос. Изд-во географической лит-ры, 1947. 141 с.

Садовский М.А., Болховитинов Л.Г., Писаренко В.Ф. О свойстве дискретности горных пород // Физика земли. 1982. №12. С. 3–18.

Холодов В.Н., Градусов Б.П., Чижикова Н.П. глинистые минералы в чокракско-караганских отложениях восточного предкавказья // Литология и полезные ископаемые. 1976. №5. С. 49–6.

Gradusov B.P. Global laws of genesis and geography nanoscopic the near order minerals in soilforming rocks and soil // World Congress of Soil Science. Philadelphia, 2006. P. 96–97.

Lei Song, Yuan Hu, Shaofen Wang, Zuyao Chena, Weicheng Fana Study on the solvothermal preparation of polyethylene / organophilic Montmorillonite Nanocomposites // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. 3152–3155.

Lessovaia S.N., Goilo E.A. Composition and sustainability of smectites nanoparticles in boreal acid soils // World Congress of Soil Science. Philadelphia, 2006. P. 92–95.

Nadeau P. H. The physical dimensions of fundamental clay particles // Clay Minerals. 1985. V. 20. P. 499–514.

Tessier D. Identification of clay – Data from investigations with strongly hydrated systems // Proc. of 20th colloquium of international potash institute. Wien, 1987. P. 11–43.