

На правах рукописи

ФЕДОТОВ ГЕННАДИЙ НИКОЛАЕВИЧ

ГЕЛЕВЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЧВАХ

Специальность 03.00.27 – почвоведение

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора биологических наук**

Москва – 2006

Работа выполнена в Московском государственном университете леса и на факультете почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные консультанты:

доктор биологических наук, профессор А.И. Поздняков;
академик РАН, доктор химических наук, профессор Ю.Д. Третьяков.

Официальные оппоненты:

доктор биологических наук, профессор А.Д. Фокин;
доктор биологических наук, профессор М.А. Мазиров;
доктор химических наук, профессор А.В. Перцов.

Ведущее учреждение – Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (г. Пушкино)

Зашита состоится 31 марта 2006 г. в 15 часов 30 минут в аудитории М-2 на заседании диссертационного совета Д 501.001.57 при Московском государственном университете им. М В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке факультета почвоведения МГУ.

Автореферат разослан « » февраля 2006 г.

Приглашаем Вас принять участие в обсуждении диссертации на заседании специализированного совета или прислать отзывы на диссертацию в 2-х экземплярах, заверенные печатью по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, ф-т Почвоведения, Ученый совет.

Ученый секретарь
диссертационного совета

А С Никифорова

2006A
1776

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Коллоидная составляющая почв издавна привлекала внимание почвоведов (Way, 1850 и 1852; Van Bemmelen, 1888; Гедройц, 1922; Глинка, 1924; Витнер, 1941). Было установлено, что почвенные коллоиды определяют большинство почвенных свойств, включая влагоемкость, фильтрационные характеристики, способность удерживать катионы и т.д.

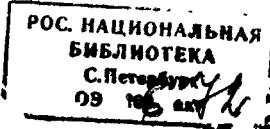
Маттсон (1938), Тюлин (1958), Рабинерсон (1933), Антипов-Каратаев (1943) и другие ученые стремились понять строение коллоидной составляющей почв. Однако сложность исследования структурной организации почвенных коллоидов и ограниченные экспериментальные возможности того времени не позволили решить эту задачу.

Как следствие, основное внимание было сосредоточено на попытке нахождения взаимосвязи между составом почвенных коллоидов и свойствами почв (Беседин, 1954, Надь, 1957; Лобицкая, 1966; Лактионов, 1974 и др.) Однако из материаловедения хорошо известно, что знания состава явно недостаточно для прогнозирования свойств материала. Необходимо знать его структуру и обязательно наноструктуру.

В настоящее время благодаря работам исследователей, изучавших почвенные коллоиды до нас, и развитию науки назрела необходимость и появилась возможность усовершенствовать подход к поиску взаимосвязи «почвенные коллоиды – свойства почв» и учесть структурную организацию почвенных коллоидов.

Этому способствовали:

- работы почвоведов по изучению состава почвенных коллоидов (Винокуров, 1942; Беседин, 1954; Надь, 1957; Тюлин, 1958; Лобицкая, 1966; Лактионов, 1974 и др.);
- обнаружение крупных гелевых сгустков в почвенных водах и ряд других явлений, которые достаточно сложно было объяснить с позиций физической модели (Добровольский, 1968; Владыченский, 1962; Фокин, 1975; Поздняков, 1996 и др.);
- возникновение теорий, позволяющих объяснить образование коллоидных структур и их поведение в различных процессах (Дерягин, Чураев, Муллер, 1987; Ефремов, 1971; Нерпин и Чудновский, 1967, Sogami and Ise, 1984; Mc Bride and Baveye, 2002);
- появление в химии новой области науки – нанохимии (Веснин, 1997; Сергеев, 2003; Третьяков и др., 1996);
- вхождение в практику методов, позволяющих непосредственно наблюдать наноструктуры и их изменения.



Таким образом, почвы с позиций структурной организации почвенных коллоидов до настоящего времени остаются во многом не исследованными, и поэтому работа в данном направлении представляет большой научный интерес.

Цель работы. Основная цель исследований состояла в изучении гелевых структур почв.

В соответствии с целью исследований были поставлены задачи:

- определить тип гелевых структур, существующих в почвах;
- выяснить роль почвенного гумуса в образовании гелевых структур в почвах;
- оценить распространенность гелевых структур в различных почвах и почвенных горизонтах;
- в связи со способностью ряда гелевых структур к набуханию при контакте с водой выяснить возможность коллоидного структурирования почвенного раствора;
- оценить возможность получения искусственных органо-минеральных гелей

Научная новизна. Предложен подход к рассмотрению почв с позиций организации почвенных коллоидов в гелевые структуры, включающие в свой состав большие количества почвенной влаги. Коллоидные частицы располагаются в ячейках пространственной сетки, образуемой органическими молекулами гумуса. Гелевую структуру почв можно рассматривать как студень¹ гумуса, армированный коллоидными частицами. При взаимодействии с водой армированный гумусовый студень ведет себя подобно многим полимерам – набухает, вбирая в себя воду и увеличиваясь в объеме, при высушивании происходит его усадка. Различные воздействия на почву изменяют состояние армированного полимерного гумусового студня, что приводит к наблюдаемому нами изменению свойств почв.

Почвенный раствор с предлагаемых позиций во многих случаях представляет собой структурированное коллоидное образование, обладающее определенной устойчивостью и предельным напряжением сдвига. В связи с этим развиваются существующие представления о методах определения некоторых свойств почв

¹ Студни – растворы высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных жидкостях, обладающие некоторыми признаками твердых тел – отсутствием текучести при малых напряжениях сдвига, заметной прочностью и упругостью. Макромолекулы полимеров образуют студни, если они связаны в пространственные сетки силами межмолекулярного взаимодействия, водородными, ионными или ковалентными связями. Так как речь идет о тончайших молекулярных сетках, то студни можно считать гомогенными, однофазными системами (Химическая энциклопедия, 1965).

(гранулометрический состав, пористость, набухание, удельная поверхность и ряд других).

Показано, что коллоидные образования имеют фрактальную размерность, а фрактальные характеристики почвенных коллоидных структур в существенной степени определяются зональностью и профилем почв, а также воздействиями, оказываемыми на почву.

При изучении гелевых структур почв был обнаружен ряд новых эффектов: рост электросопротивления от времени, прошедшего после добавления воды в воздушно-сухие почвы, возникновение при неустановившейся фильтрации воды через почву электрического потенциала противоположного по знаку потенциальну течения, уменьшение липкости чернозема от времени, прошедшего после добавления воды в воздушно-сухую почву и ряд других.

Основные защищаемые положения:

1. Почвенный раствор при влажности почв ниже наименьшей влагоемкости, как правило, ведет себя как структурированная коллоидная система, в которой коллоидные частицы фиксированы на расстоянии друг от друга и образуют периодические коллоидные структуры².
2. Почвенный гумус находится в почве частично в виде студня, в пространственную сетку которого включены коллоидные частицы, а органо-минеральные гели почв, представляют собой гумусовый студень, армированный коллоидными частицами органической и неорганической природы.
3. Коллоидные структуры почв имеют фрактальный характер, а их размерность определяется типом и влажностью почв.

Практическая ценность. На основе проведенных исследований предложена коллоидно-химическая модель почв, что позволило уточнить физический смысл определения ряда почвенных свойств, в частности, гранулометрического состава, определяемого седиментационными методами.

Понимание коллоидной структуры почвенных гелей является основой для разработки способов получения искусственных органо-минеральных гелей, которые

² Периодические коллоидные структуры – квазикристаллические образования из коллоидных частиц, возникающие за счет дальнего взаимодействия между коллоидными частицами (дальней агрегации) и обладающие дальним порядком (Фридрихсберг, 1984). В ряде случаев при образовании гелевых систем из частиц разного размера можно говорить об энергетической, а не о геометрической периодичности (Ефремов, 1971).

могут быть использованы для предотвращения деградации и восстановления деградированных почв.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на научно-практических конференциях Московского государственного университета леса (2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006 годы, Москва), на Всероссийской научно-практической конференции «Гидроморфные почвы – генезис, мелиорация и использование» (2002 год, Москва), на Всероссийской конференции «Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации» (2003 год, Москва), на съезде американских почвоведов (Annual Meetings ASA-CSSA-SSSA: 2003 – Denver), на IV съезде Докучаевского общества почвоведов (2004 год, Новосибирск), на конференции «Почвоведение в университетах» (2004 год, Москва), на научно-теоретическом семинаре факультета Почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова (2004), на конференциях «Биосферные функции почвенного покрова» (2005 год, Пущино), на XXII IUFRO World Congress «Forests in Balance: Linking Tradition and Technology» (2005, Australia), на XIV Российской симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ'2005» (2005 год, Черноголовка), на международном симпозиуме «IV Workshop on Investigation at the IBR-2 Pulsed Reactor» (2005 год, Дубна), на Всероссийской конференции «Экспериментальная информация в почвоведении: теория, методы получения и пути стандартизации» (Москва, 2005), а также на ряде других конференций.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано свыше 40 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и приложений. Работа изложена на 355 страницах машинописного текста, включает 121 рисунок и 22 таблицы. Список литературы насчитывает 429 наименований, в том числе 123 на иностранных языках.

