

## К ВОПРОСУ О ФОРМАХ И МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНЫХ ФОРМ КРЕМНИЯ В ПОЧВЕ

И.М. Ибатуллин<sup>1</sup> – аспирант, И.Н. Салимзянова<sup>2</sup> – к.с.-х.н., А.А. Лукманов<sup>2</sup> – д.с.-х.н.

<sup>1</sup>Казанский государственный аграрный университет, г. Казань, РФ, e-mail: kandidatagrotat@gmail.com

<sup>2</sup>ФГБУ ЦАС «Татарский», г. Казань, РФ

**Аннотация.** Рассмотрены формы кремния в почвах. В качестве экстрагентов кремния из серой лесной почвы использованы дистиллированная вода, растворы кислот (0,1н HCl, 0,01н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и соли (0,01М CaCl<sub>2</sub>). Показана возможность определения кремния с использованием ИСП-АЭ. Сделано предположение, что удачными экстрагентами доступных форм являются H<sub>2</sub>O (для определения моно- и поликремниевых кислот), 0,1н HCl (для аморфных форм).

**Ключевые слова:** кремний, почва, растение, метод, спектрометрия, экстракция.

**Введение.** Кремний расположен в IV группе периодической системы Д.И. Менделеева под углеродом. Он является пьез элементом, способным превращать механическую энергию в электрическую, световую – в тепловую. Кремний является полупроводником и широко применяется в микроэлектронике. Также кремний много веков применяется в строительстве (песок, цемент, кирпичи), быту (стекло, фарфор, керамика и др.), в ювелирной промышленности и других сферах (рисунок 1).



Рисунок 1. Основные сферы применения кремния

Кремний занимает 2 место после кислорода по запасам на Земле. Его массовое содержание в земной коре составляет 23,8 %. В чистом виде он практически не встречается, в основном находится в виде соединений, преимущественно оксидов и солей в составе минералов. Около 75% литосферы содержат различные соли кремневых кислот и минералов (песок, кварциты, кремень, слюды, полевые шпаты и т. д.). Поэтому можно сказать, что кремний играет такую же роль в минералах и горных породах, что и углерод в органическом мире. Очевидно, что, имея такое широкое распространение в природе, указанный элемент присутствует и в живых организмах. Изучение кремния как источника питания растений началось одновременно с такими макроэлементами, как азот, фосфор и калий. В частности, академик В.И. Вернадский подчеркивал важную биогеохимическую роль кремния и невозможность существования без него живых организмов. Понятно, что растение не может поглощать кремний напрямую из кварца и других нерастворимых породообразующих минералов. Что касается определения доступных форм кремния, то этот вопрос до

настоящего времени проработан неокончательно. Поэтому встает задача изучения доступных форм кремния в почве и разработка оптимальных методов применительно к условиям и почвам Татарстана.

**Материалы и методы.** Объект исследования – содержание кремния в почве, предмет исследования – оценка обеспеченности серой лесной почвы реально и потенциально доступной формой кремния. Формы кремния в почвах, их доступность растениям и возможные методы определения оценены на основе аналитического обзора литературы. В основу испытанного нами определения кремния положена «Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрофотометрии с индуктивно связанной плазмой (ПНД Ф 14.1:2:4.135-98)», допущенная для целей государственного экологического контроля.

Образцы серой лесной почвы заливали различными экстрагентами (дистиллированная вода, растворы 0,1 н HCl; 0,01н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,01М CaCl<sub>2</sub>) при соотношении «почва: раствор» 1:10. После предварительного взбалтывания пробы на ротаторе в течение 5 минут, 1, 2, 24 часов и отфильтровывания раствора содержание кремния определили атомно-эмиссионным методом с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме (ИСП-АЭ).

**Основная часть статьи.** Кремниевые соединения в почве могут находиться в различных фазах: жидкой, твердой, которая подразделяется на кристаллическую и аморфную формы (рисунок 2) [1].



Рисунок 2. Различные фазы соединений кремния в почве.

Причем указанные формы кремния претерпевают взаимные превращения в системе почва-растение (рисунок 3) [1].

