

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФАКУЛЬТЕТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ**

*На правах рукописи*

Матыченков Иван Владимирович

**ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЕВЫХ, ФОСФОРНЫХ И АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ В  
СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ**

Специальность: 06.01.04 -агрохимия

**Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук**

Научный руководитель:  
доктор биологических наук, профессор  
**Е.П. Пахненко**

Москва 2014

| Содержание                                                                                      | стр. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Введение                                                                                        | 3    |
| Глава 1. Литературный обзор                                                                     | 7    |
| 1.1 Соединения кремния в природе                                                                | 7    |
| 1.2 Биогеохимический круговорот кремния в системе почва-растение                                | 12   |
| 1.3 Предыстория кремниевых удобрений                                                            | 14   |
| 1.4 Начало использования кремниевых удобрений                                                   | 15   |
| 1.5 Современные тенденции.                                                                      | 21   |
| 1.6 Виды кремниевых удобрений и почвенных мелиорантов                                           | 22   |
| 1.7 Влияние кремниевых удобрений на рост растений и их взаимодействие с питательными элементами | 25   |
| 2. Объекты и методы исследования                                                                | 35   |
| 2.1 Объекты исследования                                                                        | 35   |
| 2.2. Методы исследования                                                                        | 42   |
| 2.3. Эксперименты                                                                               | 44   |
| 3. Полученные результаты                                                                        | 49   |
| 3.1. Взаимовлияние кремниевых удобрений и фосфатов                                              | 49   |
| 3.2. Взаимодействие кремниевых и азотных соединений                                             | 70   |
| 3.3. Комплексное влияние кремниевых удобрений вместе с другими удобрениями на растения          | 77   |
| 3.4. Влияние активных форм кремния на начальные стадии развития сельскохозяйственных растений   | 80   |
| 3.5 Влияние активных форм кремния на солеустойчивость ячменя и ятрофы                           | 107  |
| Выводы                                                                                          | 112  |
| Список используемой литературы                                                                  | 116  |
| Приложения                                                                                      | 135  |

## Введение

### Актуальность проблемы.

Деградация почвенного покрова, загрязнение окружающей среды, снижение качества сельскохозяйственных продуктов, глобальные изменения климата, дефицит энергоресурсов требуют широкого внедрения новых, экологически безопасных и вместе с тем высокоэффективных методов ведения сельского хозяйства. Во многом деградация сельскохозяйственных угодий и снижение качества сельскохозяйственной продукции связаны с несбалансированным питанием растений (Аристархов, Минеев, 2000, Безуглов, Гогмачадзе, 2008, Курганова, 2002, Минеев, 1990). О необходимости возврата вынесенного с урожаем кремния настаивал автор теории минерального питания растений Ю. Либих (1864), оперируя данными об общем содержании кремния в растениях, моно и поликремниевых кислотах в почвах. В своем труде «Химия в приложении к земледелию» Ю Либих указывал на четыре основах макроэлемента – азот, фосфор калий и кремний. Высокая распространенность кремния в почве (от 200 до 350 г Si кг<sup>-1</sup> в глинистых почвах и от 450 до 480 г Si кг<sup>-1</sup> в песчаных) обеспечивает значимую роль элемента в процессах почвообразования и формировании плодородия почв (Ковда, 1985). Кроме твердых форм кремния, представленных различными минералами, в почве и почвенных водах содержатся растворимые формы Si: мономеры и полимеры кремниевой кислоты (Матыченков, 2007). Растений, в том числе и культурные, поглощают только мономеры кремниевой кислоты и ее анионы (Yoshida, 1975; Ma & Takahashi, 2002). Ежегодно сельскохозяйственными растениями безвозвратно выносятся от 20 до 700 кг/га Si (Базилевич и др., 1975; Bocharnikova, Matichenkov, 2012). Эта величина сопоставима с вынос таких макроэлементов как фосфор, азот и калий.

Поскольку кремний является структурообразующим почвенным элементом, влияющим на уровень почвенного плодородия, постоянный его вынос приводит к ускорению деградации почв (Матыченков, 2008). Возникающий в результате дефицит кремния как питательного элемента резко снижает природные защитные свойства сельскохозяйственных растений, что приводит как к снижению урожайности, так и необходимости увеличивать дозы средств химической защиты растений, что отрицательно влияет на качество продукции (Куликова, 2012).

Использование кремниевых удобрений и кремний-содержащих мелиорантов важно с точки зрения восстановления природного баланса питательных элементов в системе почва-растений, снижения скорости деградационных процессов и получения стабильных урожаев высокого качества. Однако разобщенность сведений по данному виду удобрений, отсутствие

единого подхода и методологии в изучении и внедрении кремниевых удобрений в практику, а также отсутствие обобщенного теоретического материала о взаимодействии кремниевых удобрений с традиционными минеральными удобрениями существенно замедляют процесс широкого применения этих удобрений. Без понимания этих процессов широкое практическое использование нового класса удобрений и почвенных мелиорантов может быть малоэффективным.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы являлось изучение особенностей и механизмов взаимовлияния кремниевых удобрений с фосфорными и азотными удобрениями и их влияние на рост и развитие сельскохозяйственных растений.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Определить основные механизмы взаимодействия активных соединений кремния с соединениями фосфора в системе почва-растение.
2. Изучить влияние соединений кремния на эффективность азотных удобрений.
3. Исследовать влияние традиционных минеральных удобрений на содержание активных форм кремния в растениях и совместное влияние этих удобрений на рост и развитие растений на примере кукурузы.
4. Определить основные прямые и опосредованные механизмы влияния кремниевых удобрений и кремнийсодержащих мелиорантов на рост и развитие ряда сельскохозяйственных растений, их урожай и качество получаемой продукции в условиях оптимального минерального питания.
5. Выявить механизмы действия активных соединений кремния на солеустойчивость растений на примере травянистых и древесных культур в условиях минерального питания.

**Положения, выносимые на защиту**

1. Применение кремниевых удобрений совместно с традиционными минеральными удобрениями позволяет существенно повысить качественные и количественные показатели выращиваемой сельскохозяйственной продукции в условиях устойчивого земледелия.
2. Основные механизмы взаимодействия активных соединений кремния с фосфорными удобрениями и соединениями фосфора в почвах: реакция замещения силикат-анионом фосфат-аниона в фосфатах кальция и магния и физическая адсорбция подвижных фосфатов на поверхности вносимых силикатов.

3. Совместное внесение азотных и кремниевых удобрений повышает усвояемость азотных удобрений и снижает их негативное влияние на качество сельскохозяйственной продукции.
4. Одним из основных механизмов повышения солеустойчивости растений при использовании кремниевых удобрений является снижение скорости движения натрия по проводящей системе растения.

**Место проведения работы.** Исследования проводили на базе Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, факультета почвоведения и Института фундаментальных проблем биологии РАН, г Пущино Московской области.

**Научная новизна работы.** Определены основные механизмы влияния активных форм кремния на поведение фосфатов в почве. Доказано, что повышение концентрации монокремниевой кислоты в почвенном растворе приводит к реакции замещения фосфат-аниона на силикат-анион при  $\text{pH} > 2$  для фосфатов кальция и при  $\text{pH} > 4$  для фосфатов магния.

Показана возможность адсорбции подвижных фосфатов на поверхности внесенных кремниевых удобрений, что снижает вынос фосфатов из верхних горизонтов легких почв. Данные механизмы позволяют повысить эффективность фосфорных удобрений. Впервые проведено сравнение развития растений при различных условиях минерального питания и различных уровнях солевой токсикации. Показано наличие механизма повышения солеустойчивости растений посредством снижения интенсивности транспорта натрия по апопласту. Действие данного механизма усиливается от корней к стеблю и затем к листьям. Наличие дополнительного источника активных форм кремния может также привести к блокировке натрия в самих корнях. Впервые показано, что кремниевые удобрения повышают солеустойчивость древесных культур. Установлена способность клеточных стенок корней растений ячменя препятствовать поступлению натрия из апопласта в симпласт, тогда как клеточные стенки стеблей и листьев такой способностью не обладают.

**Теоретическая и практическая значимость.** Показана целесообразность использования кремниевых удобрений совместно с традиционными минеральными удобрениями, что позволяет повысить эффективность традиционных удобрений и получать большие урожаи лучшего качества. Полученные результаты свидетельствуют о возможности повышения солеустойчивости травянистых и древесных культур при комплексном использовании кремниевых удобрений совместно с традиционными минеральными удобрениями. Апробирована технология активации природных фосфатов, позволяющая повысить в них долю доступного для растений фосфора и

снизить подвижность тяжелых металлов. Получаемые в результате фосфорно-кремниевые удобрения могут быть использованы для выращивания экологически чистой продукции.

**Соответствие диссертации паспорту научных специальностей.** В соответствии с формулой специальности 06.01.04 «Агрохимия», охватывающей проблемы разработки методов и средств рационального применения удобрений как основы получения высоких урожаев культурных растений, экологически чистой продукции и повышения плодородия почв в диссертационном исследовании изложены подходы к совершенствованию систем удобрений в севооборотах (п. 1.6), рассмотрение влияния разных видов кремниевых удобрений на повышение урожая сельскохозяйственных растений и плодородия почв (п. 1.3)

**Апробация работы.** Основные положения работы доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях, в том числе: на 5-й международной конференции «Si в сельском хозяйстве» (Китай, Пекин, 2011); международной конференции «Биология – наука XXI века» (Москва, 2012); XIX международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2012). XX международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследований, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 136 страницах, содержит 39 рисунков, 30 таблиц. Список публикаций из 274 наименования, в том числе 160 на иностранных языках.

*«Насколько вода является уникальной жидкостью,  
настолько и аморфный кремнезем уникален как твердое вещество.*

*Они во многом схожи.»*

***Ральф Айлер***

## **Глава 1**

### **Литературный обзор.**

Изучение кремния как важного элемента питания растений было начато одновременно с такими макроэлементами как фосфор, калий, азот (Либих, 1865). Однако в силу определенных исторически сложившихся обстоятельств данному элементу уделялось несоизмеримо меньшее внимание как в теоретических, так и практических исследованиях в области агрохимии и сельского хозяйства. В настоящее время становится очевидным высокая роль биогеохимически активных форм кремния в процессах формирования почвенного плодородия и онтогенезе растений. Такие выдающиеся ученые, как Ю. Либих, А. Гумбольдт, Д.И. Менделеев, В.И. Вернадский, К. Гедройц, И.В. Тюрин, К.Л. Аскинази, В.А.Ковда, Г.В Добровольский уделяли кремнию как важнейшему элементу системы почва-растение большое внимание. Однако многие теоретические и практические вопросы, касающиеся полифункциональной роли кремния в системе почва-растение, применения кремниевых удобрений и кремний-содержащих почвенных мелиорантов остаются малоизученными.

### **1.1 Соединения кремния в природе**

Кремний (Si) - элемент, входящий в IV группу периодической системы Д.И. Менделеева вместе с углеродом и германием. Он обладает шестью валентными электронами и проявляет валентность 4. Благодаря тесному сродству кремния и кислорода в природе Si находится в основном в виде кислородсодержащих соединений. Кремний - самый распространенный после кислорода элемент земной коры. Его кларк по А.П.Виноградову (1935) составляет 29,5, массовое содержание в земной коре - 23,8%. 87% всей литосферы приходится на кислородсодержащие соединения - кварц и силикаты. Кремнезем – самое распространенное на нашей планете вещество (Пер, 1979). Его содержание в литосфере составляет 58,3 % (Баранов, 1985) В виде самостоятельных пород содержание диоксида кремния насчитывает приблизительно 12% (Пер, 1979).

Кроме твердых форм кремния, представленных различными минералами, в природе, во всех природных водах содержатся растворимые формы Si. Растворение твердых соединений кремния приводит к образованию монокремниевой кислоты –  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  или  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , которая по структуре представляет собой тетраэдр с атомом кремния посередине

Монокремниевая кислота содержит один атом кремния. Самой распространенной разновидностью монокремниевой кислоты является ортокремниевая кислота ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ),  $\text{pK} = -9,85$  и ее анион ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ). Метакремниевая кислота ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) встречается в природе редко (Бабушкин и др., 1972) (Рис. 1).

