

ПОЧВЕННЫЕ КОЛЛОИДЫ И ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВЫ

Основоположником науки о коллоидах по праву считается К.К. Гедройц.

В состав почвенной массы входят частицы разного размера. Самые мелкие из них (от 0,2 до 0,001 мкм) относятся к коллоидам. Образуются они путем диспергации (раздробления) более крупных частиц или путем конденсации молекул в агрегаты молекул.

В почвах коллоиды образуют двухфазную систему, состоящую из *дисперсной фазы (твердые коллоидные частицы)* и *дисперсионной среды (почвенный раствор)*. Высокодисперсные системы по величине частиц делятся на три группы:

- 1) предколлоидные системы (диаметр частиц 1 мкм...100 нм);
- 2) коллоидные системы (диаметр частиц 100...1 нм);
- 3) молекулярные растворы (диаметр частиц < 1 нм).

Коллоиды в почвах представлены сложной системой минеральных, органических и органоминеральных соединений. В большинстве почв преобладают минеральные коллоиды, на долю которых приходится 85...90% их общей массы (А.Ф. Тюлин).

К минеральным коллоидам относятся глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, галлуазит, гидрослюда, иллит, вермикулит и др.); гидроксиды железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), марганца ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), кремния ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и их комплексные соли – коагели. *К органическим* — аморфные гумусовые вещества, некоторые полисахариды и клетки наиболее мелких бактерий. *Органоминеральные* коллоиды представлены сложными образованиями гумусовых веществ с минеральными коллоидами.

Основное свойство коллоидов — способность к поглощению веществ из растворов как в виде молекул, так и в виде ионов. Поглощенные вещества могут обмениваться на другие, находящиеся в растворе, т.е. коллоиды обуславливают поглотительную и обменную способность почв. Это свойство определяется высокой реакционной способностью, обусловленной большой суммарной и удельной поверхностью ($\text{м}^2\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{см}^3$), которая тем больше, чем выше дисперсность коллоидов (табл. 5.1). Если в почве содержится 10% коллоидных частиц, то сумма их поверхности на площади 1 га составит 70 тыс. га.

С увеличением суммарной поверхности растет суммарная поверхностная энергия и возрастает химическая активность коллоидов. Удельная поверхность выше в суглинистых почвах, чем в песках и супесях, и выше в гумусовом горизонте, чем в нижележащих. Удельная поверхность коллоидов в гумусовых горизонтах суглинистых дерново-подзолистых почв составляет 29 $\text{м}^2/\text{г}$, серых лесных — 33 $\text{м}^2/\text{г}$ и чернозёмов — 48 $\text{м}^2/\text{г}$. Свободная поверхностная энергия коллоидов стремится к сокращению, что

достигается или укрупнением частиц, или путем физической адсорбции на их поверхности молекул некоторых веществ.

Вторая характерная особенность коллоидов — наличие двойного электрического слоя ионов на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Коллоид имеет сложное строение. Внутренняя часть, состоящая из агрегатов аморфного или кристаллического вещества разного химического состава, называется *ядром* (рис.1).