Автор выражает глубокую благодарность академику РАН Г.В. Добропольскому и профессору Б.Д. Сумму за ценные советы и большую помощь в обсуждении и анализе результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 04-04-48586, 05-04-48655)

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Современное состояние вопроса.

В настоящее время почвы рассматриваются в качестве систем, содержащих агрегированные твердые частицы, пространство между которыми заполнено почвенным воздухом и почвенным раствором, содержащим коллоидные частицы в виде золя. Часть коллоидных частиц в виде плотного геля располагается на поверхности грубодисперсных почвенных частиц (Тюлин, 1958; Маттсон, 1938; Рабинерсон, 1935).

Процессы гелеобразования в коллоидных системах описаны в рамках широко известной теории ДЛФО (Дерягин, 1937; 1940; 1956; Кройт, 1955) и теории Согами-Айса (Sogami and Ise, 1984; Ise, 1986; 1999; Smalley, 1990; 1994; McBride и Baveye, 2002). Вне зависимости от механизма суть всех этих теорий сводится к описанию экспериментально наблюдаемого явления дальней агрегации, когда коллоидные частицы фиксируются друг относительно друга за счет взаимодействия на дальних расстояниях, а образующиеся структуры включают в свой состав большие количества дисперсионной среды.

Основываясь на этих теориях, можно предположить существование в почвах следующих типов гелевых структур (Рис. 1):

А. Плотные пленки-гели, в которых коллоидные частицы органической и неорганической природы с адсорбированными на них органическими молекулами контактируют между собой, плотно заполняя пространство.

Б. Ажурные гелевые структуры, возникающие при непосредственном контакте коллоидных частиц и включающие в свой состав почвенную влагу.

В. Периодические коллоидные структуры, возникающие за счет дальней агрегации коллоидных частиц и тоже включающие в свой состав большие количества почвенного раствора.

Если исходить из того, что почвенный гумус находится в почвах в свернутой, глобулярной конформации (Глебова, 1972; Дударчик и Смычник, 2003; Лактионов и др., 1992), то его можно рассматривать как коллоидные частицы, и тремя вышеперечисленными типами гетерогенных гелевых структур можно ограничиться.

Однако, на наш взгляд, нельзя отбрасывать возможность существования макромолекул гумуса, содержащих большое количество полярных групп, в развернутой или частично свернутой конформациях. Поэтому необходимо учесть возможность существования в почвах еще нескольких типов коллоидных структур:

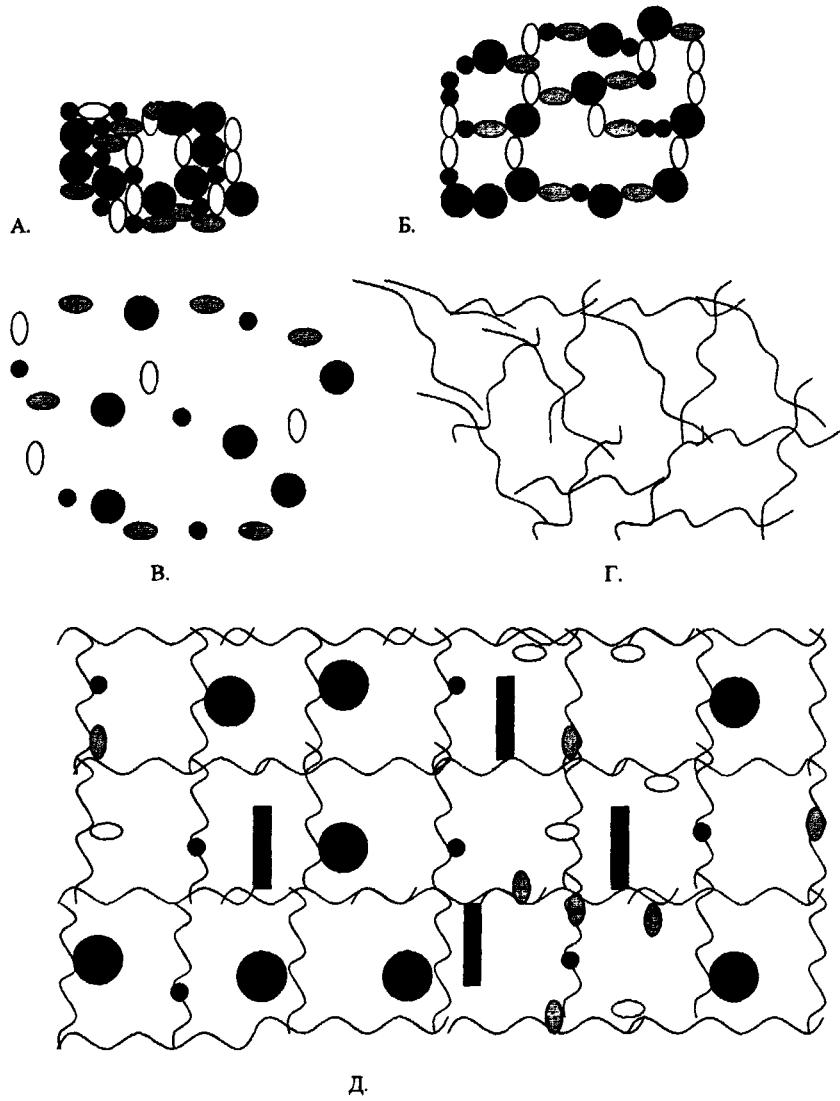


Рис. 1. Типы гелевых структур, которые могут существовать в почвах.

А. Плотные пленки-гели; Б. Ажурные гелевые структуры; В. Периодические коллоидные структуры; Г. Гумусовый студень; Д. Армированный коллоидными частицами гумусовый студень.

Г. Молекулярных гелей в идеальном случае гомогенных, однофазных систем. Их часто называют студнями (Воюцкий, 1960; Папков, 1974).

Д. Комбинаций студней с коллоидными структурами, образованными коллоидными частицами, то есть армированных студней.

Все эти типы гелей, исходя из их способности удерживать дисперсионную среду, можно разделить на две группы – плотные пленки-гели, практически не содержащие в своем составе почвенного раствора, и гелевые структуры, включающие почвенный раствор в свой состав.

Поведение первых можно описать с позиций физической модели почв, так как нет принципиальной разницы в свойствах двойного электрического слоя частицы, покрытой и не покрытой пленкой плотного геля.

Во втором случае ситуация коренным образом меняется. Существование гелевых структур на поверхности твердых почвенных частиц и их коллоидно-химические свойства позволяют предположить, что гелевые структуры должны образовывать в почвах единый коллоидно-гелевый каркас, включающий в себя почвенный раствор, и оказывают влияние на свойства почв.

Глава 2. Характеристика объектов и методов исследования.

В качестве объектов исследования были выбраны чернозем типичный (Курская обл.), чернозем кубанский выщелоченный, чернозем оподзоленный (Орловская обл.), серая лесная почва Владимира ополья, бурая лесная почва (Приморский край, о. Попова), светло-каштановая и темно-каштановая почвы (Волгоградская обл.), краснозем (п. Чаква), взятые из архива кафедры физики и мелиорации почв, а также дерново-подзолистая почва из окрестностей поймы р. Яхрома, дерново-подзолистая почва из Приокско-террасного заповедника, торфяная почва из поймы р. Яхрома и тепличный субстрат. Работали с образцами почв с нарушенной структурой, так как считали, что нарушение макроструктуры не оказывает влияния на коллоидную структуру почв.

Определение физических и химических свойств почв проводилось по общепринятым методикам (Шеин и др., 2001; Вадюнина и Корчагина, 1986; Аринушкина, 1971; Минеев, 1989).

В работе использовали также просвечивающую электронную микроскопию и растровую электронную микроскопию высокого разрешения, позволяющую исследовать объекты при малых ускоряющих напряжениях и, следовательно, различать фрагменты

структуры, обладающие малой плотностью для электронного пучка – органическую составляющую почв.

Для оценки структурных характеристик и нахождения величин фрактальной размерности коллоидных образований анализируемых объектов использовали метод малоуглового рассеяния нейtronов (Шеффер и Кефер, 1988). Измерения были проведены на малоугловом нейтронном спектрометре "ЮМО", расположенном на импульсном реакторе (ИБР-2, г. Дубна). Данный метод обладает большим преимуществом – позволяет получать информацию о структурной организации почвенных коллоидов, не выделяя их из почвы.

Глава 3. Коллоидное структурирование почвенного раствора.

Проведенный анализ позволяет предположить, что почвенный раствор в почвах может представлять собой как свободный раствор, так и являться составной частью гелевых структур. Причем вопрос о возможности коллоидного структурирования почвенного раствора до настоящего времени в почвоведении не рассматривался

На схеме (Рис. 2) изображено предполагаемое поведение геля, способного включать в свой состав почвенный раствор, в порах почвы после добавления воды в сухую почву.