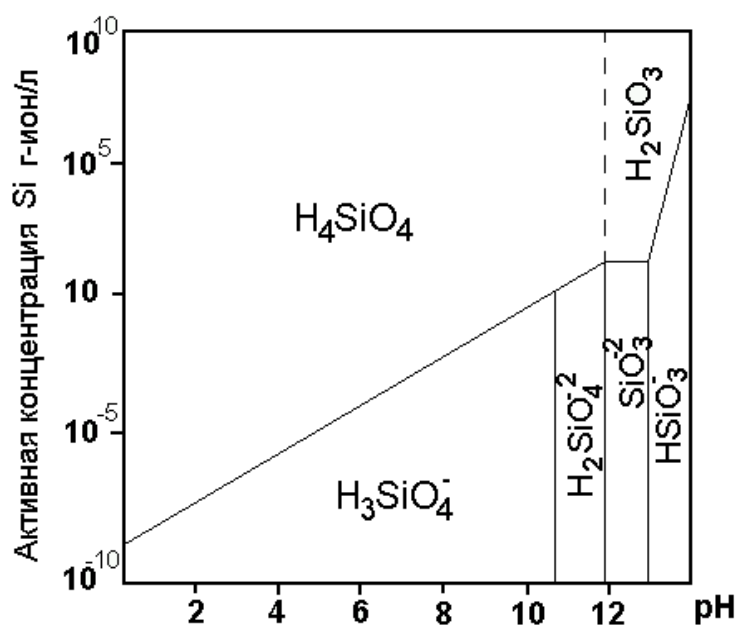
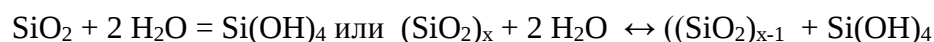


Рисунок 1. Формы кремниевых кислот в природных водных растворах (Бабушкин и др., 1972).

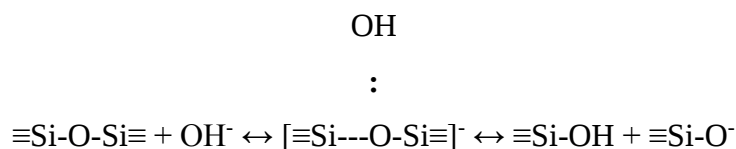
Монокремниевая кислота является продуктом растворения кремний-содержащих минералов. Максимальная растворимость при нормальных условиях (50-60 мг  $\text{SiO}_2/\text{л}$ ) наблюдается у аморфного тонкодисперсного кремнезема, а минимальная (2-4 мг  $\text{SiO}_2/\text{л}$ ) - у кварца (табл.1). Механизм растворения сложный и включает в себя несколько стадий с образованием нестойких промежуточных соединений кремния, что обусловлено электронным строением кремниевых соединений (Борисов, 1976; Пер, 1979).

Схематично процесс растворения диоксида кремния можно представить как реакцию присоединения воды.



Однако более правильно процесс растворения силикатов рассматривать как процесс гидратации-дегидратации, где катализатором является  $\text{OH}^-$  ион (Ier, 1979). Установлено, что процесс растворения диоксида кремния происходит по сложной схеме, так как при этом необходимо расщепить связь  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ .

Предполагают, что при этом образуется неустойчивый промежуточный 5-и координационный комплекс кремния. Реакция расщепления этой связи относится к нуклеофильному типу замещения (Борисов, 1976):



Отсюда можно объяснить бóльшую растворимость аморфного кремнезема по сравнению с кварцем. Для растворения кварца необходимо расщепление  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  связи, аморфные же соединения состоят из смеси различных полигидросилоксанов, причем количество гидроксильных групп может варьировать от 1 до 3 (Князькова, 1974). Такой механизм растворения также объясняет, почему при высоких значениях pH растворимость аморфного кремнезема повышается.

Таблица 1. Растворимость некоторых кремнийсодержащих соединений (Матыченков, 2008).

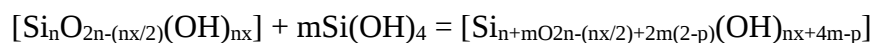
| Кремнийсодержащие соединения | Si. мг/л  | pH      |
|------------------------------|-----------|---------|
| Кварц                        | 1,1-2,0   |         |
| Аморфный кремнезем           | 21,7-14,7 | 8,0     |
| Олигоклаз                    | 1,8-3,0   | 7,35    |
| Микроклин                    | 2,5-3,8   | 7,0     |
| Каолин                       | 2,4-4,0   | 7,1     |
| $\text{CaSiO}_3$             | 22,3      | 9,4     |
| Фосфошлак                    | 8,3-21,8  | 3,3-7,5 |
| Зола сахарного тростника     | 10,2-17,8 | 8,0-9,0 |

Содержание кремниевых кислот в сложных системах, в том числе в почве, зависит от количества наиболее растворимой минеральной формы кремния - аморфного кремнезема. В верхних, корнеобитаемых почвенных горизонтах аморфный кремнезем представлен в основном различными фитолитами (Добровольский и др., 1988; Боброва, 1995). Количество поступающих в почву фитоцитов зависит от типа и биологической продуктивности экосистемы, поэтому и концентрация монокремниевой кислоты, контролируемая в основном содержанием аморфного кремнезема, в верхних почвенных горизонтах зависит от типа растительного сообщества.

В свою очередь, содержание кремниевых кислот в почвенном растворе контролирует направленность трансформационных изменений вторичных алюмосиликатов (Lindsay, 1979).

В почвах основная часть (95-99%) доступных для растений мономеров кремниевой кислоты находится в легко адсорбированном состоянии и только 1-5% в истинном почвенном растворе (Матыченков, 1990; Матыченков, 2008).

Другой важнейшей растворимой формой кремния являются поликремниевые кислоты. К поликремниевым кислотам относятся соединения кремниевой кислоты, имеющие 2 и более атомов кремния и не способные образовывать комплекс желтого цвета с молибденово-кислым аммонием. Образование поликремниевых кислот идет при конденсации монокремниевой кислоты (Пер, 1979):



Этот процесс изучали еще Д.И. Менделеев (1870) и А.М. Бутлеров (по Драчевой, 1975), однако, до сих пор точный механизм образования поликремниевых кислот до конца не ясен. Известно, что значение pH влияет на форму образующихся высокомолекулярных поликремниевых кислот (Пер, 1979). Эти соединения могут образовывать разные формы: цепочки, ветви и сферы. Поликремниевые кислоты являются неотъемлемым компонентом почвенного раствора и играют значимую роль в формировании почвенных свойств. Компенсируя избыточные заряды изгибом макромолекулы, поликремниевые кислоты, в отличие от мономерных форм, химически инертны и в основном играют роль адсорбента или формируют почвенные коллоидные частицы (Яцынин, 1994). Поликремниевые кислоты могут склеивать почвенные частицы, прочно сорбируясь на них и образуя силоксановые мостики (Chadwick et al., 1987; Cornelis et al., 2011). Однако при этом, как было доказано в модельных экспериментах, поликремниевые кислоты не способствуют слитизации почв (Вали, 1987). По-видимому, это связано с тем, что при образовании кремнеземовых мостиков сохраняются воздушные пустоты, которые отсутствуют, если цементация обусловлена только карбонатами (Chadwick et al., 1987). В солонцах и при вторичном

засолении, когда концентрация поликремниевых кислот возрастает в несколько раз, может увеличиваться липкость почв (Панов и др., 1979). Добавление двухзарядных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) в засоленные почвы разрушает золи поликремниевой кислоты, переводя их в ненабухающий кремнезем (Панов и др., 1982). Этот прием позволяет улучшить физические свойства солонцов.

К растворимым формам кремния также были отнесены некоторые кремний-органические соединения, которые фиксировали в природных водах и почвах (Варшал и др., 1980; Мацюк, 1972; Фотиев, 1971). Еще в середине 19 века первооткрыватель гумуса И.Я. Берцелиус полагал, что кремний является неотъемлемой частью апокреновой кислоты (1839). И.В. Тюрин (1937) особо выделил среди органо-минеральных соединений гумусовые кислоты, связанные с кремниевыми кислотами. Исследуя взаимодействия кремнегелей с почвенным органическим веществом, К.К. Гедройц (1955) выдвинул предположение, что гели способствуют стабилизации гумуса. При этом гумусовые кислоты, по его мнению, могут удерживаться в ячейках кремнегеля, возможно, комплексной связью. Т. Дюпуис с соавторами (1982) доказали справедливость этих предположений, исследуя действие фульвокислот на кремне-магнезиальные гели. Было доказано образование устойчивых соединений кремния с органическим веществом посредством водородных связей (Dupius et al., 1982).

При исследовании воздействия гумусовых кислот на минералы типа каолинита и бентонита было показано, что органическое вещество может разрушать Si-O-Si связь, при этом содержание кремния и алюминия в гумусовых кислотах увеличивается (Tan, 1982). Исследуя водный гумус, А.В. Фотиев (1971) показал, что кислота типа креновой (составляющая основную массу водного гумуса) напоминает по строению фермент, в котором ядром молекулы является не белковая основа, как у ферментов, а силикатная.

Известно, что кремниевая кислота может образовывать растворимые комплексы с органическими и неорганическими лигандами (Пахненко, 2007; Dietzel, 2000, 2002; Bocharnikova et. al. 1995; Schindler et. al., 1976). Исследования этих соединений интересуют в основном минералогов, так как комплексообразование с такими элементами, как натрий и калий влияет на формирование структуры кремний-содержащих минералов (Dietzel, 2000, 2002; Lou, Huang, 1988).

Иногда к растворимым кремниевым соединениям причисляют коллоидные частицы и гели кремниевой кислоты (Ma, 1990; Banerjee et al, 2001). Химия этих соединений хорошо изучена, сами соединения активно применяют в тонком химическом синтезе, медицине, промышленности.

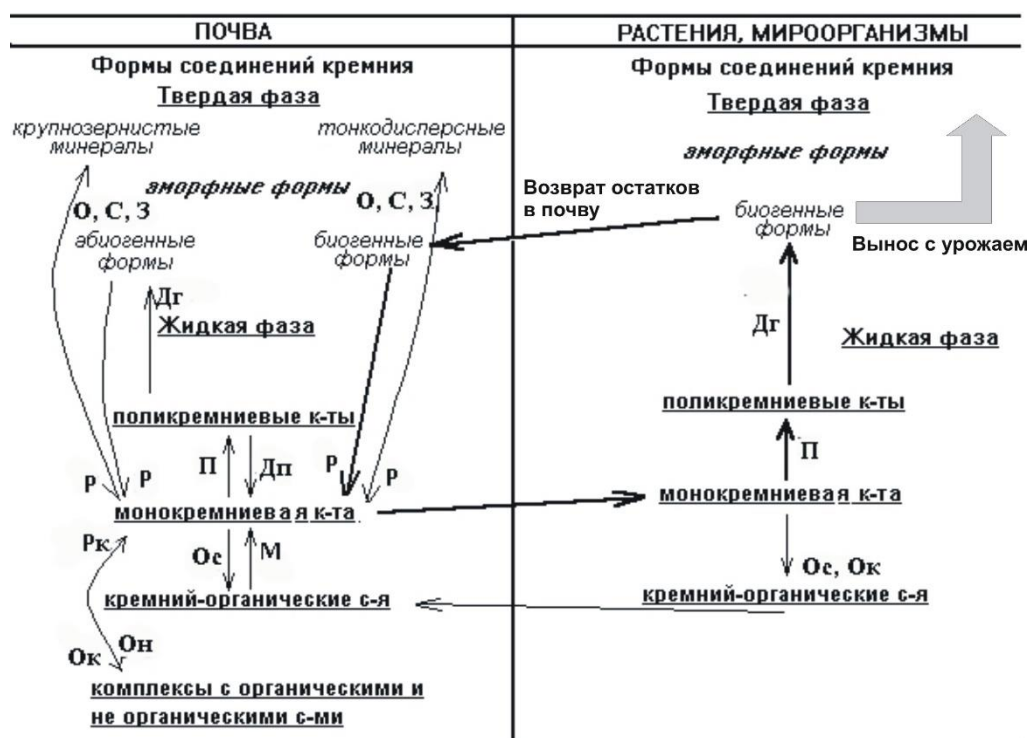
## 1.2 Биогеохимический круговорот кремния в системе почва-растение

Наибольшей интенсивностью биологический круговорот кремния на нашей планете характеризуется в наземных экосистемах, где кремния поглощается в количестве от 20 до 7000 кг/га/год (Matichenkov, Vocharnikova, 1994, Vocharnikova, Matichenkov 2012). По общему содержанию элементов в растениях кремний занимает четвертое место после кислорода, углерода и водорода (Ковда, 1956; Перельман, 1975; Базилевич, 1993). Была предложена схема цикла кремния в системе почва-растение (микроорганизмы) (Рис. 2) (Матыченков, 2008). Этот круговорот является базовым в процессах миграции и трансформации кремния как биогеохимического элемента. Цикл состоит из нескольких звеньев.

Как было отмечено выше, растения и почвенные микроорганизмы способны поглощать только мономеры кремниевой кислоты и ее анионы (Yoshida, 1975; Ma, Takahashi, 2002). У высших растений процесс поглощения происходит через корни и листья. Это первоначальное звено биогеохимического цикла кремния в системе почва-растение. Поглощенный кремний распределяется по растению неравномерно, в соответствии с внутренними потребностями организма.

Поглощенная монокремниевая кислота может полимеризоваться и участвовать в формировании кремний-органических соединений (Рис. 2). В свою очередь, поликремниевые кислоты в растениях способны дегидратировать с образованием фитолитов – аморфного диоксида кремния сложной конфигурации. Эти новообразования локализованы внутри растительных клеток и в межклеточном пространстве (Добровольский и др., 1988; Гольева, 2001, 2004).