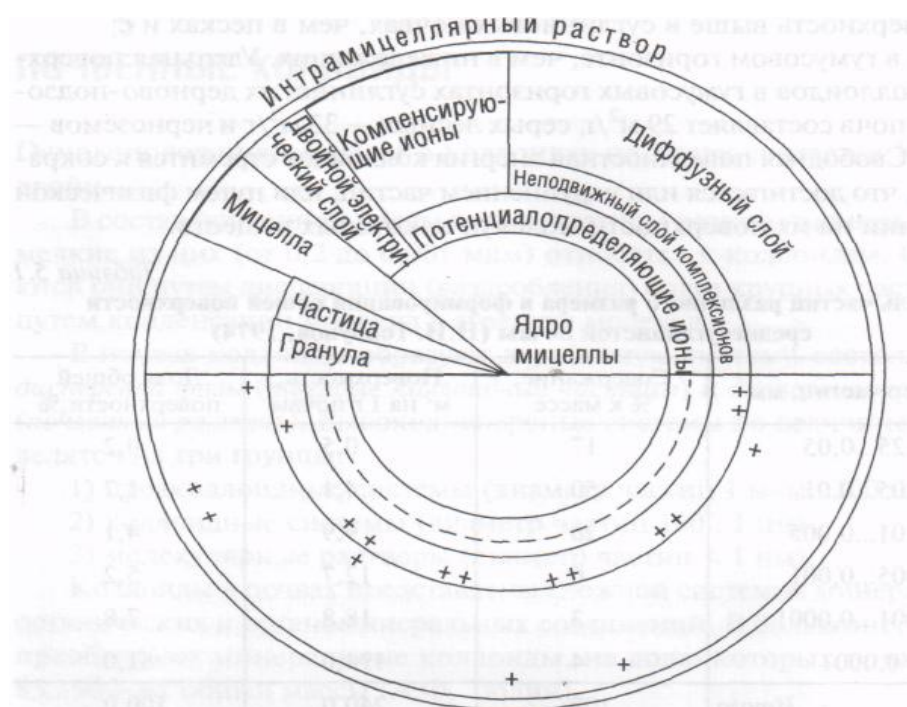


Рис. 1. Схема строения коллоидной мицеллы (по Н.И. Горбунову)

На его поверхности расположен слой прочно удерживаемых потенциалопределяющих ионов, которые вместе с ядром образуют *гранулу*. Вокруг гранулы в два слоя располагаются ионы противоположного (компенсирующего) заряда. К грануле примыкает слой неподвижных противоионов, прочно удерживаемых электростатическими силами ионов потенциалопределяющего слоя, образуя вместе с гранулой *частицу*. Часть противоионов удалена от частицы, их связь с ней по мере удаления уменьшается. Это *диффузный слой*, ионы которого способны к эквивалентному обмену на ионы того же заряда из дисперсионной среды и вместе с частицей образуют *коллоидную мицеллу*. Свободный электрический заряд коллоидной частицы (дзета-потенциал) — разность потенциалов вследствие удаления частиц противоионов от границы компенсирующего слоя к внешней границе диффузного слоя

Он колеблется от 0 до 40...60 мВ. Коллоидная мицелла электронейтральна при дзета-потенциале, равном нулю, что является изоэлектрической точкой коллоида.

Заряд коллоида появляется в связи с нарушением равновесия между зарядами, расположенными на поверхности раздела твердая частица —

раствор, а также в связи с изменением химического состава и структуры коллоидного вещества.

В зависимости от заряда ионов потенциалоопределяющего слоя коллоиды делятся на *ацидоиды* — отрицательно заряженные, *базоиды* — положительно заряженные и *амфолитоиды*, имеющие в кислой среде положительный заряд, в щелочной — отрицательный. К ацидоидам относятся глинистые минералы, гидроксиды кремния и марганца, гумусовые кислоты и органоминеральные коллоиды. В качестве базоидов в кислой среде выступают гидроксиды железа и алюминия, белки, тела мелких бактерий, которые в щелочной среде имеют свойства ацидоидов. В кислой среде, когда в растворе много ионов H^+ и мало ионов OH^- , молекулы гидроксидов алюминия и железа диссоциируют как основания, посылая в окружающий раствор ионы OH^- , и приобретают положительный заряд:



При щелочной реакции, наоборот, они ведут себя как кислоты, посылая в окружающий раствор ионы H^+ , и приобретают отрицательный заряд:

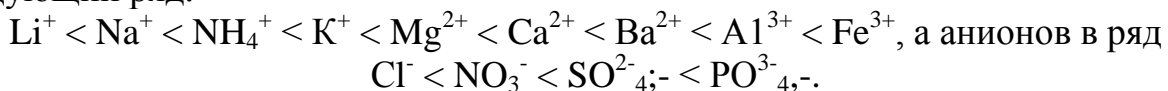


Отрицательный заряд глинистых минералов возникает в результате изоморфных замещений части ионов кремния внутри кремнекислородных тетраэдров на трехвалентные ионы алюминия. В алюмогидроксильных октаэдрах часть трехвалентных ионов алюминия может быть замещена на двухвалентные ионы магния. Отрицательный заряд может вызывать и наличие свободных ионов кислорода на краях слоя кремнекислородного тетраэдра, которые соединяются с одним ионом кремния, а вторая валентность при этом остается свободной для связи с: ионом водорода или основанием. Возникающий отрицательный заряд компенсируется соответствующим количеством катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , которые могут обмениваться на катионы почвенного раствора.

При этом катионы, компенсирующие отрицательный заряд, могут попадать как на поверхность, так и в межпакетные пространства кристаллической решетки глинистых минералов, увеличивая тем самым поглонительную способность глинистого минерала. Последняя выше у монтмориллонита по сравнению с каолинитом, который, кстати, может приобретать положительный заряд в кислой среде.

Коллоиды в почве могут находиться в состоянии *геля* (коллоидный осадок) или *золя* (коллоидный раствор). Золь может переходить в гель, и наоборот. Первый процесс называется *коагуляцией*, второй — *пептизацией*. Переход коллоидов из одного состояния в другое обусловлен изменением электрического потенциала коллоидных частиц и зависит от степени их *гидратации*. Однако заряженные частицы, отталкиваясь друг от друга, могут долго находиться в растворе, не образуя осадка и не укрупняясь. Коагуляция вызывается действием электролитов, несущих противоположный заряд. При этом коллоиды теряют заряд и слипаются в агрегаты: ацидоиды — под действием катионов, базоиды — под действием анионов. Схематически механизм коагуляции проявляется как нейтрализация заряда коллоидных

частиц и снижение их гидратации, в результате чего они могут соединяться (склеиваться) друг с другом. Коагулирующая способность электролитов зависит от массы и валентности иона: чем выше валентность и чем больше масса в пределах одной валентности, тем выше его коагулирующее действие. По К. К. Гедройцу, коагулирующая способность катионов располагается в следующий ряд:



Исключение составляет H^+ , который стоит между двухвалентными Mg и Ca, обладая наименьшей атомной массой (1). Это объясняется тем, что коагулирующая способность ионов зависит от степени гидратации или сольватации ионов. Каждый ион окружен диполями воды (H^+OH^-), и чем больше водная пленка, тем меньше его коагулирующая способность, так как сильногидратированный ион не может достаточно близко подойти к частице.

Если степень гидратации иона Ca принять за 100, то по относительной степени гидратации ионы других элементов расположатся в следующий ряд: Mg — 101, K — 178, N — 452, Li — 552. Ион водорода характеризуется малой степенью гидратации, присоединяет только одну молекулу воды, образуя гидроксоний (H_3O^+), чем и объясняются его хорошие коагулирующие свойства и энергичное поглощение. Постоянного места в ряду поглощения H^+ не имеет, так как его поглощение зависит от состава твердой фазы почвы.

При насыщении одновалентными катионами коллоиды находятся преимущественно в состоянии золя, а чем выше заряд и ниже степень гидратации, тем сильнее поглощение иона и его коагулирующее действие. Коагуляция может происходить также при встрече разнозаряженных коллоидных частиц, которые, соединяясь друг с другом, образуют *коагель*.

При прочих равных условиях пептизация происходит при уменьшении концентрации солей в растворе. Коллоиды, легко переходящие из геля в золь, называются обратимыми. Обратимыми являются *гидрофильные* коллоиды, насыщенные высокогидратированными одновалентными катионами, необратимыми — *гидрофобные* коллоиды, насыщенные двух- и особенно трехвалентными катионами с низкой степенью гидратации (низкой обводненностью).