Естественно, встает вопрос анализа перечисленных форм кремния. Определение твердой кристаллической формы не имеет практического смысла, так как в минеральной форме кремний является инертным, не растворяется в воде и не может усваиваться живыми организмами. При этом аморфная форма кремния уже представляет больший интерес для анализа, так как при определенных условиях они могут разлагаться и растворяться до кремниевых кислот. Наибольшее значение среди жидкой фазы кремниевых соединений имеют монокремниевые кислоты, так как растения и почвенные микроорганизмы способны усваивать лишь мономеры кремниевой кислоты и ее анионы [2].

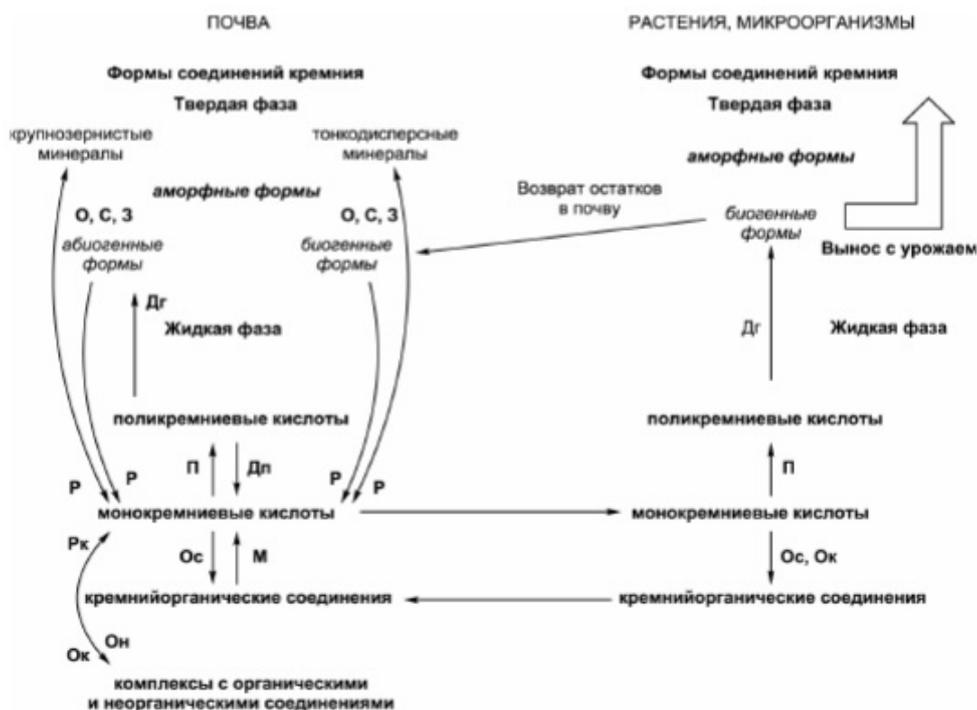


Рисунок 3. Взаимопревращение форм кремния в системе почва – растение

В почве устанавливается равновесие между растворимыми и минеральными формами кремния. Например, дегидратация моно- и поликремниевой кислот приводит к образованию аморфного кремнезема, который, в свою очередь, обладает наивысшей растворимостью по сравнению с другими кремний содержащими минералами и при поступлении дополнительной влаги в почву становится источником кремниевых кислот и контролирует их концентрацию в почвенном растворе.

В связи с отмеченными особенностями и взаимными трансформациями кремниевых соединений в почве возникают трудности с анализом различных форм кремния в почве и методологическая база не до конца проработана.

Для анализа различных форм кремния применяются разные методы. Общепринятые методики определения кремния в почве основаны на экстракции образцов разными реагентами, такими как: кислоты, щелочи, водные и солевые вытяжки. Водные вытяжки и растворы солей извлекают наиболее быстрорастворимые формы кремнезема: монокремниевые кислоты (обозначаются понятием актуальный кремний) и поликремниевые кислоты, которые присутствуют в растворе одновременно с мономерными. Аморфные формы кремния растворяются в кислых вытяжках, позволяя охарактеризовать общее количество растворимых форм кремния или потенциальный кремний. Метод экстракции 0,1 н. HCl по сравнению с остальными считается наиболее информативным и позволяет интерпретировать полученные данные как потенциальное содержание биогеохимически активного кремния в почве [3]. Щелочь и ультразвук разрушают полимерные связи и поэтому используются для определения поликремниевых кислот (путем анализа фотометрическим методом содержания монокремниевых кислот после деполимеризации).