Установлено, что размер, структура и количество фитолитов зависят не только от наличия доступного растению кремния, но и от температуры, влажности почвы и условий питания организма другими элементами (Гольева, 2001; Hodson et al., 2005). Причем их формирование и рост контролируется специфическими белками (Perry & Keeling-Tucker, 2000).



#### Физико-химические процессы:

- |                                                   |                                                             |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1. Растворение Р                                  | 9. Образование комплексов с Он неорганическими соединениями |
| 2. Осаждение О                                    | 10. Образование комплексов с органическими соединениями Ок  |
| 3. Полимеризация П                                | 11. Разрушение комплексов Рк                                |
| 4. Деполимеризация Дп                             | 12. Минерализация кремний-органических соединений М         |
| 5. Дегидратация Дг                                |                                                             |
| 6. Солеобразование С                              |                                                             |
| 7. Замещение неорганических анионов З             |                                                             |
| 8. Образование кремний-органических соединений Ос |                                                             |

Рисунок 2. Схема кремниевого цикла в системе почва-растение-микроорганизмы (Матыченков, 2008).

Миграция кремния внутри растения скорее всего осуществляется в основном в форме поликремниевой кислоты с помощью специальных транспортных ферментов. По-видимому, растения и микроорганизмы способны запасать часть поглощенного кремния также в форме высокомолекулярных поликремниевых кислот. Не вызывает сомнения, что часть поглощенного кремния идет на образование в живых тканях кремний-органических соединений.

После отмирания растений или их частей, биогенный кремний (поликремниевые кислоты, фитоциты, кремний-органические соединения и т.д.) переходит в почву, где подвергается процессу растворения и/или разложения. Продуктом растворения становится монокремниевая

кислота. Монокремниевая кислота в почве контролирует, как было показано выше, многие химические, физико-химические и биологические процессы. Монокремниевая кислота является исходным материалом для образования других растворимых форм кремния: олигомеров, низкомолекулярных и высокомолекулярных поликремниевых кислот, комплексов с органическими и неорганическими лигандами и кремний-органических соединений. Возможна также вертикальная и горизонтальная миграция растворимых соединений кремния, и здесь опять ведущая роль принадлежит монокремниевой кислоте. Завершает цикл поглощение монокремниевой кислоты живыми организмами.

Анализируя этот цикл можно прийти к выводу, что при вовлечении почвы в сельскохозяйственное использование начинает происходить постоянное безвозвратное удаление биогеохимически активного кремния из корневого слоя почвы с урожаем неизбежно приведет к дефициту доступного для растения кремния. Учитывая, что активные формы кремния являются как важным компонентом в формировании почвенного плодородия, так и иммунной системы культурных растений, то такой все нарастающий дисбаланс приведет к деградации почвенного покрова и снижению устойчивости выращиваемых растений к биотическим и абиотическим стрессам. Отсюда вытекает необходимость восстановления биогеохимического цикла кремния путем его внесения в культивируемую почву.

### **1.3 Предыстория кремниевых удобрений.**

Кремниевые удобрения, по-видимому, можно отнести к самым первым комплексным минеральным удобрениям, так как зола растений по своему химическому составу и воздействию может быть классифицирована именно как комплексное кремний-содержащее удобрение. Первые земледельцы, вырубая лес для сельскохозяйственных угодий, сжигали растения и получавшуюся золу смешивали с почвой. В древнеримской империи золу растений использовали для повышения плодородия истощенных почв. Интересно, что в древнеримской империи знали о способности золы (кремния) восстанавливать плодородие почв. Об этом писал в своих трудах Вергилий (Рис. 3).

Широко использовали золу и в Китае, где ее называли “огненным навозом” и вносили под пшеницу и бобы (Крупенников, 1971). В Китае более двух тысяч лет назад начали вносить в почву рисовую солому, в составе которой от 4 до 20% приходится на  $\text{SiO}_2$ . Технология, разработанная древними китайскими учеными, была закреплена специальным указом императора, обязывающим крестьян вносить часть рисовой соломы в почву. Некоторые традиционные агрохимические приемы на основе рисовой соломы и сейчас используют в Китае.



Рисунок 3. Вергилий.

Несмотря на такой длительный опыт, в настоящее время в сельском хозяйстве золу растений почти не используют. Так в США, где ежегодно получают до 1,5-3,0 млн. тонн древесной золы, она в основном идет на засыпку понижений рельефа.

В настоящее время фактически не используют в качестве удобрений и солому растений, поскольку ее активно применяют как строительный материал и в качестве корма для животных. Существует также предположение об опасности распространения вместе с соломой насекомых-вредителей.

В целом сельскохозяйственная наука того времени опиралась в основном на опыт предыдущих поколений земледельцев. В это время активно использовались кремниевые соединения в медицине – экстракты из кремнийсодержащих трав (хвощей, бамбука, крапивы), минералы (диатомиты, цеолиты). В целом познания о кремнии не отставали и не опережали познания о других элементах.

**1.4 Начало использования кремниевых удобрений.** Наличие кремния в растениях было установлено еще в конце XVIII века сразу несколькими естествоиспытателями — немцем А. Гумбольдтом, французом Л. Вокленом, англичанином Г. Дэви. Исследования Александра Гумбольдта, который считал определение кремния в растениях обязательным для любого естествоиспытателя, позволили получить огромный банк данных о содержании этого элемента в различных растениях Европы и Америки.

В 1813 году Г. Дэви, выдающийся ученый-химик и натуралист, на основе собственных данных и результатов работ А. Гумбольдта выдвинул гипотезу о том, что кремнезем позволяет

растениям создавать защиту от насекомых - вредителей. Он установил, что кремний концентрируется в эпидермальных тканях растений и создает защитный барьер. Это была первая работа о роли кремния в физиологии растений.



Рисунок 4. Александр Гумбольдт.



Рисунок 5. Сэр Г. Дэви

В начале 19 века стали проводить интенсивные исследования в области сельского хозяйства. В это время в Европе доступных территорий для новых угодий почти не осталось и назревал сельскохозяйственный кризис. Россия успешно отразила нашествие Наполеона, тем самым продемонстрировав, что получить здесь новые земли не удастся. Началась одна из первых научных гонок по определению возможности повышения эффективности сельского хозяйства. Фаворитами в этой гонке были Франция и Великобритания. Активно вели исследования в Германских королевствах, Швеции, России. Итогом этих исследований стал вышедший в 1840 году первый труд по агрохимии Юстиуса Либиха, в котором ученый выдвинул гипотезу о минеральном питании растений. В этой классической работе кремний был причислен к основным ЧЕТЫРЕМ питательным элементам. Это были азот, фосфор, калий и кремний. Немецкий исследователь провел ряд тепличных экспериментов, где доказал важность улучшения кремниевого питания сельскохозяйственных растений для получения высоких урожаев. В своей книге Ю. Либих представил большой обзор свойств подвижных кремниевых соединений. Эта

работа послужила теоретической базой для инициации в 1856 г. полевых испытаний кремниевых удобрений на Ротамстедской станции в Англии. Этот эксперимент ведется до сих пор (Аммосова и др., 1990). Ученые Ротамстедской станции впервые показали, что активные формы кремния повышают подвижность фосфатов в почве (Hall, Morrison, 1906).



Рисунок 6. Юстиус Либих



Рисунок 7. Ян Берцелиус.

Начало биогеохимических исследований активных форм кремния положили работы шведского ученого Яна Берцелиуса, который в 1848 году впервые выделил сам элемент кремний (до этого считали элементом кремнезем, то есть соединение кремния и кислорода). Я. Берцелиусом было выдвинуто предположение о том, что кремний играет важную роль в формировании почвенного гумуса (Крупеников, 1971). Можно сказать, что именно с работ Яна Берцелиуса стала развиваться биохимия и собственно химия кремния.

Во второй половине XIX века были начаты исследования, посвященные химии растворимых кремниевых соединений, проводимые Д.И. Менделеевым (1870). Будучи гениальным химиком, он понимал химию этого элемента и фактически первым начал систематические исследования элемента. На основании полученных данных великий русский

химик предложил Российскому Сельскохозяйственному ученому комитету начать опыты с аморфным кремнеземом, как активной формой кремния, для улучшения питания растений.



Рисунок 8. Д.И. Менделеев.

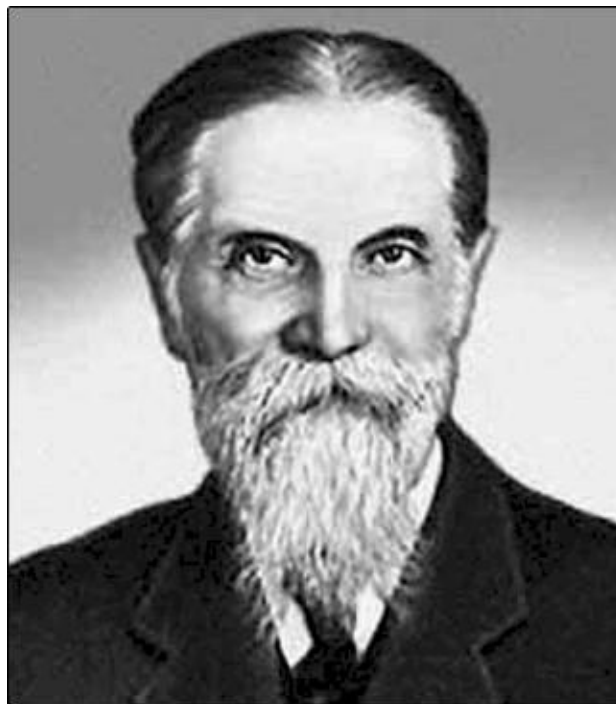


Рисунок 9. К.А. Тимирязев

Именно в этот период случились события, отрицательно повлиявшие на дальнейшую историю кремния и кремниевых удобрений. В 60-70-х годах 19 века произошел конфликт между К.А. Тимирязевым и Ю. Либихом, который, в частности, привел к игнорированию кремния как важного питательного элемента. Именно это противостояние, а также разгоревшиеся противоречия между Д.И. Менделеевым и К.А. Тимирязевым сыграли важную негативную роль в изучении кремния такими науками как биология, почвоведение, агрохимия, физиология растений. Большой авторитет К.А.Тимирязева, который относился к данному элементу весьма предвзято, а также изменение интересов Д.И. Менделеева (начало исследований процессов выплавки металлов) не позволили широко развиваться исследованиям по изучению кремния в России, а затем и в СССР.

В Европе во второй половине XIX века агрохимические исследования кремния и кремниевых удобрений были продолжены такими учеными, как J.B. Law, A.D. Hall, C.G.T. Morison (Англия), I. Pierre, V. Jodin (Франция), C. Kreuzhage, E. Wilf, A. Grob (Германия) (Akimoto, 1939; Hall, Morrison, 1906; Ma, Takahashi, 2002; Snyder et al., 2006). Первый патент на кремниевые удобрения был выдан в 1881 году в США (Zippicotte & Zippicotte, 1881). Полученные экспериментальные данные способствовали началу исследований доступных для растений

(активных) форм кремния в почве. Так, в США в 1898 году профессор W. Maxwell впервые провел исследование почв на содержание водорастворимого кремния (Snyder et al., 2006).



Рисунок 10. Профессор Максвелл на Гавайских островах, США, отбор образцов почв, 1898.

В России интерес к кремнию как элементу начали проявлять почвоведы: Д.А. Сабинин, А. Крылов, К. Гедройц, И.В. Тюрин (Аммосова и др., 1990; Крупенников, 1971). Их работы указывали на возможную высокую активность соединений кремния в системе почва-растение. Особый интерес в то время вызывало взаимодействие растворимых кремниевых соединений с фосфором и алюминием (Аммосова и др., 1990). Проблеме взаимодействия фосфора и кремния в СССР в 30-е годы 20 века посвятили работы такие исследователи, как А.И. Литкевич и К.Л. Аскинази (Аммосова и др., 1990).

Особо следует отметить работы академика В.И. Вернадского (1938), утверждавшего, что без кремния не возможно существование живых организмов на нашей планете. Кремний является циклическим элементом, совершающим непрерывный круговорот в природе. «Миллионы тонн этого элемента, — указывал В. И. Вернадский, — находятся в непрерывном движении — в геохимической миграции». В.И. Вернадский был убежден, что кремний и его цикл невозможно рассматривать без участия в нем живых организмов. А. П. Виноградов (1935) продолжил изучать кремний и его биогеохимический цикл. Его работы дали начало исследованиям роли и функций Si в лимнологии и микробиологии.