Сразу после добавления воды сжавшийся гель прымывает к стенкам почвенных пор и добавленная вода остается свободной (Состояние 1). При контакте геля с водой происходит постепенное поглощение воды и набухание геля (Состояние 2 и 3), вплоть до полной закупорки пор гелем. Фактически после попадания воды в почву происходят одновременно два процесса – стекание воды из почвы под действием гравитационных сил и поглощение воды почвенным гелем при его набухании и закрепление, таким образом, воды в почве. Наступающее равновесие по содержанию воды в почве при прохождении этих процессов, по-видимому, характеризуется такой гидрофизической характеристикой, как наименьшая влагосемкость. Следует отметить, что состав раствора, попавшего в почвенную пору, его температура, состояние в котором находится гелевая структура будут оказывать влияние как на скорость заполнения пор гелем, так и на степень предельного расширения гелевых структур и свойства образующихся структур.

Как следствие, все эти факторы должны оказывать влияние и на свойства почв

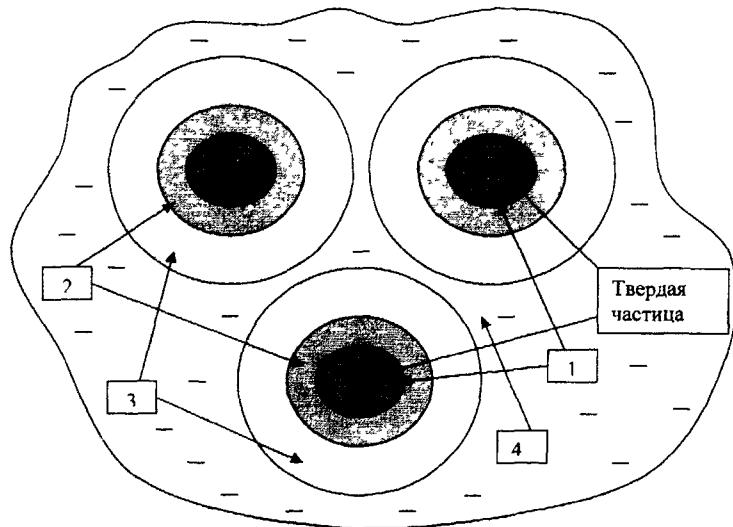


Рис. 2. Схема изменения геля при взаимодействии с водой.

1 – сжатый гель; 2, 3 – набухший гель; 4 – почвенная влага

Для проверки предположения о том, что почвенный раствор при влажности почв ниже наименьшей влагоемкости (НВ) во многих случаях ведет себя как структурированная коллоидная система были рассмотрены различные свойства почв и их изменение под влиянием внешних факторов с позиций наличия в почвах свободных почвенных растворов и наличия в почвах гелевых структур, способных к набуханию и включению в свой состав свободного почвенного раствора.

Были изучены липкость, электропроводность почв, ферментативная активность, скорость диффузии солей, поведение «неотмываемых» солей и активность ионов в почвах, температуропроводность и структурно-механические свойства почв, а также явление «нерасторяющего объема».

I. Липкость почв

Свойством почвы, в котором должно ярко проявляться вхождение почвенного раствора в структуру ОМГ и наиболее простым с точки зрения механизма процесса, на наш взгляд, является липкость. Суть методики определения липкости заключается в приведении в контакт с почвой стального диска площадью 10 см². После этого диск выдерживают в контакте с почвой 30 секунд под нагрузкой 3 кг и определяют усилие его отрыва от почвы.

Рассмотрим механизм процесса. При соприкосновении диска с почвой почвенный раствор начинает перемещаться в места контакта диска с почвенными частицами. Начинается образование менисков почвенного раствора в местах контакта почвенных частиц с диском. Чем больше общая длина образовавшихся менисков при условии, что поверхностное натяжение жидкости одно и тоже, тем больше усилие отрыва диска. Отметим, что поскольку время контакта диска с почвой ограничено, то должны проявлять себя кинетические факторы, а именно скорость движения жидкости, которая зависит от вязкости жидкости. Следовательно, чем больше вязкость жидкости, тем меньше должна быть общая длина образующихся за 30 секунд менисков, и тем меньше должно быть усилие отрыва диска.

После добавления воды в воздушно-сухую почву до содержания, соответствующего 0,8-0,9 НВ, если почвенный раствор не структурируется гелевыми структурами (общепринятая физическая модель почв) липкость почв от времени меняться не должна, или изменения должны происходить в течение короткого промежутка времени, пока почва не придет к равновесию по распределению в ней воды.

С точки зрения предлагаемой концепции после добавления воды должно происходить постепенное набухание, сжавшегося при высушивании органо-минерального геля с включением в свой состав свободной жидкости. В результате количество почвенного раствора, не структурированного гелем, должно постепенно убывать. Поскольку вязкость геля значительно выше вязкости воды, можно ожидать, что скорость образования контактов жидкости между почвой и диском должна уменьшаться, а значит должно уменьшаться от времени, прошедшего после добавления воды, и усилие отрыва диска.

В качестве примера приведена динамика липкости выщелоченного чернозема. Полученные данные (Рис. 3) свидетельствуют, что в черноземе липкость почвы меняется весьма заметно в течение 5 суток, что подтверждает предположение о постепенном структурировании почвенного раствора набухающим гелем.

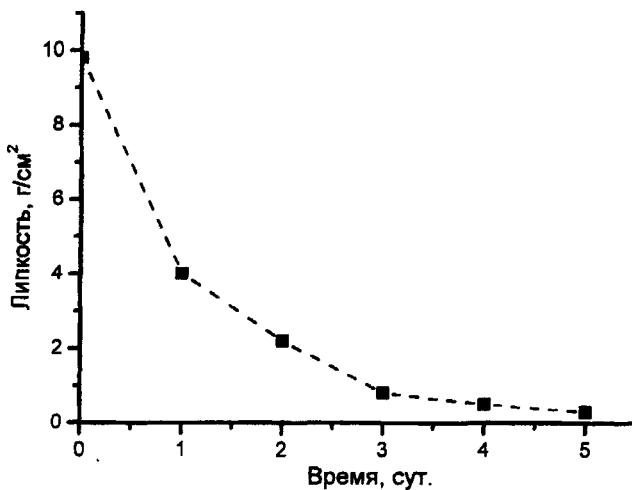


Рис 3. Зависимость липкости выщелоченного чернозёма (горизонт А, 0 – 10 см) от времени.

2 Электропроводность почв

Хорошо известно, что определение электрических свойства вещества и материалов наиболее часто используется для изучения структурных перестроек в них. Поэтому было интересно рассмотреть электрические свойства почв с позиции коллоидного структурирования почвенного раствора

Проанализируем процессы, которые должны протекать в почве после добавления воды с точки зрения наличия в почвах свободного почвенного раствора и с позиции структурированного коллоидами почвенного раствора. Представим себе две одинаковые почвы, с той лишь разницей, что в одной существует структура геля, включающая в себя свободный почвенный раствор, а в другой отсутствует. Можно предположить, что вхождение почвенного раствора в структуру геля должно приводить к уменьшению подвижности ионов и, следовательно, к повышению электросопротивления

Совсем другая картина должна наблюдаться, если коллоидное структурирование отсутствует, а соли входят в состав свободного почвенного раствора. При высушивании они будут адсорбироваться на частицах твердой фазы или выделяться в виде отдельной фазы при большой концентрации в растворе. Добавление воды к таким системам может привести только к уменьшению удельного электросопротивления, так

как постепенная десорбция или растворение будут увеличивать количество заряженных частиц в почвенном растворе.

Результаты экспериментов (Рис. 4), свидетельствуют, что после добавления воды удельное электросопротивление от времени увеличивается в течение всего времени проведения экспериментов в черноземе и тепличном субстрате. В торфяной почве процесс возрастания электросопротивления продолжается двое суток и больше не изменяется. В дерново-подзолистой почве, содержащей, как известно, минимальное количество почвенных коллоидов, удельное электросопротивление не меняется.

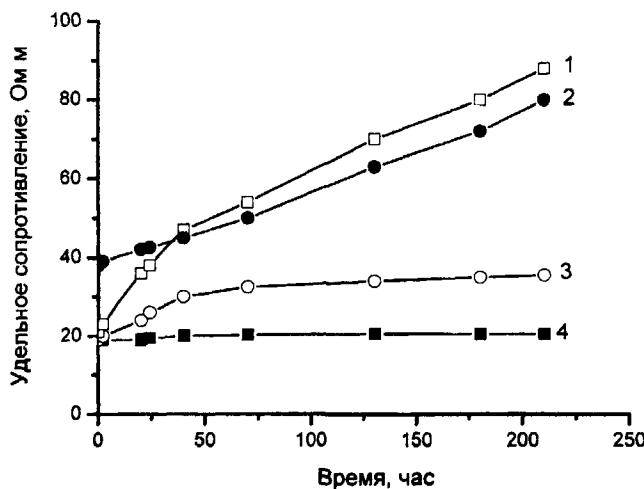


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления сухих почв, увлажненных до 0,8-0,9 НВ, от времени.

1 – тепличный субстрат; 2 – выщелоченный чернозем (горизонт А, 0 – 10 см);
3 – торфяная почва; 4 – дерново-подзолистая почва (горизонт А, 5 ~ 15 см).

3. Каталазная активность почв

При анализе литературы обращает на себя внимание, что ферменты в почвах находятся в иммобилизованном состоянии. Однако вопрос о месте и механизме закрепления ферментов в почвах изучен мало.