Особым видом коагуляции является *тиксотропия*: когда масса геля неотделима от золя, образуется студень, который можно превратить в состояние золя при механическом воздействии. Тиксотропия распространена в почвах, образующихся под воздействием вечной мерзлоты.

От состава и свойств коллоидов зависит поглощательная способность почвы, ее биологическая активность и агрофизические свойства, аккумуляция гумуса и питательных элементов.

Одним из основополагающих путей оптимизации свойств почвы под влиянием антропогенной нагрузки является всесторонняя оценка органоминеральных коллоидов.

По К.К. Гедройцу, **поглощательная способность** — это способность почвы задерживать соединения или их части, находящиеся в растворенном

состоянии, а также коллоидально распыленные частички минерального и органического вещества, живые микроорганизмы и грубые суспензии.

Поглотительная способность обусловлена наличием **почвенного поглощающего комплекса (ППК)**, основную часть которого составляет совокупность минеральных, органических и органоминеральных коллоидов и через который почва снабжает растения влагой, минеральными и частично органическими соединениями.

В зависимости от характера поглощения К.К. Гедройц выделил пять видов поглотительной способности: механическую, физическую, химическую, физико-химическую (обменную или коллоидно-химическую) и биологическую.

Механическая поглотительная способность почвы обусловлена наличием в ней капилляров и пор, в которых задерживаются твердые частицы, крупнее, чем система пор, а благодаря строению капилляров в виде кривых и ломаных линий фильтруются суспензии. Поэтому можно не опасаться вымывания тонкоразмолотых удобрений. Способность почвы задерживать твердые частицы используется для заиливания (кольматажа, кольматирования) дна и стенок каналов с целью уменьшить потери воды. В природных условиях этот вид поглотительной способности обуславливает накопление и сохранение ила, приносимого внешними водами на заливные луга и пониженные части полей.

Физическая поглотительная способность — способность почвы поглощать из раствора целые молекулы растворенных минеральных и органических веществ и молекулы воды. Она обусловлена высокой поверхностной энергией, которая возрастает с увеличением площади суммарной поверхности частиц дисперсной фазы. Значительная часть этой энергии остается свободной и стремится к наибольшему сокращению. Это достигается укрупнением частиц или путем адсорбции некоторых веществ.

Различают положительную и отрицательную адсорбцию. *Положительная адсорбция* характерна для молекул многих органических кислот и оснований, спиртов, высокомолекулярных органических веществ, в том числе водорастворимых гумусовых кислот. Молекулы этих веществ притягиваются к поверхности частиц, поэтому вблизи ее создается повышенная концентрация раствора, а на некотором удалении от нее — пониженная. Для большинства растворов минеральных солей и кислот характерна наоборот, *отрицательная адсорбция*. При взаимодействии с частицами почвы к поверхности притягиваются молекулы воды. Вследствие этого концентрация данных веществ уменьшается у поверхности и увеличивается в удалении от нее. Например, отрицательная адсорбция наблюдается при взаимодействии с почвой хлоридов и нитратов, которые не закрепляются почвой, а передвигаются вместе с почвенной влагой вниз по профилю и могут попадать даже в грунтовые воды. Таким образом, вещества с отрицательной адсорбцией вымываются легко, а с положительной — с большим трудом, что надо учитывать при внесении удобрений и пестицидов.

Физическая поглотительная способность определяет наличие молекулярно-связанной воды в почве, которая может сорбироваться как из парообразного, так и из жидкого состояния, образуя прочносвязанную (гигроскопическую) и рыхлосвязанную (пленочную) влагу. Сорбция воды почвой сопровождается выделением тепла, которое называется *теплотой смачивания* и характеризует гидрофильность. Максимальной теплотой смачивания обладают гумусовые вещества. Сухая почва сорбирует газы, при этом тоже выделяется тепло. Размеры сорбции зависят от температуры и давления, при этом прочность связи имеет ряд $N_2 < O_2 < CO_2 < NH_3 < H_2O$ (пар).