Рисунок 11. В.И. Вернадский

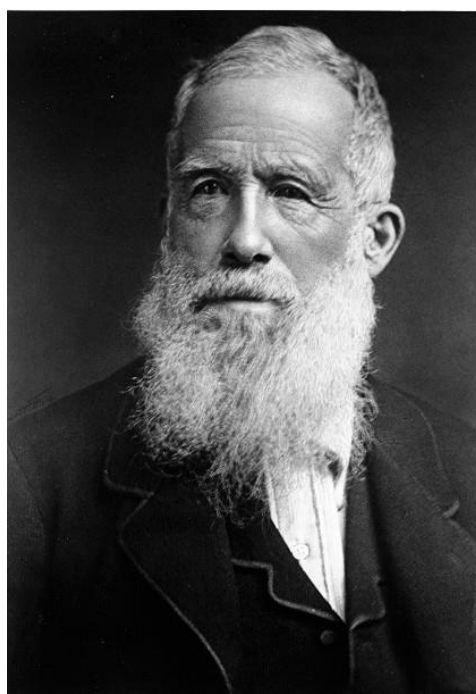


Рисунок 12. Профессор Д.Б. Лов

Первые полевые исследования по изучению кремниевых удобрений начались на Ротамстедской станции в Англии в 1856 году. Это была полностью частная научная станция, построенная профессором Д.Б. Лов на гонорар, полученный от патента на производство суперфосфата. Затем в начале 20 века станция обанкротилась, и королевская чета взяла над станцией, как научном достоянии Великобритании, шефство. Однако во время Первой мировой войны расходы на станцию стали обременительными для королевской казны и ряд химических компаний вызвались спонсировать Ротамстед в обмен на проведение там исследований. Именно после окончания Первой мировой войны встал вопрос об утилизации миллионов тонн отравляющих веществ. Было предложено использовать молифицированные отравляющие вещества в качестве пестицидов.



Рисунок 13. Ротамстедская станция, Великобритания, где с 1853 года велись полевые испытания кремниевых удобрений.

В результате исследований, проведенных на Ротамстедской станции, было найдено, что действительно можно изготавливать пестициды, используя пришедшие в негодность отравляющие вещества. Но вместе с тем было установлено, что внесение кремниевых удобрений способствует повышению естественной защиты растений от биотических и абиотических стрессов. Эти результаты свидетельствовали о возможности использования кремния как дешевой и высокоэффективной альтернативы пестицидам. Именно этот факт повлиял на активное игнорирование кремния в почвоведении, агрохимии и физиологии растений. Начиная с середины 20-х годов число публикаций, посвященных кремнию, в агрохимических журналах резко упало.

Исключением являлась только Япония. В Японии изучение кремния как элемента, защищающего растения от грибковых заболеваний, широко проводили, начиная с 1927 года, в результате в 1955 году было принято государственное постановление, обязующее вносить кремниевые удобрения под культуру риса (Ma, Takahachi, 2002).

**1.5 Современные тенденции** развития сельского хозяйства, повышение требований к качеству сельскохозяйственной продукции, необходимость восстановления почвенного плодородия деградированных почв, поиск альтернативы химическим средствам защиты растений привели к повышению интереса к кремнийсодержащим удобрениям и почвенным мелиорантам. Начиная с 2000 года, производство кремниевых удобрений ежегодно повышается на 20-30%. Многие страны, прежде не применявшие кремниевые удобрения, в настоящее время успешно их внедряют. Так, сегодня кремниевые удобрения используют в Японии, Южной Корее, Китае, Индии, Колумбии, Мексике, США, Австралии, Бразилии. Международные конференции, посвященные применению кремния в сельском хозяйстве, были проведены в США, Японии, Бразилии, России, ЮАР, Китае. Научная литература по кремниевым удобрениям или кремниевым почвенным мелиорантам насчитывает несколько тысяч единиц. Однако, несмотря на высокую эффективность кремниевые удобрения остаются весьма ограниченно применяемыми агрохимикатами и знания о роли активных форм кремния в системе почва-растение по-прежнему известны только узкому кругу специалистов. Решение таких задач, как развитие экологически чистого земледелия и устойчивого сельского хозяйства, а также обеспечение продовольственной независимости затруднено без широкого применения кремниевых удобрений и почвенных мелиорантов.

К настоящему времени положительное влияние кремниевых удобрений установлено на разных почвах для следующих сельскохозяйственных культур: риса (*Oriza sativa* L.), сахарного тростника (*Saccharum officinarum* L.), ячменя (*Hordeum vulgare* L.), пшеницы (*Triticum aestivum* L.), овса (*Avena sativa* L.), ржи (*Secale cereale* L.), сорга (*Sorghum vulgare* L.), кукурузы (*Zea mays* L.), подсолнечника (*Helianthus annuus* L.), бобов (*Vici faba* L.), сои (*Glycine max* L.), клевера (*Trifolium pretense* L.), люцерны (*Medicago sativa* L.), проса (*Panicum miliaceum* L.), томатов (*Lycopersicum esculentum* L.), огурцов (*Cucumis sativus* L.), кабачков (*Cucurbito pero* L.), салата (*Lactuca sativa* L.), табака (*Nicotiana tabacum* L.), сахарной свеклы (*Beta vulgaris* L.), лимонов (*Citrus x limon* (L.) Burm.f.), мандаринов (*Citrus reticulate* L.), винограда (*Vitis vinifera* L.), яблонь (*Malus silvestris* L.), дынь (*Cucumis melo* L.) и др.

### **1.6 Виды кремниевых удобрений и почвенных мелиорантов**

В настоящее время можно выделить несколько типов кремниевых удобрений: синтетические, удобрения на основе растительных остатков, некоторые горные породы, отходы промышленности.

К синтетическим кремниевым удобрениям относятся прежде всего получаемые при помощи химического синтеза силикаты натрия, калия, кальция, а также аморфный тонкодисперсный диоксид кремния (Матыченков, 2008; Ma, Takahashi, 2002; Wolly, 1957). При проведении научных экспериментов по выявлению механизмов влияния соединений кремния на систему почва-растение чаще всего используют именно данный тип кремниевых удобрений.

Силикат натрия впервые начали применять в качестве кремниевого удобрения в 1856 году на Ротамстедской станции (Rothamsted, 1991). В дальнейшем при проведении исследований с кремниевыми удобрениями часто использовали аморфный тонкодисперсный диоксид кремния («аэросил», «белая сажа») (Барсукова, Рочев, 1979; Бахнов, 1979; Матыченков, 1990). В качестве комплексного кремний-калийного удобрения применяют легкорастворимый силикат калия (Kang et al., 1988). Раствор силиката калия используют также для опрыскивания растений в теплицах (Cherif, et al, 1994).

В настоящее время среди предлагаемых синтетических кремниевых удобрений можно отметить следующие: Biosil (производится в Европе), Zumsil (США), RBS (Нидерланды), Эк-Si (Россия). По своему химическому составу эти препараты представляют собой раствор концентрированной монокремниевой кислоты, стабилизированной щелочью, поэтому их применение базируется на использовании разбавленных водных растворов для опрыскивания растений. Низкие дозы этих препаратов (2-6 литров на гектар) обеспечивают достаточно высокую эффективность (Матыченков, 2008).

Использование рисовой соломы, содержание  $\text{SiO}_2$  в которой колеблется от 4 до 20% (Yoshida, 1978) в качестве кремниевого удобрения сейчас используют в Китае, Индонезии (Ismunadji, 1978), Филиппинах (DeDatta, 1981). В США на болотных почвах южной Флориды оставляют стерню риса и перепашивают (Dean, Todd, 1979; Deren et al., 1992, 1994).

По своим физико-химическим свойствам рисовая солома является одним из наиболее эффективных кремниевых удобрений (Sawant et al., 1994). Кроме увеличения количества доступного растениям кремния и улучшения физических свойств тяжелых почв (Kubota, 1992; Semburg et al., 1995), было показано, что рисовая солома может снижать негативное влияние солей в солонцах и увеличивать микробиологическую активность почв (Нелидов, 1980).

Однако большинство фермеров Азии не применяют рисовую солому в качестве кремниевого удобрения, так как используют ее в качестве строительного материала и как добавку в корм животных (Amarasiri, Wickramasingke, 1977). Существует также опасность распространения вместе с соломой насекомых-вредителей (Boe et al., 1997; Ponamperuma, 1984). Кроме рисовой соломы, в качестве кремниевого удобрения можно использовать солому других

злаков, которая также обогащена кремнием (Zhang, 1991). К таким злакам относятся ячмень, рожь, пшеница (Воронков и др., 1978).

Наиболее известными примерами кремниевых удобрений, добываемых как минеральное сырье, являются диатомиты и цеолиты (Куликова, 2012; Ермолаев, 1987; Малахидзе и др., 1985; Мустафаев, 1990; Цилу, 1992). Эти соединения имеют относительно хорошую растворимость и используются как в промышленности, так и в сельском хозяйстве (Владимиров и др., 1998; Просяникова, 1994).

Кроме диатомитов и цеолитов, возможно использование и других видов природных минеральных соединений, которые по характеру воздействия на систему почва-растение можно отнести к кремниевым удобрениям: опоки, туфы, пепел, парамонова глина (Игнатъев и др., 1994 а, б), доломиты (Takijima et al., 1970), дуниты (Аскинази и Санникова, 1937; Ратнер, 1937). Также для оптимизации кремниевого питания растений можно использовать пыль каменоломен (Stenicka, Narovec, 1994). С целью улучшения физических свойств почв эти соединения обычно вносят в очень высоких дозах, до 30% от массы верхнего почвенного горизонта (Куликова, 2012; Царев и др., 1995; Цилу, 1992).

В качестве кремниевых удобрений используют шлаки черной, цветной и алюминиевой металлургии, а также шлаки фосфорной промышленности. Большая их часть не содержит поллютантов и канцерогенов (Черепанов и др., 1994). Обычно в их состав входят оксиды кремния, алюминия, кальция и другие экологически безопасные соединения (Сулейманов, 1988; Тавровская, 1992). Высокое содержание диоксида кремния и большая дисперсность некоторых отходов дают возможность использовать их в качестве кремниевых удобрений. Первый патент на применение отходов доменного производства в сельском хозяйстве был выдан в США еще в 1881 году (Zippicotte, Zippicotte, 1881).

Чаще всего в качестве кремнийсодержащих мелиорантов применяют шлаки черной металлургии, поскольку проблема их утилизации стоит наиболее остро. При производстве 1-ой тонны чугуна получают 0,9 т шлака (Клечковский, Владимиров, 1934). Ежегодно только в России черная металлургия дает 71 млн. тонн шлаков (Черепанов и др., 1994). Как было показано, из них 23 млн. тонн, то есть 32%, могут быть использованы в качестве экологически безопасных кремниевых удобрений (Тавровская, 1992).

Отход алюминиевой промышленности - бентонитовый шлам - также может быть использован в качестве кремниевого удобрения (Дзикович и др., 1993). Проведенные исследования показали высокую эффективность шлаков заводов цветных металлов (Матыченков, 1990; Matichenkov, 1994; Матыченков, Бочарникова, 2003; Ma, Takahashi, 2002; Savant et al., 1997).

В практике сельского хозяйства шлаки активно применяют в России (Трейман, 2011), США (Anderson, 1991; Snyder et al., 1986), Японии (Takahashi, Nonaka, 1986), Китае (Li et al., 2011; HaiRong et al., 2009). Это объясняется не только высокой эффективностью данных отходов в качестве кремниевых удобрений, но и возможностью их использования в качестве источника фосфора (Сулейманов, 1988; Матыченков, 2008)

В настоящее время предприятия, производящие отходы, вынуждены платить за их складирование и хранение, поэтому они заинтересованы во вторичном использовании многотоннажных отходов. Основным требованием к использованию отходов в сельском хозяйстве является их полная экологическая безопасность.

### **1.7 Влияние кремниевых удобрений на рост растений и их взаимодействие с питательными элементами.**

Особенность кремниевых удобрений заключается в их многофункциональности. Различают два типа воздействия кремниевых удобрений на урожайность сельскохозяйственных растений: прямое влияние на растения и опосредованное - через почву или почвенное плодородие (Васильева, 1988; Рочев, 1988; Kawaguchi, 1977; Lee et al., 1981; Ma, Takahashi, 1991; Suntheim, 1986).

#### **Прямое влияние кремниевых удобрений на растения.**

Наиболее изученным прямым действием кремниевых удобрений на сельскохозяйственные растения является повышение устойчивости растений к биогенным и абиогенным стрессам. Работы по изучению влияния кремниевых удобрений на защитные свойства растений были начаты в 1934 году В.Герма. Упрочнение кремне-целлюлозной мембраны при использовании кремниевых удобрений является одним из важнейших механизмов повышения сопротивляемости растений к внешним неблагоприятным факторам: болезням, насекомым-вредителям, засухе, ветрам и т.д. Большой объем экспериментального материала по данному вопросу, полученного для самых разнообразных растений, позволяет говорить об универсальности данного механизма (табл. 2, 3). Предполагают, что основная защитная роль при этом принадлежит кремнезему, который аккумулируется в эпидермальных тканях (Алешин, Авакян, 1978, 1984, 1985; Алешин и др., 1985, 1987) и внешних волосках на листовых пластинках (Hodson, Sangster, 1988, 1989). На практике наиболее эффективным средством защиты растений от болезней и вредителей является совместное использование кремниевых препаратов и ядохимикатов (Datnoff et al., 1990, 1991, 1992, 1997).