Можно предположить, что, если коллоидные частицы в почвах действительно организованы в коллоидные структуры, то ферменты должны входить в состав

этих структур, и изменения последних должны влиять на активность ферментов и скорость ферментативных реакций

Активность каталазы определяли по общепринятой методике газометрическим методом. Образцы почв готовили, добавляя воду в воздушно-сухие почвы до содержания, соответствующего 0,8-0,9 наименьшей влагосмкости, тщательно перемешивали и оставляли в закрытой емкости, из которой их периодически отбирали образцы почвы для определения каталазной активности. С целью предотвращения развития микрофлоры и дополнительного выделения этой микрофлорой в почву каталазы в емкость добавляли толуол.

Из полученных данных по изменению каталазной активности гумусовоаккумулятивных горизонтов чернозема, тепличного субстрата, торфяной и дерново-подзолистой почв (Рис 5) хорошо видно, что каталазная активность всех изученных почв испрерывно возрастает в течение недели. Для подтверждения наличия коллоидного структурирования почвенного раствора во всех почвенных горизонтах было определено изменение каталазной активности от времени, прошедшего после добавления воды, в образцах серых лесных почв Владимирского ополья. Представленные в качестве примера результаты для серой лесной оподзоленной почвы свидетельствуют (Рис 6), что нарастание каталазной активности наблюдается для всех почвенных горизонтов, и это можно рассматривать как подтверждение универсальности распространения коллоидных структур в почвах.

Проведенные эксперименты, а также данные, полученные при изучении и ряда других почвенных свойств подтвердили, что при влажности почв ниже НВ почвенный раствор ведет себя как структурированная коллоидная система.

Однако, во-первых, все полученные результаты, в принципе, можно объяснить с других позиций, то есть полученные доказательства являются косвенными. Во-вторых, на основе полученных результатов нельзя сделать вывод о том, какой тип гелевых структур, включающий в свой состав почвенный раствор, реально существует в почвах.

Глава 4. Образование периодических коллоидных структур в почвах.

Для того чтобы выяснить, гели какого типа образуются при коллоидном структурировании почвенного раствора, были проведены электронно-микроскопические исследования. При постановке экспериментов по изучению структуры коллоидных образований исходили из того, что при давлении на почву происходит частичное

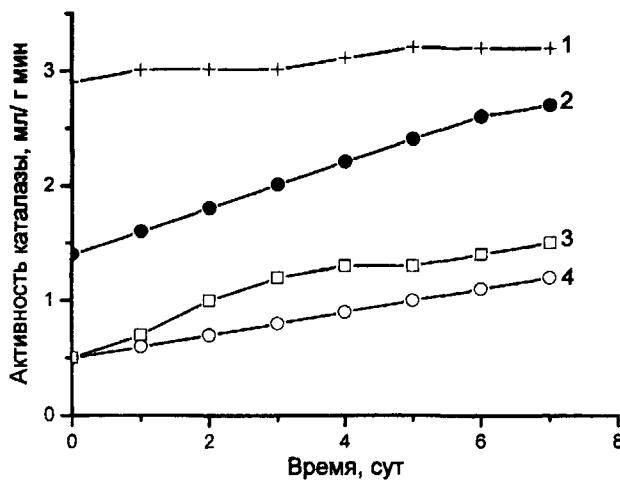


Рис. 5. Зависимость каталазной активности чернозема (1), тепличного субстрата (2), торфяной (3) и дерново-подзолистой почв (4) от времени, прошедшего после добавления воды в воздушно-сухие почвы.

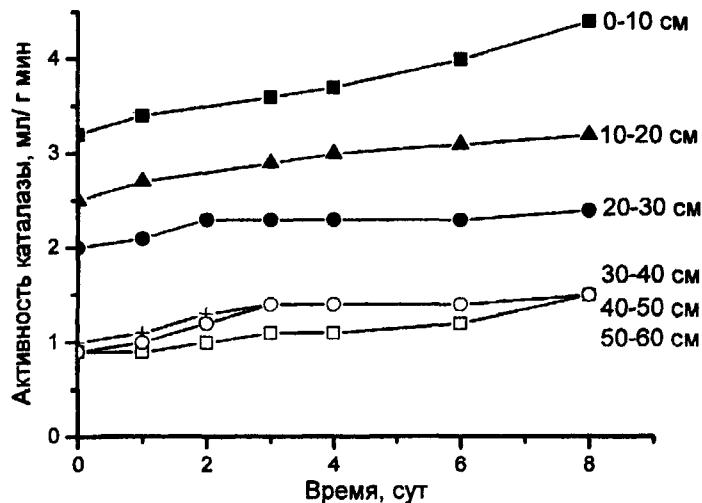


Рис. 6. Зависимость каталазной активности образцов оподзоленной серой лесной почвы от времени, прошедшего после добавления воды в воздушно-сухие образцы почв.

разрушение исходной коллоидной структуры почвенного раствора, в результате чего его подвижность возрастает, и он частично выделяется из почвы. В таком случае выпрессовываемая из почвы жидкость может содержать обломки коллоидных структур разного размера. Можно ожидать, что несколько вариантов их расположения на подложке (Рис. 7).

1. Если бы коллоидные частицы присутствовали в почвенном растворе только в виде золя они должны были бы относительно равномерно размещаться на поверхности подложки. При выделении с почвенным раствором плотных гелей на подложке должны были бы наблюдаться сгустки непосредственно контактирующих друг с другом коллоидных частиц.
2. При наличии гелевых структур на подложке должны были бы наблюдаться разветвленные структуры из непосредственно контактирующих друг с другом коллоидных частиц.
3. При наличии же в почвенном растворе обломков периодических коллоидных структур они должны были бы осаждаться на подложку, так что коллоидные частицы, весьма вероятно, закрепились бы на подложке, сохраняя между собой расстояния, характерные для коллоидной структуры.

При увеличении 10 тысяч на электронно-микроскопическом изображении в виде белых пятен видны частицы размером несколько сот нанометров, которые хаотично распределены на подложке (Рис. 8, а).

Для уточнения представлений о частицах, осевших на подложку из раствора, были сделаны микрофотографии частиц и свободного от частиц пространства при увеличении 100-200 тыс (выделенные области на рис. 8.а.).

При этом увеличении видно (Рис. 8, б), что кажущееся свободным от частиц при малых увеличениях пространство содержит в небольшом количестве частицы коллоидных размеров, которые беспорядочно размещены на подложке (обведены на электронной микрофотографии кругами). Наблюдаемые нами при малых увеличениях частицы представляют собой агрегаты (Рис. 8, в), состоящие из коллоидных частиц размером от 10-15 до 30-50 нм, которые фиксированы на подложке на расстояниях от 10 до 150 нм друг от друга.

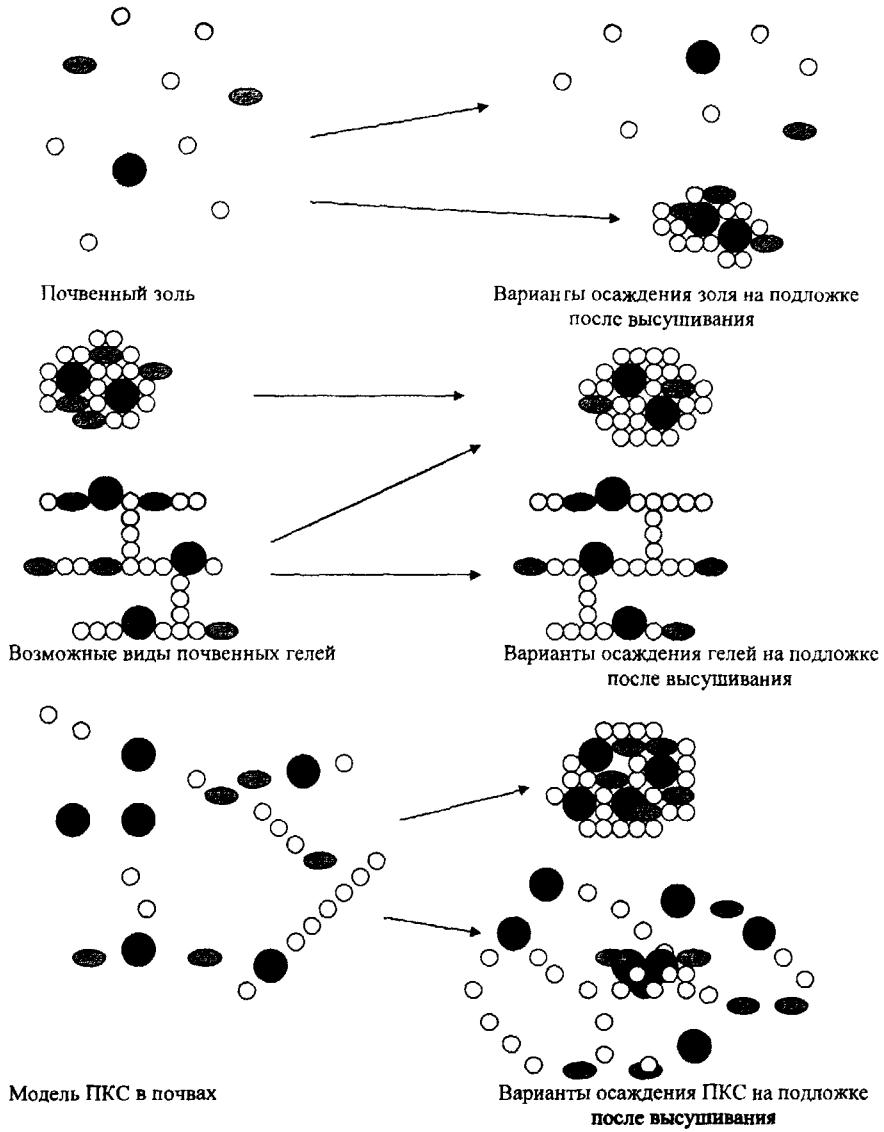


Рис. 7. Схема коллоидных систем, способных существовать в почвенном растворе, и двумерных структур, образующихся из этих систем после осаждения на подложку и удаления воды.