При оценке уровня дефицита кремния в почве нужно оценить, прежде всего, монокремниевые кислоты, которые поглощаются растением и общее количество растворимых форм кремния, т.е. надо знать актуальный и потенциальный кремний. Также для удобства восприятия информации применяют интегрированный показатель или активный кремний, который рассчитывается по формуле [1]:

$$\text{Активный Si} = 10 * \text{Актуальная форма Si} + \text{Потенциальная форма Si}$$

С учетом указанных трех показателей почвы по уровню дефицита кремния можно разделить на 4 категории (таблица 1).

Таблица 1. Классификация почв по уровню дефицита кремния

Дефицит кремния в почве	Содержание форм кремния в почве, мг/кг		
	актуальный	потенциальный	активный
Отсутствует	>40	>600	> 1000
Низкий	20—40	300—600	500—1000
Средний	10—20	100—300	200—500
Высокий	0—10	0—100	0—200

Водные, кислотные солевые, щелочные вытяжки кремния в дальнейшем можно анализировать различными методами, которые представлены ниже (таблица 2) [4].

Таблица 2. Методы и пределы обнаружения кремния в водных растворах

Метод	Тип	Предел обнаружения, г
Гравиметрия	химический	$10^{-7} - 10^{-9}$
Титриметрия	химический	$10^{-8} - 10^{-9}$
Электрохимические	физико- химический	$10^{-10} - 10^{-11}$
Спектрофотометрия	физико- химический	$10^{-10} - 10^{-11}$
Атомно-эмиссионная спектрометрия	физико- химический	$10^{-10} - 10^{-11}$
Атомно-абсорбционная спектрометрия	физико- химический	$10^{-13} - 10^{-14}$
Масс-спектрометрия	физико- химический	$10^{-14} - 10^{-15}$

Титриметрические, электрохимические, колориметрические и фотометрические методы определения кремния в воде основаны на разных принципах учета образующейся с молибдатом аммония кремнемолибденовой гетерополикислоты [5]. Эти методы широко применялись до XXI века и хорошо себя зарекомендовали, однако они трудоемки, длительны, имеют ограниченный предел обнаружения, кроме того, почвенные фосфаты также могут реагировать с молибденово-кислым аммонием, что может привести к искажению результатов.

Поэтому в настоящее время все чаще применяются более точные, быстрые и удобные методы спектрометрии. Однако большинство методик анализа доступных форм кремния написано для колориметрических и фотометрических методов. Поэтому данное исследование посвящено изучению оптимальных условий (выбора оптимального экстрагента и длительности экстракции) и условиям применения для определения доступных форм кремния для серых лесных почв Татарстана и сопоставлению результатов с теоретическими данными.

**Результаты.** Для анализа брали 5 г серой лесной почв на 50 мл раствора с водной, соляной (0,01M CaCl<sub>2</sub>) и кислотной вытяжками (0,1н HCl; 0,01н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и при разных сроках встряхивания на ротаторе и определяли содержание кремния в полученном растворе методом атомно-эмиссионной спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме. Предварительные результаты показали, что максимальное суммарное значение мономерной и полимерной формы кремния достигается при экстрагировании водой при времени встряхивания пробы в течение 1 часа и составляет 131 мг/кг. Для соляной вытяжки (0,01M CaCl<sub>2</sub>) результаты оказались ниже. Что касается кислотных вытяжек, то здесь при определении содержания аморфного (потенциального кремния) себя лучше всего зарекомендовала 0,1н соляная кислота при времени экстрагирования в течение 1 суток.