Показано, что внесение кремниевых удобрений обеспечивает повышение содержания сахара в сахарной свекле (Либих, 1864; Ключковский, Владимиров, 1934; Куликова и др., 2007) и сахарном тростнике (Ande et al., 2002; Ayres, 1966; Fox et. al., 1967 b). Кроме того, кремниевые удобрения способствуют повышению содержания витаминов в плодах растений (Воронков, Кузнецов, 1983; Кцоева, Ермолаев, 1990; Ma, Takahashi, 2002).

Использование кремниевых удобрений на цитрусовых ускоряло рост деревьев на 30-80% и созревание плодов на 2-4 недели, а также увеличивало количество плодов (Тарановская, 1939а; Бочарникова, Матыченков, 2007). Причем скорость роста и число побегов увеличивались как у молодых, так и у взрослых растений после внесения кремниевых удобрений (Тарановская, 1939 б). Было показано, что кремниевые удобрения повышают морозоустойчивость лимонов (Тарановская, 1940) и жизнеспособность молодых сосен (Emadian, Newton, 1989).

Несмотря на имеющийся обширный экспериментальный материал, механизмы воздействия Si на растения изучены крайне слабо. Существует мнение о том, что Si способен стимулировать естественные защитные реакции растений на различные стрессы, тем самым принимая активное участие в метаболизме растений (Пашкевич, Кирюшин, 2008; Belanger et. al., 1995; Belanger, 2002; Ma, Takahashi, 2002).

Таким образом, основной функцией Si в растении можно считать повышение устойчивости к неблагоприятным условиям, выражающееся в утолщении эпидермальных тканей (механическая защита), ускорении роста и усилении корневой системы (физиологическая защита) и увеличении устойчивости к абиотическим стрессам (биохимическая защита). Разнообразие испытываемых растений свидетельствует об универсальности данных механизмов как для Si аккумулятивных, так и для Si не аккумулятивных растений.

Таблица 2. Примеры повышения устойчивости растений к биогенным стрессам при использовании кремниевых удобрений.

| Растение         | Стресс-фактор                 | Насекомое-вредитель                                | Ссылка                                                                                                               |
|------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Рис              | Stem borer                    | Chilo suppressalis<br>Scirpophoga incertulas       | Djamin, Pathak, 1967; Ota et al., 1957; Yoshida et al., 1969; Yoshida, 1975; Panda et al., 1975; Sawant et al., 1994 |
| Рис              | Green leafhopper              | Nephotettix bipunctatus                            | Maxwell et al., 1972                                                                                                 |
| Рис              | White-back planthopper        | Sogetella furcifera                                | Salim, Saxena, 1992                                                                                                  |
| Рис              | Leaf spider*                  | Tetranychus spp.                                   | Yoshida, 1975                                                                                                        |
| Рис              | Mites*                        | -                                                  | Tanaka, Park, 1966                                                                                                   |
| Рис              |                               | Deroceras reticulatum                              | Wadham, Parry, 1981                                                                                                  |
| Рис              | Lepidoptera n (pyralidae)     | Chilo zacconius                                    | Ukwungwu, 1984                                                                                                       |
| Сорго            | Root striga, ahgiosperm genus | Scrophulariaceae                                   | Hodson, Sangster, 1989                                                                                               |
| Ячмень           | Powdery mildew                | Erysiphe graminis DC. F. Sp. Hordei<br>Em. Marchal | Jiang et al., 1989                                                                                                   |
| Огурцы           | Parasitic fitness             | Sphaerotheca fuliginea (Schlech.: Fr.) Pollacci    | Menzies et al., 1991 a                                                                                               |
| Итальянская рожь | Stem borer                    | Oscinella frut                                     | Moore, 1984                                                                                                          |
| Виноград         | Растрескивание плодов*        |                                                    | Sang-Young, et al, 1996                                                                                              |

\*- не инфекционная болезнь

Таблица 3. Примеры повышения устойчивости растений к болезням при использовании кремниевых удобрений.

| Растение     | Болезнь                         | Возбудитель                                                     | Ссылка                                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ячмень       | Powdery mildew                  | Erysiphe graminis                                               | Carver et al., 1987; Leusch, Buchenaner, 1989; Jiang et al., 1989                                                                                                                                                                          |
| Огурцы       | Rood disease                    | Pythium aphanidermatum                                          | Cherif, et al, 1994                                                                                                                                                                                                                        |
| Огурцы       | Rood disease                    | Pythium ultimum                                                 | Cherif, Belanger, 1992                                                                                                                                                                                                                     |
| Огурцы       | Stem rotting                    | Penicillium oxalicum                                            | O'Neill, 1991                                                                                                                                                                                                                              |
| Огурцы       | Stem lesions                    | Botrytis cineria                                                | O'Neill, 1991                                                                                                                                                                                                                              |
| Огурцы, дыни | Powdery mildew                  | Sphaerotheca fuliginea                                          | Menzies et al., 1991a, 1991b; Belanger et al., 1995; Adatia, Besford, 1986                                                                                                                                                                 |
| Виноград     | Powdery mildew                  | Oidium tuckeri                                                  | Grundnofer, 1994                                                                                                                                                                                                                           |
| Виноград     | Powdery mildew                  | Uncinula necator                                                | Bowen, et al., 1992                                                                                                                                                                                                                        |
| Рис          | Blast fungus                    | Pyricularia oryzae                                              | Volk, 1958                                                                                                                                                                                                                                 |
| Рис          | Brown leaf spot                 | Helminthosporium oryzae                                         | Hegazi, et al., 1993                                                                                                                                                                                                                       |
| Рис          | Brown spot (Husk discoloration) | Cochiobolus miyabeanus (Bipolaris oryzae)<br>Pyricularia oryzae | Takahashi, 1967; Ohata et al., 1972; Yamauchi, Winslow, 1987; Datnoff et al., 1991, 1992; Lee et al., 1981; Nanda, Gangopadhyay, 1984                                                                                                      |
| Рис          | Grain discoloration             | Bipolaris, Fusarium, Epicoccum ets                              | Yamauchi, Winslow, 1987; Winslow, 1992; Correa-Victoria et al., 1994                                                                                                                                                                       |
| Рис          | Leaf and neck blast             | Magnaportha grisea<br>Pyricularia grisea (Pyricularia oryzae)   | Алешин и др., 1987; Volk et al., 1958; Kozaka, 1965; Kim et al, 1986; Kim, Lee, 1982; Yamauchi, Winslow, 1987; Datnoff et al., 1991, 1992; Osuna-Canizales et al., 1991; Winslow, 1992; Correa-Victoria et al., 1994; Kumbhar et al., 1995 |
| Рис          | Leaf scald                      | Gerlachia oryzae                                                | Elawad, Green, 1979; Yanauchi, Winslow, 1987; Winslow, 1992; Correa-Victoria et al., 1994                                                                                                                                                  |
| Рис          | Sheath blight                   | Thanatephorus cucumeris (Rhizoctonia solani)                    | Elawad, Green, 1979; Datnoff et al., 1990; Kunoh, 1990                                                                                                                                                                                     |

Таблица 3 (продолжение).

| Растение                            | Болезнь            | Возбудитель                                 | Ссылка                   |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------|--------------------------|
| Рис                                 | Sheath blight      | Corticum saskii (Shiriai)                   | Mathai, et al., 1978     |
| Рис                                 | Stem rot           | Magnaporthe salvanii<br>(sclerotium oryzae) | Elawad, Green, 1979      |
| Рис                                 |                    | Fibrobacter succinogenes S85                | Boe et al., 1997         |
| Дикий рис<br>(Zizania<br>palustris) | Fungal brown spot  | Bipolaris oryzae                            | Malvick, Percich, 1993   |
| Сахарный<br>тростник                | Leaf freckle       | -                                           | Fox et al., 1967a        |
| Сахарный<br>тростник                | Sugarcane Rust     | Puccinia melanocephala H.<br>Syd & P. Syd.  | Dean, Todd, 1979         |
| Сахарный<br>тростник                | Sugarcane ringspot | Leptosphaeria sacchari Breda<br>de Hann     | Raid et at., 1991        |
| Помидоры                            | Fungy infection    | Sphaerotheca fuliginea                      | Adatia, Besford, 1986    |
| Пшеница                             | Powdery mildew     | Septoria nodorum                            | Leusch, Buchenaner, 1989 |
| Кабачки                             | Powdery mildew     | Erysiphe cichoracearum                      | Menzies et al., 1991 b   |

### Взаимодействие с фосфором

Наибольшее число исследований по влиянию кремниевых удобрений на плодородие почв посвящено их воздействию на фосфаты. Первые опыты по изучению этого вопроса, как

отмечалось выше, были начаты во второй половине прошлого века на Ротамстедской станции. Гипотеза о возможности реакции обмена силикат-иона на фосфат-ион при внесении кремниевых удобрений была высказана в 1906 году Hall и Morison. Дальнейшие исследования подтвердили, что при добавлении легкорастворимого кремнезема в почву увеличивается содержание доступных фосфатов. В тридцатые годы в Ленинграде А.И. Литкевич (1935, 1936) под руководством И.В. Кирсанова провел комплексные исследования влияния кремнегеля на почву и растения. Добавление в бедную фосфором почву кремнегеля или легкорастворимых фосфатов приводило к увеличению фосфора в растениях. Использование труднорастворимых фосфатов не влияло на содержание фосфора в растениях, тогда как одновременное внесение труднорастворимых фосфатов и кремнегеля существенно увеличивало содержание фосфора в растениях. Литкевич (1936) выдвинул гипотезу о способности геля кремниевой кислоты переводить труднорастворимые фосфаты в доступные для растений формы. В результате дальнейших многочисленных исследований было установлено, что различные кремниевые удобрения (аморфный диоксид кремния, кремнегель, силикаты кальция, калия, натрия) могут повышать доступность фосфора растениям и увеличивать содержание подвижных фосфатов в почвах (Никитишен, Курганова, 2007; Рочев, Барсукова, 1984; Швейкина, 1986; Reifenberg, Buckwold, 1954) или повышать доступность фосфора растениям (Knickmann, 1962; Орлов, 1985). Причем наибольший эффект наблюдался на бедных питательными элементами почвах. На почвах с высоким содержанием доступного фосфора эффект от внесения кремниевых удобрений наблюдался не всегда.

Было высказано несколько гипотез о механизмах влияния кремниевых соединений на фосфаты. Во-первых, К.Л. Аскинази (1949) сделал предположение, что анион кремниевой кислоты вытесняет фосфат-анион из труднорастворимых фосфатов. Этой же гипотезы придерживался и А.М. Авдонин (1982).

Вторая гипотеза предполагает, что вносимый кремнезем адсорбирует подвижный фосфор в почве, чем препятствует, с одной стороны, его более прочной (необменной) адсорбции, а с другой, выносу с почвенными водами (Гладкова, 1982; Mortveat, 1986). Предполагают также, что силикат-анион является конкурирующим по отношению к фосфат-аниону. Увеличение концентрации первого в почвенном растворе приводит к нарушению соотношения адсорбированных фосфат- и силикат-ионов, увеличению концентрации фосфат-ионов в почвенном растворе, и, соответственно, увеличению поглощения фосфора растениями (Olivera et al., 1986). Эта гипотеза подтверждается тем, что при внесении в почву легкорастворимых

фосфатов наблюдается увеличение подвижных силикатов (Goreti et al., 1986). Модельные исследования адсорбции фосфат- и силикат-ионов на гетите и гибbsite показали, что конкурентоспособность этих ионов зависит от pH среды (Goreti et al., 1986). В кислой среде преимущество имеет фосфат-ион, в щелочной - силикат-ион.

Оригинальную гипотезу выдвинули украинские исследователи (Вольвач и др., 1987). Они предполагают, что силикат-ион, будучи хорошим комплексообразователем, может образовывать силико-фосфатный комплекс, либо соединение типа O-Si-O-P-O. Эти соединения, по мнению авторов, способны лучше проходить сквозь корневые поры, в результате чего растения получают больше фосфора. Для доказательства своей теории ученые провели исследования модельных систем в присутствии растворимых форм силикатов и фосфатов. С помощью спектроскопических методов была показана возможность образования кремний-фосфорных соединений (Вольвач и др., 1987). Однако авторы не дают разъяснений, почему большие молекулы силико-фосфат-ионов имеют преимущество перед фосфат-ионами при поглощении растениями и чем объясняется уменьшение эффекта кремниевых удобрений на более плодородных почвах. Кроме того, само существование таких соединений вызывает сомнение (Воронков и др., 1978).