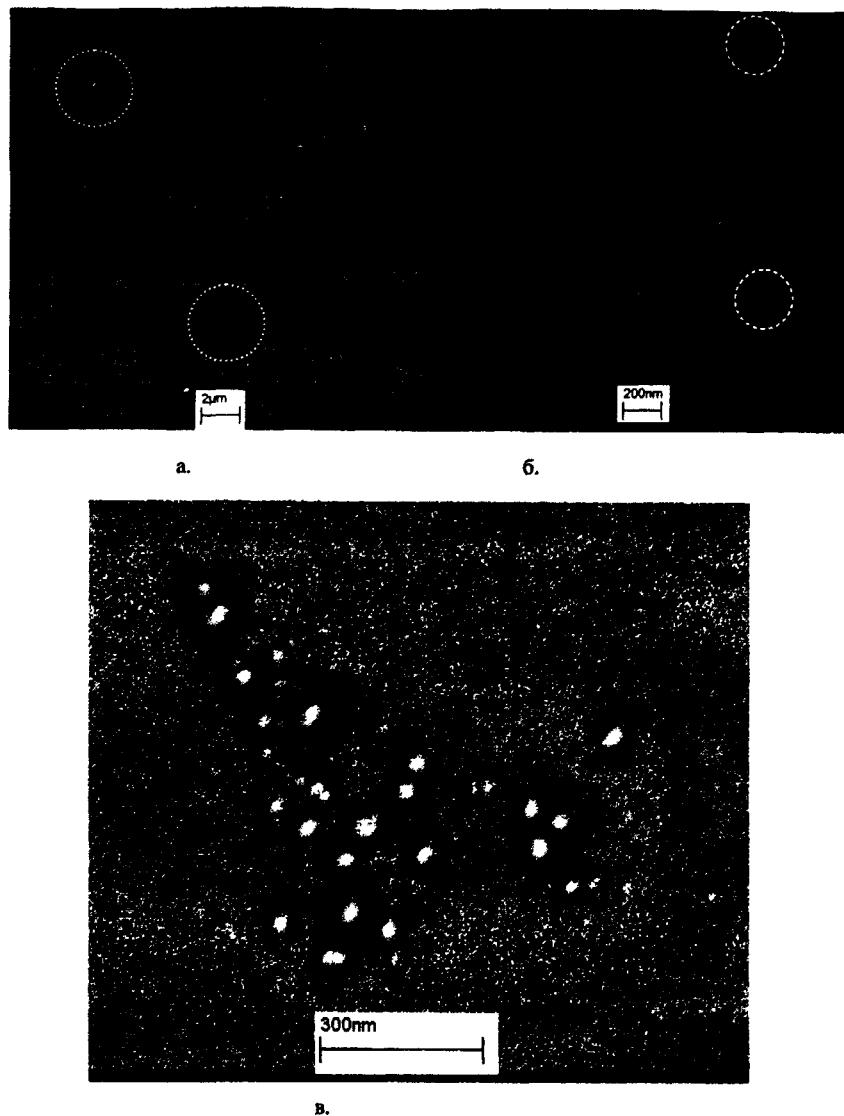


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение почвенного раствора, выделенного из тепличного субстрата. а. Увеличение 100000.
б. Увеличение 100000. в. Увеличение 200000.

Аналогичные результаты были получены при изучении почвенных растворов выделенных из чернозема, краснозема и дерново-подзолистой почвы.

Подобные электронно-микроскопические фотографии могли быть получены только при существовании органо-минеральных гелей почв либо в виде периодических коллоидных структур, либо в виде армированного гумусового студня, в котором коллоидные частицы расположены на расстоянии друг от друга.

Необходимо отметить устойчивость обломков этих структур, которые не распадаются при разбавлении почвенного раствора в 1000 раз. Подобное поведение трудно ожидать от обломков периодических коллоидных структур, состоящих из 10-20 частиц. Связанные физико-химическими связями образования вероятнее всего распались бы до отдельных частиц. Это свидетельствует в пользу наличия химических связей, объединяющих коллоидные частицы, то есть в пользу существования армированного гумусового студня, который невидим при данных условиях проведения эксперимента.

Глава 5. Роль гумуса в образовании гелевых структур в почвах.

Для того чтобы выяснить, какой из двух типов коллоидного структурирования реализуется в почвах, было проведено изучение илистых фракций почв при помощи просвечивающего электронного микроскопа.

Полученные данные (Рис. 9) свидетельствуют, что коллоидные частицы располагаются в матрице из полупрозрачного для электронов органического вещества. На электронной микрофотографии видно, что данная органо-минеральная гелевая структура обладает высокой механической прочностью. При подготовке образца при высыхании произошло сжатие гелевой частицы, попавшей на отверстие подложки – при этом органическая матрица растянулась, утоньшаясь, но не разрушилась, то есть вела себя как типичный полимер.

Для проверки того, что органоминеральные гели почв представляют собой гумусовый студень, армированный коллоидными частицами, было проведено изучение почвенных частиц при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (Рис. 10). На электронной микрофотографии, полученной при изучении частиц почвенных суспензий, приготовленных путем перетирания почв с дистиллированной водой хорошо видно наличие характерного «опущения», по-видимому, представляющего собой сетку из молекул гумуса, находящихся в развернутом молекулярном состоянии.

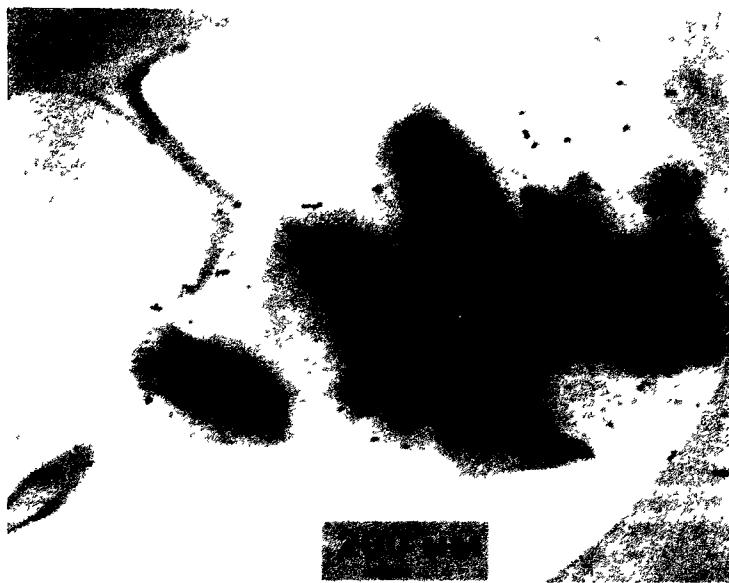


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение частицы илистой фракции дерново-подзолистой почвы, полученное на просвечивающем электронном микроскопе. Увеличение 25000.

Была проведена обработка почв раствором пероксида водорода. При подобной обработке молекулы гумуса, находящиеся в развернутом молекулярном состоянии, должны окисляться и удаляться с поверхности почвенных частиц. Полученные результаты полностью подтвердили наши предположения. На снимках (Рис. 11) в качестве примера приведены результаты, полученные для чернозема.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод, что коллоидную структуру почв можно рассматривать как студень гумуса, армированный коллоидными частицами, который упрочнен за счет взаимодействия между органическими молекулами. При взаимодействии с водой армированный гумусовый студень ведет себя подобно многим полимерам – набухает, вбирая в себя воду и увеличиваясь в объеме, при высушивании происходит его усадка. Различные воздействия на почву изменяют состояние армированного полимерного гумусового студня, что приводит к изменению свойств почв.