**Обсуждение.** Как и для фотометрических методов, экстракция пробы дистиллированной водой с 60 минутным встряхиванием на ротаторе показала наибольшую эффективность при определении наиболее доступных форм кремния по сравнению с экстракцией раствором хлорида кальция. Литературные данные подтверждают, что подобная же картина характерна и для фотометрических методов, где экстракция дистиллированной водой наиболее часто применяется для определения содержания монокремниевой кислоты напрямую и поликремниевых кислот после обработки пробы ультразвуком или щелочью с

целью их деполимеризации. Все дело в том, что фотометрические методы могут обнаружить только монокремниевые кислоты, так как только они образуют окрашенный комплекс с молибдатом аммония. Спектрометрический метод позволяет обнаружить сумму мономерных и полимерных форм кремниевых кислот без необходимости деполимеризации последних, так как в индуктивно связанной аргоновой плазме определяется кремний по спектру как элемент вне зависимости от формы, к которой он находится. В результате, это упрощает методику, позволяя обойтись без применения ультразвука или щелочи.

Так же с литературными данными фотометрических методов анализа согласуются результаты определения аморфного кремния, где 0,1н HCl показала себя лучше, чем 0,01н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. То есть соляная кислота по сравнению с серной, экстрагирует в течение суток все доступные растворимые формы кремния из образца, и значение потенциального кремния составляет 337мг/кг, что говорит о небольшом дефиците. Для иных экстрагентов и условий взбалтывания получили результаты меньше, т.е. в этом случае мы определяем не весь потенциально доступный кремний.

По показателю потенциального кремния можно судить о наличии или отсутствии дефицита кремния в почве. Значение потенциального кремния 337 мг/кг говорит о его низком дефиците в почве. Для серых лесных почв в литературе отмечается небольшой дефицит кремния, что соответствует полученным предварительным опытными данным, что позволяет сделать вывод, что путь исследования выбран верно. В дальнейшем планируется проверить содержание кремния и атомно-эмиссионным методом с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме и на других типах почв Республики Татарстан.

**Заключение.** Кремний является вторым по распространенности элементом после кислорода, как в литосфере, так и в почве. В почве он в основном встречается в виде: диоксида кремния, который может быть как в кристаллической (кварцы, горный хрусталь), так и в аморфной форме (опал, халцедон); моно-, пиро-, димета-, поли- кремниевых кислот; а также силикатов (солей кремниевой кислоты). Кремний растениями поглощается в виде анионов монокремниевой кислоты. Хотя валовые запасы кремния во всех почвах оцениваются как высокие, его доступные растениям формы в корнеобитаемом горизонте часто оказываются в дефиците.

Атомно-эмиссионный метод с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме (ИСП-АЭ) может применяться для анализа биодоступных форм кремния. В условиях серых лесных почв лучшим экстрагентом моно- и поликремниевых кислот оказалась дистиллированная вода и 0,1 нормальная соляная кислота для потенциальной (аморфной) формы.

#### **Библиографический список**

1. Матыченков И.В., Хомяков Д.М., Пахненко Е.П., Бочарникова Е.А., Матыченков В.В. Подвижные кремниевые соединения в системе почва-растение и методы их определения. // Вестник Московского университета. Сер.17. Почвоведение. 2016. №3. С. 37-44.
2. Ma J.F. Function of silicon in higher plants // WEG Muller. Progress in Molecular and Subcellular biology. Vol. 33. Berlin; Heidelberg. 2003. P. 127—147.
3. Титова В.И, Дабахова Е.В., Дабахом М.В. Агро- и биохимические методы исследования состояния экосистем. Н.Новгород, 2011. 169 с.
4. Шуваева О.В. Современное состояние и проблемы элементного анализа вод различной природы: аналитический обзор / О.В. Шуваева; (АН СССР), Сибирское отделение (СО), Институт неорганической химии им. А. В. Николаева (ИНХ); под ред. И. Р. Шелпаковой. Новосибирск: 1996. 48 с.
5. Камбалина М.Г. Определение общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах методами атомно-адсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и спектрофотометрии: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Томск, 2014. 139 с.