В результате последующих исследований было установлено, что различные кремниевые удобрения (аморфный диоксид кремния, кремнегель, силикаты кальция, калия, натрия) способны увеличивать содержание подвижных фосфатов в почвах (Матыченков, Бочарникова, 2003, Матыченков и др., 1997 б, Гладкова, 1982; Singh, Sarkar, 1992; O'Relly, Sims, 1995).

Кроме химического взаимодействия монокремниевой кислоты с фосфатами возможно улучшение фосфорного состояния легких почв путем изменения адсорбционных свойств почв. Во влажных тропиках и субтропиках, а также при орошении легких почв и использовании в сельском хозяйстве легких почв с промывным водным режимом весьма актуальна проблема выноса фосфора из корнеобитаемого слоя и загрязнение им и примесями, присутствующими в фосфорных удобрениях, природных вод (Розанов, Розанов, 1990; Sims et al., 1998). Для таких регионов более важной задачей является снижение выноса фосфора из верхних почвенных горизонтов. В ряде работ было доказано, что внесение кремнийсодержащих мелиорантов приводит к снижению выноса фосфатов из верхнего горизонта почв (Chimney et al., 2007; Matichenkov et al., 2001; Su et al., 2010). Фосфат-анионы адсорбируются на поверхности вносимых кремнийсодержащих препаратов. При этом возможна только физическая адсорбция, в результате которой происходит снижение их подвижности без химической фиксации (Matichenkov et al.,

2001). В результате этого процесса повышается эффективность вносимых фосфорных удобрений и осуществляется защита природных вод от загрязнения фосфатами (Chimney et al., 2007).

### **Взаимодействие с азотом**

Взаимодействию азота и кремния также уделяют большое внимание. Доказано, что совместное внесение азотных и кремниевых удобрений положительно влияет на возделываемые растения, так и на свойства почвы (Guo et al., 2004; Ma, Takahashi, 2002; Wallace et al., 1976; Yang et al., 2008). Возможно несколько механизмов, объясняющих симбиотический эффект кремниевых и азотных удобрений. Во-первых, это опосредованное влияние через почву. Так, активные соединения кремния влияют на баланс и содержание различных форм азота в почве (Литкевич, 1937; Кинтаналья, 1987; Рочев и Барсукова, 1984; Рочев и др., 1980). При внесении кремнезема увеличивается популяция аммонификаторов (Кинтаналья, 1987) и усиливается процесс нитрификации (Рочев и др., 1980). Это происходит в результате непосредственного влияния активных форм кремния на почвенные микроорганизмы (Gerashchenko et al., 2002; Bocharnikova et al., 1999; Rodgers-Gray, Shaw, 2004). Внесение активных форм кремния повышает численность таких микроорганизмов как азотобактер, что обуславливает повышенную фиксацию атмосферного азота. Во-вторых, кремнийсодержащие минералы могут повышать адсорбционную способность почв по отношению к подвижным формам азота (Куликова, 2012; Матыченков 2008; Guo et al., 2010). В результате обеспеченность культурных растений азотом может улучшаться.

Растворимые формы кремния могут регулировать поступление нитратов в растения. Так, использование кремниевых удобрений на бедной нитратами почве приводило к увеличению в ней содержания  $\text{NO}_3^-$  (Литкевич, 1937). С другой стороны, при совместном внесении кремниевых удобрений с азотными, содержание нитратов в плодах томатов снижалось по сравнению с вариантами, где вносили только азотные удобрения (Matichenkov, Bocharnikova, 2004).

Внесение азотных удобрений обычно снижает устойчивость сельскохозяйственных растений к внешним неблагоприятным факторам: болезням, насекомым-вредителям, экстремальным температурам и недостатку влаги (Алешин, Авакян, 1978; Matsuyama, 1975). Одной из причин является то, что при внесении нитратов происходит снижение поглощения кремния растениями. Такие данные были получены для сахарного тростника (Epstein, 1999; Korndorfer, Lepsch, 2001; Matichenkov, Calvert, 2002), риса (Akimoto, 1939; Алешин, Авакян, 1978, 1984), пшеницы, ячменя (Климашевский, Чернышева, 1981), томатов, кукурузы (Wallace, 1989,

1993). Применение фосфорных удобрений вместе с азотными также снижало содержание кремния в растениях (Wallace et al., 1976).

Улучшение кремниевого питания повышало устойчивость растений к неблагоприятным условиям (Пашкевич, Кирюшин, 2008; Потатуева, 1968; Werner & Roth, 1983). Было показано, что негативное влияние на растения высокой концентрации нитратов в почве можно уменьшить путем внесения кремниевых удобрений (Mitsui & Takaton, 1963).

### **Взаимодействие с другими питательными элементами**

Кремниевые соединения оптимизируют питание растений не только фосфором и азотом. При внесении кремнезема на рисовые чеки и в тепличные грунты увеличивалось поступление кислорода в растение (Игнатьев и др., 1994а, 1994б). Обладая хорошей адсорбционной способностью, кремниевые удобрения снижали подвижность, а, следовательно, и вымывание калия и других питательных веществ из пахотного слоя (Tokunaga, 1991). В настоящее время на основе физической адсорбции питательных веществ разработаны некоторые медленно действующие удобрения (Комисаров, Панфилова, 1987; Volker et al., 1985).

Монокремниевая кислота контролирует направленность трансформации минералов. Так, окисление железа (II) в отсутствие монокремниевой кислоты ведет к образованию лепидоскрита. Присутствие монокремниевой кислоты приводит к формированию хорошо окристаллизованного ферригидрида (Мохамед Абу Вали, 1987; Karmin, 1986). Внесение растворимых соединений кремния повышало обеспеченность растений железом и марганцем (Verma, Minhas, 1989).

При взаимодействии растворимых кремниевых соединений с выветрелыми породами, представленными гетитами, происходит образование кремниевых пленок и мостиков, состоящих из кремнезема, между почвенными частицами, что повышает оструктуренность почвы и оптимизирует водно-воздушные свойства (Marsan & Torrent, 1989).

Степень и направленность действия кремниевых соединений на физические свойства почв зависит как от свойств почв, так и от вида кремниевого удобрения. Н. Munk (1982) сообщает об улучшении физических свойств почвы при дозе кремнезема 200-800 кг/ га в год.

Поликремниевые кислоты способны связывать почвенные частицы (Швейкина, 1986; Швейкина и Рочев, 1979). Улучшение структуры осуществляется за счет образования кремниевых мостиков между частицами ила (Norton et al., 1984). При этом повышаются агрегированность, влагоемкость, емкость обмена и буферность легких почв.

Одной из актуальных проблем является водная эрозия. Опасность эрозии легких почв зависит от их гранулометрического состава (Miller, Baharuddin, 1986). Увеличивая инфильтрацию почвы путем коагуляции коллоидов можно снизить опасность водной эрозии. Внесение в почву различных шлаков повышало их инфильтрацию в 1,5 - 2,5 раза, что приводило к снижению темпов эрозии (Norton, 1995). Исследования, проведенные с древесной золой на Alfisol, Oxisol, Ultisol и Vertisol, также показали возможность увеличения инфильтрации и уменьшения потерь за счет водной эрозии (Reichert et al., 1994; Reichert & Norton, 1994). При совместном внесении кремниевых удобрений с оксидом кальция на песчаных почвах происходило скрепление песчинок (Mays, Anaele, 1993). Этот процесс можно использовать при борьбе с ветровой эрозией и для закрепления песков.

### **Взаимодействие с органическим веществом**

Известно, что аморфный кремнезем повышает устойчивость гумусовых соединений (Гедройц, 1955; Фотиев, 1971). Рядом исследователей было доказано, что кремниевые соединения ускоряют гумификацию органических отходов промышленности, остатков растений, навоза, куриного помета (Telysheva, Shulga, 1995; Isao, 1987). При этом уменьшается агрессивность органического вещества по отношению к растениям, что дало возможность разработать эффективные кремний-органические удобрения. По-видимому, кремниевая составляющая этих удобрений активизирует микробиологическое деструктурирование органической части. Кроме того, кремниевые соединения могут играть роль катализатора при формировании специфического органического вещества почв (Высоцкий и Поляков, 1959; Стрелко и др., 1963; Патрикеев и др., 1962).

Важные результаты были получены при длительном компостировании различных гуматов и кремниевых соединений с грунтами. При внесении этих препаратов в почву или грунты возможно образование минералов типа монтмориллонита (Ковда, Трубин, 1977; Lou, Huang, 1988).

## Глава 2

### Объекты и методы исследований

#### 2.1 Объекты исследования

##### Удобрения

В качестве источника активного кремния в лабораторных, вегетационных и полевых исследованиях были использованы следующие соединения:

1. аморфный диоксид кремния с площадью поверхности 30 м<sup>2</sup>/г или 300 м<sup>2</sup>/г производства России (аэросил марки А-30 или А-300, ЧДА);
2. диатомит Инзенского меторождения Ульяновской области, (компания «Diamix», <http://www.diamix.ru>). На рисунке 14 представлены фотографии диатомита, выполненные на электронном микроскопе JSM-6380la;
3. концентрированный раствор монокремниевой кислоты (20% Si), (TerraTech Corp., Майами, США);
4. Препараты фирмы Аккор (г. Орехово-Зуево, Московская обл.), представляют собой кварцевый песок, активированный коллоидным кремнием различной концентрации.

Свойства кремний-содержащих препаратов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Некоторые свойства кремниевых препаратов.

| Материал                     | pH<br>(H <sub>2</sub> O) | CaO           | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|------------------------------|--------------------------|---------------|------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
|                              |                          | ----- % ----- |      |                                |                               |                                |                  |
| Монокремниевая кислота       | 6,8-7,2                  | 0             | 0    | 0                              | 0                             | 0                              | 0,001-0,01       |
| Диатомит<br>(Куликова, 2012) | 6-7                      | 4,38          | 1,28 | 3,0                            | 0,25                          | 4,6                            | 82,7             |
| Препарат Аккор 1             | 7,5                      | 4,1           | 1,2  | 2,8                            | 0,25                          | 4,4                            | 84,2             |
| Препарат Аккор 2             | 7,7                      | 4,0           | 1,2  | 2,7                            | 0,25                          | 4,4                            | 85,3             |

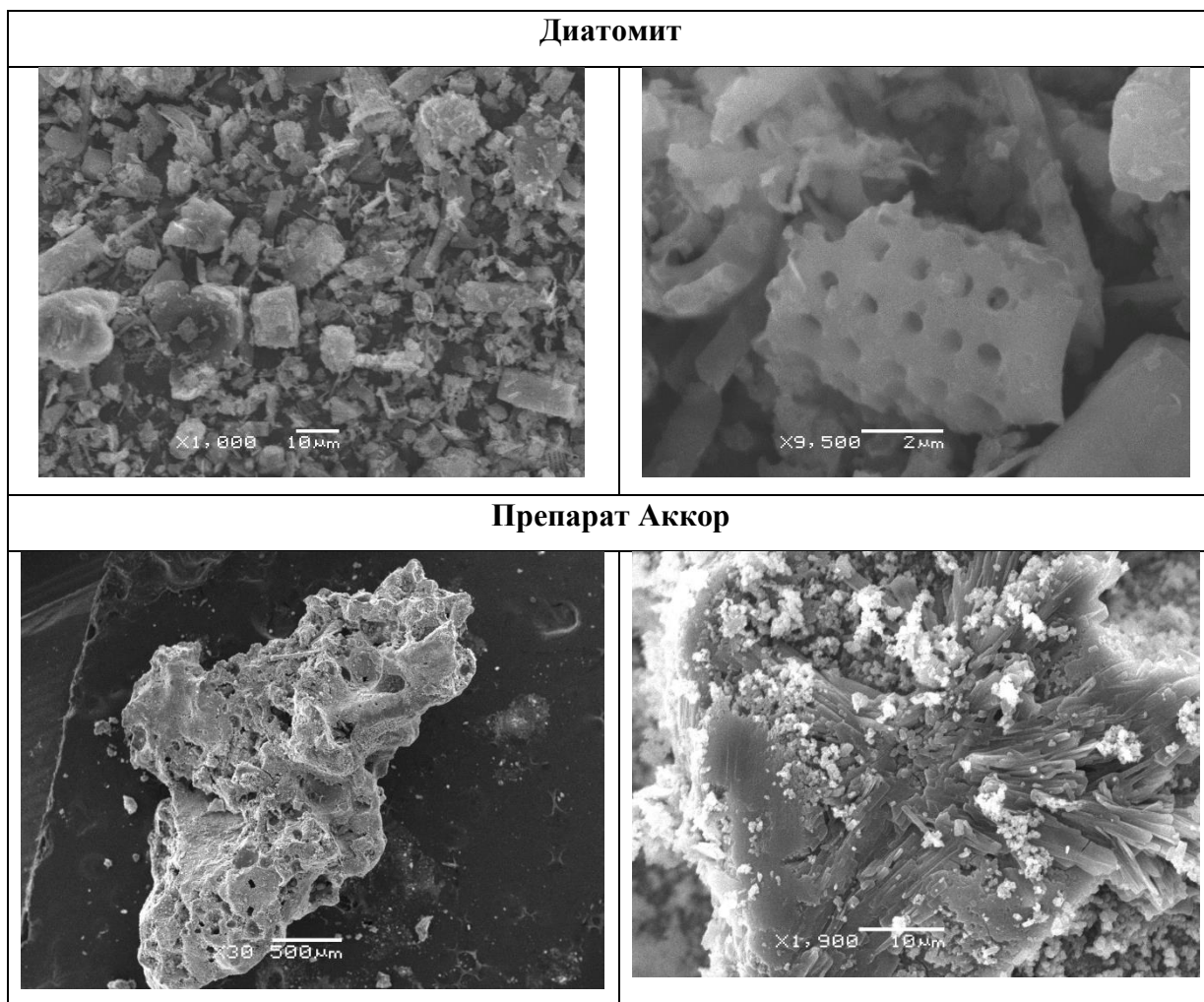


Рисунок 14. Изображение диатомитов Инзенского месторождения и препаратов Аккор, полученных в сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6380la (режим вторичных электронов).