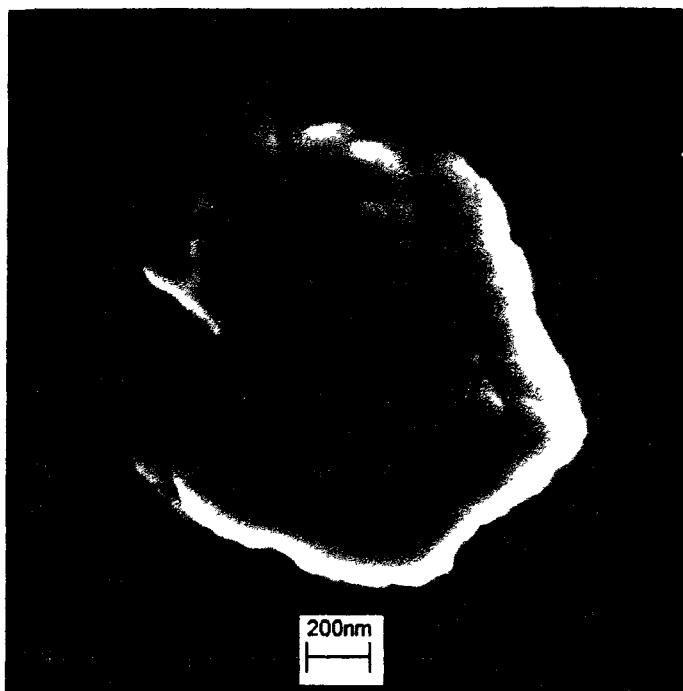


Рис. 10. Электронно-микроскопическое изображение илистой фракции дерново-подзолистой почвы, полученной после приготовления почвенной пасты в воде Увеличение 100000

Предлагаемый подход к почвам несколько меняет представления об этих системах. Рассмотрим для примера определение гранулометрического состава почв.

При сравнении результатов по определению гранулометрического состава почв седиментационным и лазерным методами многочисленными авторами (Konert M., Vandenberghe J., 1997; Eshel G., Levy G.J., Mingelgrin U. and Singer M.J., 2004) обнаружено уменьшение содержания в суспензии частиц размером менее 1 мкм (илистая фракция) по данным лазерного метода.

Принимая во внимание, что почвенные частицы связаны между собой органо-минеральным гелем, возникает необходимость ответить на вопрос: как преобразуется почва при ее подготовке к седиментационному анализу?

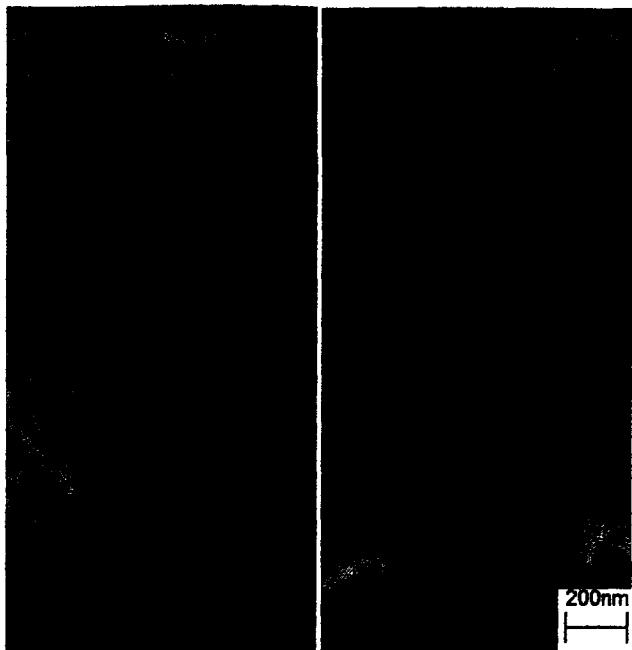


Рис. 11. Электронно-микроскопические изображения воздушно-сухого чернозема, необработанного (а) и обработанного (б) пероксидом водорода. Увеличение 100000.

Можно предположить, что почву удается разделить до неколлоидных частиц, покрытых слоем органо-минерального геля, или до агрегатов из неколлоидных частиц, связанных между собой органо-минеральным гелем. Толщина слоя геля должна мало зависеть от размера частиц, будучи сопоставимой с ними величиной для мелких частиц и относительно малой для крупных. Плотность же гелевого слоя должна быть близка к плотности воды. Седиментационный метод в применении к подобным системам должен давать большую ошибку, увеличивая содержание тонкодисперсных фракций в тех почвах, которые содержат большее количество органо-минерального геля. Принимая в расчетах плотность оседающих частиц постоянной, равной плотности твердой фазы, мы фактически задаем уменьшение скорости оседания частиц и соответственно их меньший по сравнению с реальным размер

В действительности плотность частиц не постоянна, а изменяется в соответствии с уравнением: $\rho_{\text{частиц}} = [(R_{\text{геля}}^3 - r^3) \rho_{\text{геля}} + r^3 \rho] / R^3$,

где r – размер частиц без слоя геля, ρ – плотность частиц,

$R_{\text{геля}}$ – размер частиц со слоем геля, $\rho_{\text{геля}}$ – плотность геля.

Как следствие, скорость оседания определяется не столько размером частиц, сколько относительной толщиной слоя органо-минерального геля, которым эти частицы покрыты.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование частиц, остающихся во взвешенном состоянии после отстаивания суспензии дерново-подзолистой почвы, в которой содержание органического вещества, а, следовательно, и гелевых оболочек минимально. На электронно-микроскопической фотографии видно (Рис. 12), что даже в суспензиях этой почвы частица состоит из минерального ядра, покрытого гелевой оболочкой.

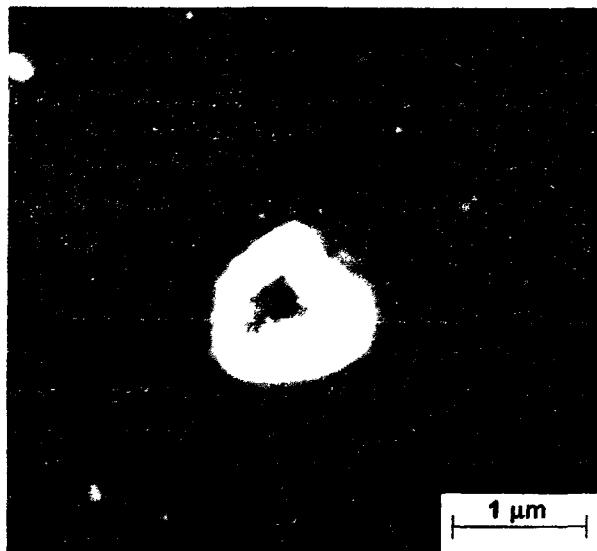


Рис 10 Электронно-микроскопическое изображение частиц илистой фракции дерново-подзолистой почвы, полученное на сканирующем электронном микроскопе. Увеличение 50000.

Таким образом, определение гранулометрического состава почв седиментационным методом осложнено наличием оболочки из органо-минеральных гелей на микрочастицах почвы. По-видимому, существованием гелевых оболочек и отличием гелевых структур, в частности, можно объяснить различия в градации почв различных типов при одинаковом содержании физической глины (классификация по Н.А. Качинскому).

Проведенные эксперименты подтверждают существование в ряде почв гелевых структур в виде армированного гумусового студня и влияние изменения этих структур на свойства почв. Однако следует отметить, что нами было изучено ограниченное число почв, причем изучались, как правило, только их гумусовоаккумулятивные горизонты. Поэтому необходимы дополнительные исследования на разнообразных почвенных объектах для подтверждения явления структурной организации коллоидов в почвах.

Глава 6. Организация почвенных коллоидов во фрактальные структуры.

На электронной микрофотографии (Рис. 13) представлены типичные коллоидные структуры, наблюдаемые в почвенных растворах, выделенных прессованием из чернозема. Как следует из приведенных данных, индивидуальные коллоидные частицы (размером от 50 до 200 нм) агрегируются в кластеры (Рис. 14), структура которых внешне практически идентична структуре фрактальных кластеров, образующихся, в частности, по модели ограниченной диффузией агрегации (DLA). Можно предположить, что почвенные гелевые структуры имеют фрактальное строение. Тем не менее, сделать однозначный вывод о существовании фрактальной организации армированного гумусового студня не представляется возможным, так как подобные структуры могли возникнуть и при подготовке образцов к электронно-микроскопическому исследованию.

Для проверки было проведено исследование образцов почв различных типов при помощи малоуглового рассеяния нейтронов³ (МУРН). Полученные результаты свидетельствуют (Табл. 1), что для всех изученных почв наблюдается рассеяние нейтронов, характерное для коллоидных объектов, имеющих фрактальное строение. Следовательно, во всех почвах и почвенных горизонтах гелевые структуры организованы по единому принципу, хотя, как и следовало ожидать, отличаются друг от друга.

³ Работа была проведена в Объединенном институте ядерных исследований в г Дубна

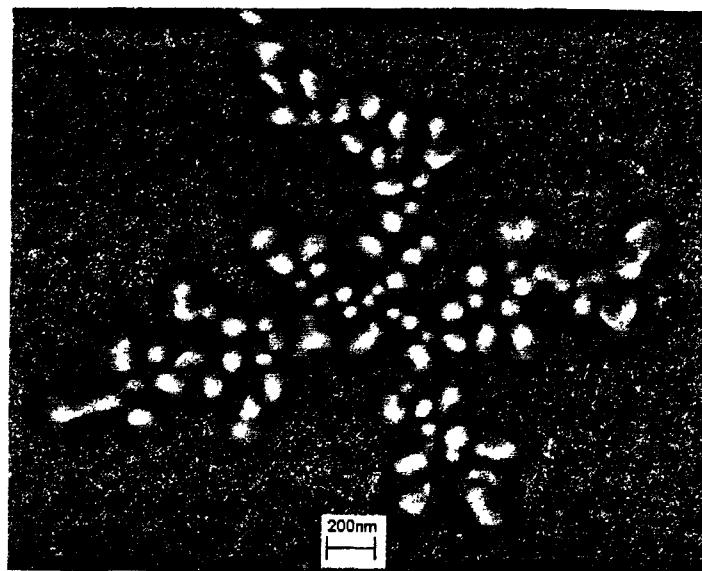


Рис. 13. Электронно-микроскопическое изображение почвенного раствора, выделенного из чернозема, разбавленного в 1000 раз и нанесенного на подложку из слюды. Увеличение 100000x.