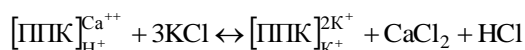
Химическая поглотительная способность (хемосорбция) связана с образованием в почвах в результате химических реакций нерастворимых или труднорастворимых соединений, выпадающих из раствора в осадок. Например:

1. $[ППК]^{Ca^{2+}} + Na_2SO_4 \rightarrow [ППК] 2Na + \downarrow CaSO_4$
2. $[ППК]^{Ca^{2+}} + 2NaHCO_3 \rightarrow [ППК] 2Na + Ca(HCO_3)_2$
 $Ca(HCO_3)_2 + H_2O \rightarrow \downarrow CaCO_3 + CO_2$
3. $Al(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow \downarrow AlPO_4 + 3H_2O$
4. $Fe(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow \downarrow FePO_4 + 3H_2O$

Свежеосажденные фосфаты алюминия и железа могут усваиваться растениями, но со временем они кристаллизуются и становятся малодоступными. Ретроградация фосфатов (переход легкоусвояемых фосфатов в трудноусвояемые) в результате химического поглощения для разных почв проявляется в такой последовательности: чернозёмы < серозёмы < дерново-подзолистые почвы < краснозёмы, т.е. она проявляется прежде всего на кислых почвах. Поэтому на кислых почвах лучше вносить гранулированный суперфосфат, а порошковидный следует вносить локально, т.е. надо ограничить его взаимодействие с почвенными частицами.

К химическому виду поглощения относят *адгезию* — склеивание поверхностей различного состава и строения под действием разных сил и *комплексобразовательную адсорбцию* поливалентных катионов из почвенного раствора за счет образования координационных связей при их взаимодействии с сорбированным органическим веществом. В результате этих процессов образуется глиногумусовый комплекс, играющий важную роль в образовании органоминеральных коллоидов. К этому виду поглощения также относят *окклюдование* — механический захват фосфатов аморфным кремнезёмом.

Физико-химическая (обменная) поглотительная способность, или коллоидно-химическая адсорбция, обусловлена наличием на поверхности коллоида электрического заряда. Так как в почве преобладают отрицательно заряженные коллоиды (ацидоиды), то сильнее выражена способность почвы к обменному поглощению катионов, нежели анионов. Обмен протекает по схеме:



При этом виде поглощения концентрация почвенного раствора не изменяется, а меняется только его состав, в то время как при химическом поглощении изменяются и состав, и общая концентрация почвенного раствора.

Основные закономерности обмена.

1. Обмен между катионами почвенного раствора эквивалентен обмену между поглощенными катионами, т.е. при поглощении почвой катиона из раствора в раствор из почвы переходит такое же количество вытесняемого катиона.

2. Реакции обмена обратимы.

3. Реакции обмена подчиняются закону действующих масс (Е.Н. Гапон). Чем больше в растворе концентрация вытесняющего катиона и чем меньше содержание вытесняемого, тем больше вытесняющего катиона поглотится почвой. Если обмениваются одновалентные катионы, то при установлении равновесия соотношения их в растворе пропорциональны их поглощенному состоянию.

Биологическая поглотительная способность присуща корневым системам и населяющим почву низшим растениям и микроорганизмам. Все вещества, вошедшие в состав их тел и необходимые для их жизнедеятельности, тем самым уже предохраняются от выщелачивания из почвы. Биологическая поглотительная способность может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Положительным является связывание нитратов, не усвоенных растениями. На примере нитратов обнаруживается и отрицательное проявление биологического поглощения. Если внести в почву солому, то проявится азотное голодание растений, так как солома вызывает сильное размножение микробов, разлагающих клетчатку и отнимающих нитраты у высших растений. Вообще биологическая поглотительная способность характеризуется высокой избирательной способностью почвенной биоты и корневой системы растений к элементам питания.