Для характеристики твердых кремниевых удобрений (диатомита и препаратов Аккор) использовали следующую методику (Бочарникова и др., 2011). Эффективность потенциальных кремниевых удобрений оценивали по содержанию активного кремния, рассчитываемому по формуле:

$$\text{ActSi} = 10 \times (\text{AclSi}_{1\text{день}} + \text{AclSi}_{4\text{день}}) + \text{PtnSi},$$

где ActSi - активный кремний, AclSi - актуальный кремний (водорастворимый), PtnSi - потенциальный кремний (кислоторастворимый).

Содержание водорастворимого кремния определяли в вытяжке из 6 г материала в 30 мл бидистиллированной воды после экстракции в течение 24 часов или 4 суток. Содержание кислоторастворимого кремния определяли в вытяжке из 2 г материала в 20 мл 0,1 н HCl после экстракции в течение 24 часов. Характеристика кремниевых препаратов представлена в таблице 5.

Таблица 5. Сравнительная характеристика используемых твердых кремний-содержащих соединений по критерию доступного для растений кремния (мг/кг Si).

| <b>Кремнийсодержащие материалы</b> | <b>Водорастворимый кремний</b>        |                | <b>Кислоторастворимый кремний</b> | <b>Активный кремний</b> |
|------------------------------------|---------------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------|
|                                    | <b>1 сутки<br/>Актуальный кремний</b> | <b>4 сутки</b> |                                   |                         |
| Кварцевый песок                    | 2,5                                   | 2,5            | 13,0                              | <b>63</b>               |
| Аморфный диоксид кремния А30       | 215,7                                 | 356,3          | 453,6                             | <b>6173,6</b>           |
| Диатомит Инзенского месторождения  | 45,4                                  | 82,3           | 1315,6                            | <b>2592,6</b>           |
| Препарат Аккор 1                   | 440                                   | 510            | 2400                              | <b>11900</b>            |
| Препарат Аккор 2                   | 520                                   | 630            | 2845                              | <b>14345</b>            |
| НСР <sub>05</sub>                  | 1,5                                   | 1,5            | 15,5                              |                         |

В качестве традиционных минеральных удобрений использовали следующие соединения:

- 1) Комплексное минеральное удобрение аммофоска с содержанием азота – 16%, фосфора – 16% и калия – 16%.

При изучении возможности активации фосфорных удобрений использовали фосфаты месторождения Nahatoe (юг Тоголезской Республики) (рис. 15, 16).

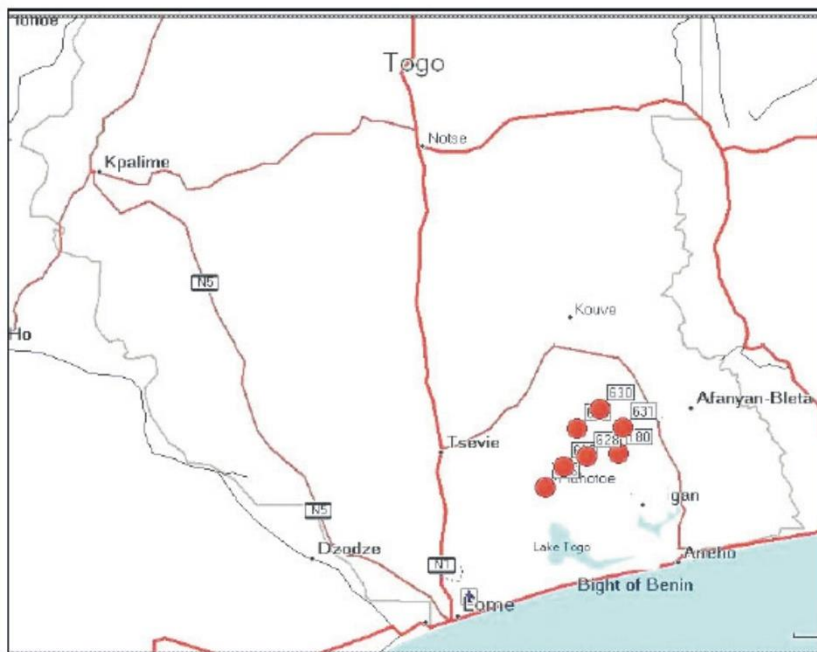


Рисунок 15. Схема расположения месторождения фосфатов в Тоголезской республике.



Рисунок 16. Месторождение Nahatoe (юг Тоголезской республики), 2011 год

## Почвы и грунты

В работе были использованы следующие почвы и грунты.

**Промытый кварцевый песок** использовали как субстрат с критически низким содержанием активных форм кремния. Содержание монокремниевой кислоты составляло 2 - 4 мг Si/кг,

поликремниевой кислоты - 0,2-0,3 мг Si/кг, потенциального Si – 35-40 мг/кг. Надосадочная жидкость в системе вода (бидистиллят): промытый песок имела pH=6,8-7,1. Содержание остальных соединений, помимо кристаллического кварца размером 1,5-3 мм, было незначительным.

**Дерновая-среднеподзолистая** среднесуглинистая на покровном суглинке и дерновая-среднеподзолистая окультуренная среднесуглинистая на покровном суглинке. Обе почвы расположены на территории АБС Чашниково. Нативная почва имела следующее морфологическое строение.

Ад (0-9 см) – дерновый горизонт, темно-бурый, свежий, много корней, граница ровная, переход резкий.

А (9-21 см) – гумусовый горизонт, буро-серый, свежий, средний суглинок, структура мелко-неясно-комковатая, встречаются корни деревьев, граница неровная, переход постепенный.

Е (21-30 см) – белесовато-серый с буроватым оттенком, средний суглинок, пылеватый, структура пластинчатая, встречаются корни деревьев, граница неровная, переход ясный.

ЕВ (30-50 см) – неоднородно окрашенный, от серо-бурого до красновато-бурого, влажный, структура от пластинчатой до неясно-комковатой, гранулометрический состав от среднего до тяжелого суглинка, отдельные корни, граница неровная, переход постепенный.

В (50-70 см) – неоднородно окрашенный, красно-бурый, мокрый, с пятнами оглеения, плотный, тяжелый суглинок, редкие корни деревьев.

Пахотная почва имела следующее морфологическое строение.

Апах (0-22 см) – пахотный горизонт, серый, свежий, средний суглинок, структура мелко-комковатая, много корней, граница ровная, переход резкий.

А (22-30 см) - белесовато-серый, свежий, средний суглинок, пылеватый, структура неясная, редкие корни, уплотненный, граница неровная, переход ясный.

АВ (30-60 см) – неоднородно окрашенный, от серого до красновато-бурого, свежий, структура от неясной до неясно-комковатой, гранулометрический состав от среднего до тяжелого суглинка.

**Серая лесная** почва под различными растительными ассоциациями была расположена в 3 км к западу от г. Пушкино Московской области на третьей террасе р. Ока.

А<sub>0</sub> (0-2 см) - подстилка, представленная разложившимся растительным опадом.

- A<sub>1</sub> (2-30 см) - гумусовый горизонт, темно-серый, сырой, комковато-пылеватый средний суглинок, рыхлый, много корней, уплотненный, переход постепенный, граница волнистая.
- A<sub>2</sub>B (30-50 см) - переходный горизонт, серо-бурый, неоднородный, сырой, уплотненный, комковато-ореховатая структура, средний суглинок, мало корней, переход постепенный, граница ровная.
- B (50-90 см) - иллювиальный горизонт, бурый, неоднородный, ореховато-призматическая структура, тяжелый суглинок, плотный, мало корней.

**Чернозем карбонатный целинный**, Ульяновская область, в 10 км на юг от с. Радищево.

- A (0-40 см) - Темно-бурый; зернистый; в нижней части профиля карбонатная плесень; переход постепенный, слабоуплотненный; суглинистый.
- B<sub>1</sub> (40-50 см) – Бурый, комковатый; карбонатная плесень и мицелий; переход постепенный; уплотненный; по всему профилю червоточины, копролиты, кротовины, суглинистый.
- B<sub>2</sub> (50-70 см) – Буровато-серый (белесоватый от карбонатной плесени), комковатый; обилие карбонатных новообразований; кротовины; переход постепенный; слабоуплотненный; суглинистый.
- BC (70-100 см) – Грязно-желтый, бесструктурный; обилие карбонатных новообразований; слабоуплотненный; суглинистый.
- C (100-150 см) – Желто-бурый, карбонатные мицелий и плесень; суглинистый

**Тропическая железистая почва**, Республика Того, 50 км на север от г. Ломе.

- A (0-30 см) – Светло-серый, легкий суглинок, не очень плотный, сухой, бесструктурный, много крупных корней, граница ровная, переход ясный по цвету и корням.
- AB (30-70 см) – темно-серый, буроватый, плотный, тяжелый суглинок, бесструктурный, корней мало, сухой, граница ровная, переход заметный,
- B (70-100 см) – серо-коричневый, влажноватый тяжелый суглинок, плотный, граница ровная, переход заметный,
- BC (100-150 см) – светло-коричневый, влажноватый, плотный, тяжелый суглинок, встречаются камни 4-6 см коричневого цвета, предположительно смесь гранита и осадочных метаморфозных пород, бесструктурный

Основные свойства почв представлены в таблице 6.

Таблица 6. Некоторые химические свойства верхних горизонтов почв, использованных при проведении исследований.

| Почва                                                 | pH <sub>вод</sub> | Сорг,<br>% | Подвижные<br>формы мг/100 г<br>почвы |                  | Si вод | Si кисл |
|-------------------------------------------------------|-------------------|------------|--------------------------------------|------------------|--------|---------|
|                                                       |                   |            | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>        | K <sub>2</sub> O |        |         |
| Дерново-подзолистая почва, север Московской области   | 5,2               | 0,92       | 12,4                                 | 37,4             | 9,8    | 245,4   |
| Серая лесная почва, юг Московской области             | 6,2               | 1,56       | 17,3                                 | 25,9             | 13,5   | 287,5   |
| Чернозем карбонатный целинный, юг Ульяновской области | 8,6               | 6,66       | 17,0                                 | 30,5             | 35,6   | 456,7   |
| Чернозем карбонатный пахотный, юг Ульяновской области | 8,1               | 6,12       | 12,8                                 | 24,7             | 15,8   | 387,8   |
| Тропическая железистая почва, республика Того, Африка | 5,8               | 0,75       | 1,8                                  | 10,8             | 8,4    | 132,4   |
| Тепличный вермикулит-содержащий грунт                 | 6,5               | 25-27      | 5-5,4                                | 15-17            | 12,4   | 156     |

## Растения

В лабораторных, тепличных и полевых экспериментах были использованы следующие растения: белокочанная капуста (*Brássica olerácea* L.), сорт Слава 1305; цветная капуста (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L.), сорт Яко; томаты (*Lycopersicum esculentum* L.), сорт Волгоградский скороспелый 323; кукуруза (*Zea mays* L.), сорт Ранняя золотая 401; ячмень (*Hordeum vulgare* L.), сорта Московский -9 и California Mariout; рис (*Oriza sativa* L.), сорт Han58; огурцы (*Cucumis sativus* L.), сорт Астерикс; арбуз (*Citrúllus lanátus*), сорт Огонек; сладкий перец (*Capsicum annuum*), сорт Ариес; ятрофа (*Jatropha gossypifolia*); кормовые травы семейства мятликовых (*Paspalum notatum*).