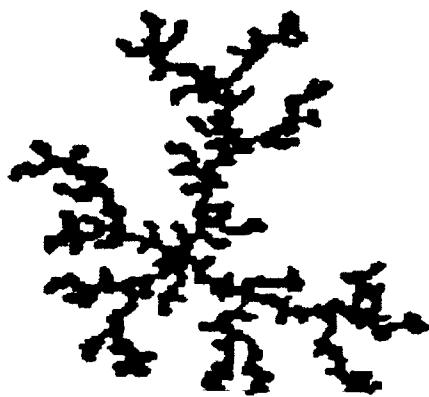


Рис. 14 Структуры, возникающие в результате компьютерного моделирования образования кластеров по модели DLA (Julien, 1987).

Согласно полученным данным, фрактальные характеристики почвенных коллоидных структур в существенной степени определяются типом почвы и почвенным горизонтом, из которого был отобран образец.

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что при взаимодействии почв с водой измеряемые значения фрактальной размерности коллоидных структур уменьшаются.

Полученные результаты согласуются с предлагаемой коллоидно-химической моделью почв. Удаление воды из подобной системы должно приводить к частичному разрушению матрицы студня за счет перехода части органических макромолекул из развернутого в глобулярное состояние, то есть могут появляться новые фазы и поверхности раздела. Как следствие, гетерогенность системы и количество частиц в единице объема должны возрастать. В некоторых случаях вновь образующаяся органическая твердая фаза может соединять существующие частицы.

При взаимодействии подобной системы с водой должны происходить обратные процессы – набухание с переходом части органических молекул в развернутое состояние (в раствор) с уменьшением степени гетерогенности. Именно этим можно объяснить уменьшение фрактальной размерности коллоидных структур в почвенных пастах по сравнению с воздушно-сухими почвами.

Изменение характеристик коллоидных структур по профилю особенно хорошо заметно для дерново-подзолистой почвы (Табл. 1). В элювиальном горизонте, в котором содержание коллоидных частиц минимально, фрактальная размерность воздушно-сухой почвы не изменяется при увлажнении.

В черноземе в горизонте ВС, содержание гумуса в котором в несколько раз ниже по сравнению с горизонтами А и В, наблюдается резкое возрастание фрактальной размерности, как для сухих почв, так и для паст по сравнению с вышележащими слоями.

Полученные методом малоуглового рассеяния нейтронов данные позволяют сделать вывод об упорядоченном расположении коллоидных частиц в гумусовом студне и подтверждают распространенность подобных гелевых структур во всех изученных нами почвах и почвенных горизонтах.

Таблица 1

Фрактальные свойства почв.

Почвы по горизонтам	Воздушно-сухие почвы		Почвенные пасты	
	Фрактальная размерность	Интервал существования фрактальных свойств	Фрактальная размерность	Интервал существования фрактальных свойств
Дерново-подзол. A ₁	3,22±0,03*	13-90	2,69±0,03	15-90
Дерново-подзол. A ₂	3,09±0,03*	10-95	3,12±0,03*	8-105
Дерново-подзол. В	2,84±0,02	8-90	2,74±0,02	9-105
Серая лесная	2,96±0,02	12-90	2,80±0,02	13-85
Бурая лесная A ₀	3,07±0,02*	10-95	2,64±0,02	12-100
Бурая лесная A ₁	3,04±0,02*	10-100	2,79±0,02	10-95
Бурая лесная В	3,16±0,02*	8-95	2,88±0,02	9-95
Чернозем оподзол.	2,85±0,02	9-90	2,68±0,02	9-80
Чернозем выщелоч.	2,90±0,02	11-125	2,77±0,02	10-125
Чернозем тип. A ₀	2,90±0,09	7-90	2,65±0,09	10-75
Чернозем тип. A ₁	2,94±0,02	8-90	2,71±0,10	15-80
Чернозем тип. В ₁	2,96±0,02	8-105	2,65±0,09	10-80
Чернозем тип. ВС	3,37±0,02*	9-50	2,95±0,02	11-80
Темно-каштановая	2,71±0,02	10-90	2,40±0,02	12-65
Светло-каштановая	2,97±0,02	12-80	2,47±0,02	12-65
Краснозем A ₀	2,82±0,08	10-105	2,53±0,02	12-100
Краснозем B ₁	2,75±0,03	6-100	2,65±0,02	9-95
Краснозем B ₂	2,81±0,06	7-65	2,62±0,02	8-80
Краснозем ВС	2,82±0,06	7-65	2,62±0,02	8-80
Торфяная почва	3,03±0,02*	15-105	2,83±0,10	30-105

*Какущееся значение фрактальной размерности (D) в предположении, что почвенные коллоиды являются массовым фракталом. Значение фрактальной размерности поверхности может быть определено по формуле $D_S = 6 - D$

Глава 7. Изучение возможности получения искусственных органо-минеральных гелей.

В связи с тем, что коллоидные структуры ответственны за агрегацию почвенных частиц разработка способов получения искусственных гелей из дешевых природных материалов, не разлагаемых почвенной биотой, может оказаться весьма эффективным приемом улучшения свойств почв, а также укрепления откосов.

Знание структуры органо-минеральных гелей почв позволяет целенаправленно разрабатывать способы их получения. Эти коллоидные системы являются типичным гибридным материалом, в котором органическая компонента стабилизирует наносостояние неорганических веществ, а наличие неорганических коллоидных частиц замедляет минерализацию гумуса.

Таким образом, задача искусственного получения органо-минеральных гелей сводится к получению органического студня и армированию его коллоидными частицами.

Были проведены эксперименты с торфяной почвой, взятой из поймы р. Яхрома, и модельным веществом с частицами коллоидных размеров – аэросилом. Использование аэросила позволяло изучить влияние диспергирования на торфяную почву и на распределение аэросила в конечном продукте. Диспергирование проводили, обрабатывая водную суспензию при помощи ультразвукового генератора УЗГ-1-1. Контроль за результатом обработки осуществляли, изучая конечный продукт при помощи сканирующего электронного микроскопа.

В результате подобной обработки удалось получить искусственные органо-минеральные гели сnanoструктурой подобной природным почвенным гелям.

ВЫВОДЫ

1. Коллоидные частицы в почвах образуют гелевые структуры, которые включают в свой состав почвенный раствор. В результате при влажностях ниже наименьшей влагоемкости почвенный раствор входит в структурированное коллоидное образование, изменяющееся под влиянием внешних воздействий.
2. Ряд обнаруженных новых эффектов – рост электросопротивления от времени, прошедшего после добавления воды в воздушно-сухие почвы, амплитудно-частотная зависимость удельного электросопротивления, возникновение при неустановившейся фильтрации воды через почву электрического потенциала противоположного по знаку потенциальну течения, немонотонная зависимость изменения коэффициента температуропроводности от температуры и ряд других, могут быть объяснены с точки зрения влияния гелевых структур на почвенные свойства.
3. Электронно-микроскопические исследования образцов различных почв показали, что в гелевых структурах почв коллоидные частицы располагаются на расстоянии

друг от друга, образуя структуры, подобные периодическим коллоидным структурам.

4. Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют, что почвенный гумус находится, по крайней мере, частично в студнеобразном состоянии. Коллоидную структуру почв можно рассматривать как студень гумуса, армированный коллоидными частицами. При взаимодействии с водой армированный гумусовый студень ведет себя подобно многим полимерам – пабухает, вбирая в себя воду и увеличиваясь в объеме, при высушивании происходит его усадка. Различные воздействия на почву изменяют состояние армированного полимерного гумусового студня, что приводит к наблюдаемым изменениям свойств почв.
5. Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что почвенные коллоидные образования имеют фрактальную размерность. Фрактальные характеристики почвенных коллоидных структур в существенной степени зависят от свойств почв.
6. Используя ультразвуковую обработку суспензии торфа с аэросилом, удается получить искусственные органо-минеральные гели, подобные по своейnanoструктуре почвенным гелям. Полученные результаты могут явиться основой для разработки способов получения искусственных органо-минеральных гелей, использование которых может оказаться эффективным для улучшения структуры почв.

Основные положения диссертации отражены в следующих работах:

1. Федотов Г.Н., Неклюдов А.Д. Взаимодействие водных растворов с гумусом при их движении через слой почвы // Экологические системы и приборы. – 2001. – №6. – С. 62-66.
2. G.N. Fedotov, Yu.D. Tretyakov, and A.I. Pozdnyakov. Residual Polarization as a Manifestation of Colloidal Structure of Soils //Eurasian Soil Science. – Vol.35. – suppl.1. – 2002. – pp. S130-S134.
3. Федотов Г.Н., Неклюдов А.Д., Олиференко Г.Л. Электроды для измерения электрических полей в почвах // Экологические системы и приборы. – 2002. – №1. – С. 16-18.

4. Федотов Г.Н., Жуков Д.В., Поздняков А.И. Диффузионно-адсорбционные потенциалы в почвах и их измерение // Лесной вестник. – 2003. – №3. – С. 145-148.
5. Федотов Г.Н., Пахомов Е.И., Поздняков А.И., Олиференко Г.Л., Прошина О.П Коллоидно-гелевая структура как информационный показатель состояния почв // Лесной вестник. – 2003. – №5. – С. 39-44.
6. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И. Возникновение остаточной поляризации при неустановившейся фильтрации воды через коллоидные почвенные структуры // Доклады академии наук. – 2003. – т. 392 – №3. – С 350-355.
7. Федотов Г.Н., Поздняков А.И. Электрические свойства почв как проявление их коллоидной структурированности // Лесной вестник. – 2003. – №1. – С. 69-74
8. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И., Жуков Д.В., Пахомов Е.И. Роль органоминерального геля в формировании естественных электрических полей в почвах // Доклады академии наук. 2003. – т. 393. – №4. – С. 497-500.
9. Федотов Г.Н., Жуков Д.В., Неклюдов А.Д. Органоминеральный гель и электро проводность почв // Экологические системы и приборы. – 2003. – №11 – С. 36-42.
10. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И., Жуков Д.В., Пахомов Е.И Влияние коллоидной структуры органоминерального геля на свойства почв // Доклады академии наук. – 2003. – т. 394. – №2. – С. 212-214.
11. Fedotov G.N., Pozdnyakov A.I., Pozdnyakova L.A. Electrical potentials generated by non-stable infiltration in soils and other disperse media. – ASA-CSSA-SSSA Annual Meetings Abstracts 2003, Denver, Co, November 2003. – S01-pozdnyakov 826292-oral.
12. Fedotov G.N., Pozdnyakov A.I., Pozdnyakova L.A. Soils as structured colloid-gel systems. ASA-CSSA-SSSA Annual Meetings Abstracts 2003, Denver, CO, November 2003. – S01-pozdnyakov 770890-poster.
13. Федотов Г.Н., Поздняков А.И., Жуков Д.В., Пахомов Е.И. Органоминеральные гели в почвах: экспериментальные факты и гипотезы // Почвоведение. – 2004. – №6. – С. 691-696.
14. Федотов Г.Н. Образование коллоидных частиц как обязательная стадия фазовых превращений веществ // Лесной вестник. 2004. – №1. – С. 98-101

15. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И. Электрический потенциал фильтрации коллоидных растворов в почвах // Почвоведение. – 2004. – №2. – С. 197-202.
16. Федотов Г.Н., Пахомов Е.И., Неклюдов А.Д., Поздняков А.И. Оценка возможности существования в почвах поляризованных частиц ила и мелкой пыли // Экологические системы и приборы. – 2004. – №1. – С. 34-37.
17. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И., Пахомов Е.И. Роль органоминерального геля в формировании нерастворяющего объема почв // Доклады академии наук. – 2004. – т. 397. – №1. – С. 64-67.
18. Федотов Г.Н. Из истории изучения почвенных коллоидов // Лесной вестник. – 2004. – №2. – С. 71-80.
19. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И., Пахомов Е.И. Влияние солей на естественные электрические поля в почвах // Доклады академии наук. – 2004. – т. 399. – №1. – С. 359-361.
20. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Добровольский Г.В., Шеин Е.В., Жуков Д.В. Влияние органоминеральных гелей на температуропроводность почв // Доклады академии наук. – 2004. – т. 399. – №3. – С. 66-68.
21. Федотов Г.Н., Пахомов Е.И. Естественные электрические поля в почвах // Экологические системы и приборы. – 2004. – №9. – С. 13-16.
22. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Неклюдов А.Д. Роль органоминеральных гелей в возникновении фильтрационных электрических полей // Доклады академии наук. – 2004. – т. 399. – №4. – С. 494-497.
23. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И., Жуков Д.В., Неклюдов А.Д. Способ измерения электрических потенциалов в почвах. – Патент на изобретение РФ №2232497. – 2004.
24. Федотов Г.Н., Поздняков А.И., Третьяков Ю.Д., Жуков Д.В., Неклюдов А.Д. Способ измерения диффузионно-адсорбционных потенциалов в почвах. – Патент на изобретение РФ №2232498. – 2004.
25. Федотов Г.Н., Жуков Д.В., Поздняков А.И., Неклюдов А.Д. Способ измерения скорости диффузии ионов в почвах. – Патент на изобретение РФ №2243557. – 2004.
26. Федотов Г.Н., Пахомов Е.И., Поздняков А.И., Неклюдов А.Д. Способ экспресс оценки скорости диффузии ионов в почвах. – Патент на изобретение РФ №2239833. – 2004.

27. Федотов Г.Н., Пахомов Е.И., Неклюдов А.Д., Горшкова О.В., Поздняков А.И. Способ определения скорости ферментативной реакции разложения пероксида водорода каталазой в почвах. – Патент на изобретение РФ №2233446. – 2004.
28. Федотов Г.Н., Неклюдов А.Д., Пахомов Е.И., Жуков Д.В., Поздняков А.И. Способ определения скорости разложения пероксида водорода каталазой в почвах. – Патент на изобретение РФ №2235320. – 2004.
29. Федотов Г.Н., Пахомов Е.И., Поздняков А.И., Неклюдов А.Д. Способ оценки состояния каркаса органо-минерального геля почв. – Патент на изобретение РФ №2253113. – 2005.
30. Федотов Г.Н., Неклюдов А.Д., Поздняков А.И. Способ получения гидрозоля гидрооксида трехвалентного железа. – Патент на изобретение РФ №2250914 – 2005.
31. Федотов Г.Н., Жуков Д.В., Пахомов Е.И. Организация коллоидных частиц в почвах в гелевые структуры // Лесной вестник. – 2004. – №5. – С.127-144.
32. Шалаев В.С., Поздняков А.И., Федотов Г.Н. и др. Мониторинг состояния лесных и городских экосистем: Монография. М.: МГУЛ, 2004. –235 с. (С. 91-102)
33. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Поздняков А.И., Жуков Д.В. Роль органо-минерального геля в формировании свойств почв // Почвоведение. – 2005. – №5. – С. 556-564.
34. Федотов Г.Н., Поздняков А.И., Пахомов Е.И. Нерастворяющий объем и органо-минеральный гель // Почвоведение. – 2005. – №7. – С. 810-814.
35. Федотов Г.Н. Органоминеральный гель и коллоидная мелиорация почв // Экологические системы и приборы. – 2005. – №1. – С. 19-21.
36. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Добровольский Г.В., Неклюдов А.Д., Пахомов Е.И., Пендуз Н.В. Ферментативные реакции в почвах // Доклады Академии Наук. – 2005. – т.402. – № 6. – С. 775-777.
37. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., Гаршев А.В., Пахомов Е.И. Электронно-микроскопическое исследование коллоидных структур почв // Доклады Академии Наук. – 2005. – т.403. – № 2. – С. 205-207.
38. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Иванов В.К., Путляев В.И., Куклин А.И., Исламов А.Х., Гаршев А.В , Пахомов Е.И. Фрактальные структуры коллоидных образований в почвах // Доклады Академии Наук – 2005. – т.404. – № 5. – С. 638-641.

39. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Добровольский Г.В., Путляев В.И., Гаршев А.В., Пахомов Е.И. Коллоидные структуры в почвах // Доклады Академии Наук. – 2005. – т 404. – № 3. – С. 352-354.
40. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., Пахомов Е.И., Гаршев А.В., Ковалев Ю.С. О достоверности определения гранулометрического состава почв седиментационными методами // Доклады Академии Наук. – 2005. – т.404. – № 6. – С. 781-784.
41. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Иванов В.К., Куклин А.И., Пахомов Е.И., Исламов А.Х., Початкова Т.Н. Фрактальные коллоидные структуры в почвах различной зональности // Доклады Академии Наук. – 2005. – т.405. – № 3. – С. 351-354.
42. Fedotov G.N., Shalaev V.S , Pakhomov E I , Zhukov D.V The influence of an organic-mineral gel on the soil properties Forests in Balance: Linking Tradition and Technology. – XXII IUFRO World Congress Australia. – 2005. – Abstracts – p. 244-245.
43. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Добровольский Г.В., Поздняков А.И., Шеин Е.В., Неклюдов А.Д., Жуков Д.В., Пахомов Е.И. Явление образование периодических коллоидных структур в почвах. – Диплом на открытие МААНОИ-РАЕН-МААНО №286. – 2005.
44. Шалаев В.С., Харченко В.Н., Федотов Г.Н. и др. Наземный мониторинг экосистем: Монография. М.: МГУЛ, 2005 –336 с. (С 230-280)

**Изготовлено на полиграфической базе издательства
Московского государственного университета леса
в полном соответствии с качеством представленного оригинал-макета**

Подписано в печать **30.01.06** Формат 60×90 1/16. Бумага 80 г/м².
Ризография. Усл. печ. л. **4,0** Тираж **100** экз. Заказ № **59**
141005, Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ, Издательство.
Тел.: (095) 588-5762, 588-5348, 588-5415. Факс: 588-5109.
E-mail: izdat@mgu.ac.ru

2006A
1776

■ 1776