## 2.2 Методы исследования

### Определение подвижных форм кремния в почвах

В работе большое внимание было уделено содержанию доступного для растений кремния в почвах и содержанию растворимых форм кремния в тканях растений. В качестве основного метода определения содержания монокремниевой кислоты применяли модифицированный метод Маллена и Райли (Per, 1979). Модификация заключалась в замене нестабильного нафтола сульфатом железа и изменением времени взаимодействия монокремниевой кислоты с молибденово-кислым аммонием (Матыченков, 2007). Содержание монокремниевой кислоты в экстрактах определяли по следующей методике.

**Реагент «а»** – раствор молибденово-кислого аммония ( $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ) готовили путем растворения 10 г соли в 470 мл бидистиллированной воды с последующим добавлением 30 мл концентрированной HCl.

**Реагент «б»** - растворяли 20 г щавелевой кислоты в 500 мл бидистиллированной воды и добавляли 6 г сульфата железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Разбавленную в 2 раза концентрированную серную кислоту (250 мл 18 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 250 мл бидистиллята) добавляли в раствор щавелевой кислоты с сульфатом железа.

**Процедура** – аликвоту, содержащую от 2 до 40  $\mu\text{g}$  Si, помещали в 50 мл мерную колбу. Раствор должен иметь pH в интервале от 2 до 7. Если величина pH выше, раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой. Затем добавляли 10 мл реагента «а», оставляли на 3 минуты, после чего добавляли 10 мл реагента «б». Минимум через 3 часа, но не позже, чем через 24 часа, содержание кремния анализировали на спектрофотометре при длине волны 660 nm.

Содержание полимеров кремниевой кислоты анализировали путем их деполимеризации методом инкубации в течение 2-х недель в щелочной среде, для чего в 20 мл образца добавляли по 0.3 мл 50% раствора NaOH и затем помещали в холодильник при 4°C. Во время инкубации все полимеры кремниевой кислоты переходят в мономерную форму, что позволяет их анализировать вышеописанным методом.

## **Методы определения кремния в растениях**

Для определения общего содержания кремния в тканях растений была использована методика Elliot и Snyder (1991), основанная на обработке растительных тканей концентрированной щелочью (50% NaOH) и перекисью водорода с последующим автоклавированием.

Для определения содержания моно- поликремниевых кислот и натрия в апопласте и симпласте листьев и стеблей растений свежесрезанные образцы нарезают на сегменты длиной 2,0-2,5 см, помещают в колбу с дистиллированной водой в весовом соотношении 1:100 и взбалтывают. Раствор отфильтровывают. По содержанию элементов в полученном растворе рассчитывают их содержание в апопласте. Для определения состава симпласта полученные после фильтрации оставшегося раствора образцы растительных тканей растирали в ступке до гомогенного состояния и приливали дистиллированную воду в соотношении 1:100. Затем суспензию дополнительно встряхивали 60 мин, центрифугировали (20 минут при оборотах 5000 в минуту) и измеряли содержание натрия, а также мономеров и полимеров кремниевой кислоты (Матыченков и др., 2008).

## **Другие использованные методы**

Помимо вышеописанных методов, в работе были использованы: ионометрия для определения pH почвы и водных растворов, атомно-адсорбционные методы для определения кремния, алюминия, кальция, магния, калия, натрия, фотометрический метод для определения фосфора, электронная микроскопия. Все полученные результаты были обработаны с использованием математической статистики. Подготовку почвенных и растительных образцов проводили согласно общепринятым методикам (Дурынина, Егоров, 1998).

## 2.3 Эксперименты

Все эксперименты по проращиванию семян выполняли минимум в 3-кратной и максимум в 12-кратной повторностях при использовании семян от 20 до 50 штук в каждой повторности. Проращивание семян проводили при температуре  $24^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ .

### Эксперимент по изучению влияния активных форм кремния на устойчивость молекул ДНК ячменя

Вегетационный эксперимент с ячменем (*Hordeum vulgare* L., сорт «Московский») был проведен в тепличных условиях на серой лесной почве. В сосуды объемом 1 л аморфный диоксид кремния Аэросил марки А-30 в дозах 0, 0,03, 0,05, 0,1, 0,7 и 1 г на сосуд, что соответствовало 0, 30, 50, 100, 500, 700 и 1000 кг/га. Затем в каждый сосуд высаживали по 20 зерен. Повторность каждого варианта была 3-х кратной. Ячмень выращивали до получения урожая. Затем выращенные в сосудах растения отбирали, взвешивали. Полученные зерна исследовали на прорастание и провели их цитофотометрический анализ. Прорастание изучали в чашках Петри (по 50 зерен). Через 48, 72 и 100 часов проводили подсчет проросших зерен, измеряли длину coleoptилей и корней.

Цитофотометрический анализ зерен растений отражает увеличение или снижение жизнеспособности растений на уровне ДНК при действии на их родительские растения какого-либо фактора. При проведении анализа вначале проращивали зерна до достижения длины корешков 0,5-1,0 см. Корешки фиксировали в уксусном альдегиде в течение 1,5-2 ч.. Далее исследуемый материал гидролизovali в 1 н HCl при  $60^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин., в результате чего освобождались альдегидные группировки дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Затем проводили промывку в течение 10 мин. и красили реактивом Шиффа, который взаимодействует с освободившимися альдегидными группами. Реакцию проводили в темноте в течение 1,5 ч. Окрашенный материал промывали сернистой водой, а затем проточной дистиллированной водой.

Для микроскопирования готовили «давленный» препарат. Измерение относительной концентрации ДНК в клетках зоны деления корней проводили на световом микроскопе со встроенным спектрофотометром «МИР-5». Для каждого варианта опыта делали свыше 500 определений ДНК. Полученные данные использовали для построения гистограмм и для вычисления средних значений концентрации ДНК. Гистограммы делили на три периода: G<sub>1</sub>-

пресинтетический, S – синтетический и G<sub>2</sub> – постсинтетический. Увеличение G<sub>1</sub> периода означает задержку роста корней, замедление развития растения и снижение жизнеспособности организма. Сокращение данного периода свидетельствует о положительном влиянии изучаемого фактора на растение. На это же указывает и увеличение среднего значения относительного содержания ДНК в клетках корешка (Паушева, 1970).

### **Эксперимент по изучению влияния активных форм кремния на солеустойчивость ячменя**

В качестве исследуемой культуры был использован солеустойчивый сорт ячменя (*Hordium vulgares L.*) California Mariout. В течение месяца ячмень выращивали в горшках объемом 1 литр, наполненных серой лесной почвой. В каждый горшок высаживали по 20 зерен ячменя. Горшки поливали водой, которая содержала  $4,5 \pm 0,2$  мг/л Si в форме монокремниевой кислоты, имела pH = 6,8, концентрация натрия в ней составляла  $7 \pm 1$  мг/л Na. Через 1 месяц растения осторожно извлекали из почвы вместе с корнями. Корни промывали в дистиллированной воде и затем растения помещали в сосуды с (1) дистиллированной водой, (2) раствором монокремниевой кислоты ( $150 \pm 3$  мг/л Si), (3) раствором хлорида натрия ( $12000 \pm 10$  мг/л Na) и (4) смесью растворов хлорида натрия ( $12000 \pm 10$  мг/л Na) и монокремниевой кислоты ( $150 \pm 3$  мг/л Si). В дистиллированной воде ни кремний, ни натрий не фиксировались. В растворе монокремниевой кислоты также присутствовал натрий в концентрации  $70 \pm 4$  мг/л Na (для стабилизации монокремниевой кислоты). Раствор хлорида натрия не содержал кремния. В каждый сосуд объемом 1 литр было помещено по 25 растений, средний вес которых составлял около  $2 \pm 0,08$  г/растение. Для предотвращения выпаривания раствора использовали пленку парафильм. Растения для анализа отбирали через 0, 24, 48 и 96 часов пребывания в растворах. Отбор проводили в трехкратной повторности.

Для определения содержания натрия, мономеров и полимеров кремниевой кислоты в апопласте и симпласте корней, листьев и стеблей ячменя использовали вышеописанную методику (2.2.2.).

Общее содержание кремния и натрия определяли в сухих тканях растений до и после эксперимента. Образцы растений высушивали при температуре 75°C в течение 4-х дней. Растворение сухих растительных тканей проводили по методике Elliot и Snyder (1990), в которой NaOH был заменен на то же количество KOH. Содержание натрия определяли на атомном спектрофотометре. Определение растворимых форм кремния осуществляли фотометрически при длине волны 660 nm (Iler, 1979).

Эксперимент проводили в 4-кратной повторности, анализы также выполняли в 4-кратной повторности. Было вычислено стандартное отклонение и проведен t-тест по Стьюденту при  $p \leq 0.05$  и  $p \leq 0.001$  для определения статистической значимости полученных результатов.

### **Микрополевые эксперименты в Того**

Для изучения влияния активных форм кремния на солеустойчивость растений были проведены полевые испытания в Того на культуре ятрофа (*Jatropha*) — семейства Молочайные. Естественным ареалом ятрофы является Центральная Америка, но сегодня растение произрастает во многих тропических и субтропических районах, в том числе в Индии, Африке и в Северной Америке. Ятрофа устойчива к засухе и вредителям, при этом её семена содержат до 40 % масла. Переработанное масло семян ятрофы может использоваться в качестве топлива в обычных дизельных двигателях. С 2009 года на территории республики Того организована плантация по выращиванию данного растения.

Первый этап исследований проводили в сосудах объемом 1 л, в качестве субстрата использовали промытый кварцевый песок и серую лесную почву. Посадку ятрофы проводили проросшими семенами. Раствор монокремниевой кислоты (в концентрации 100 мг/л по Si) и диатомит Ульяновского комбината в дозе 1000 кг/га (1 г на сосуд) были взяты в качестве источника активного кремния. Диатомит вносили до высадки семян, а раствор монокремниевой кислоты вносили во время полива. Для симуляции солевой токсичности использовали хлорид натрия, который добавляли в сосуды в дозах 0,5 и 1% по натрию. Повторность эксперимента 4-х кратная. Через 2 месяца измеряли биомассу растений (вес корней и зеленой части), а также концентрацию кремния в различных частях растений.

Второй этап исследований был проведен на территории плантации ятрофы, расположенной в 50 километрах на север от столицы Того г. Ломе. Почва плантации была определена как тропическая железистая почва легкого гранулометрического состава. На экспериментальном поле были выделены 24 участка площадью по 4 м<sup>2</sup> на которые были высажены 1-месячные саженцы ятрофы (по 4 саженца/участок). Были заложены следующие варианты: контроль, 0,5% Na, 1% Na, диатомит (1 т/га), диатомит + 0,5% Na, диатомит +1% Na. Соль вносили в виде растворов хлорида натрия во время еженедельных поливов из расчета 8 л раствора на 1 м<sup>2</sup>. Через 1,2, 4 и 8 месяцев измеряли высоту ятрофы.

## Модельные эксперименты

Модельные эксперименты по исследованию влияния активных форм кремния на растворимость фосфатов проводили в полиэтиленовых флаконах объемом 20 мл, куда приливали бидистиллированную воду или раствор монокремниевой кислоты в концентрациях 10, 25, 50, 125 и 500 мг/л по Si и добавляли фосфаты в виде двузамещенного фосфата кальция (Ч.Д.А.). Соотношение между твердым фосфатом и раствором - 1:20. Было определено содержание фосфат-аниона в растворе через 1, 5, 10, 34, 50 часов и 7, 14, 20 суток. Повторность эксперимента – четырехкратная

Инкубацию проводили в течение месяца при температуре 24-26°C и влажности 15-20% в закрытых полиэтиленовых пакетах. После инкубации образцы высушивали до влажности 8-12% и затем определяли содержание монокремниевой кислоты, кислоторастворимого кремния, доступного для растений фосфора и делали фракционный анализ фосфора по методике Ротамстедской опытной станции, разработанной для щелочных почв (Rothamsted Exterimental Station) (Thomas, Peaslee, 1973). В почвенных образцах также определяли  $pH_{вод}$ . Повторность эксперимента была четырехкратной.

Инкубационные исследования проводили с использованием двух супесчаных почв (дерново-подзолистой и серой лесной), отобранных, соответственно, на севере и юге Московской области. В качестве соединений кремния были выбраны химически чистый диоксид кремния марки А-30 и диатомит Инзенского месторождения, размолотый до размера 0,2-0,5 мм. Эксперимент провели по следующей схеме. В стеклянные колбы объемом 200 мл добавляли по 10 г кремниевого соединения, затем добавляли по 100 мл раствора фосфата калия (ХЧ) с различной концентрацией по фосфору (от 0,5 до 300 мг/л Р) и колбы ставили на мешалку на 1 час. После фильтрования полученных растворов через фильтр белая лента в них определяли содержание фосфора фотометрическим методом. Повторность эксперимента была пятикратной.

Определение адсорбционной способности почв по отношению к фосфору при внесении в них твердых кремниевых удобрений. Химически чистый диоксид кремния марки А-30 и диатомит Инзенского месторождения, размолотый до размера 0,2-0,5 мм, вносили в образцы верхних горизонтов дерново-подзолистой и серой лесной почв в дозах 1,5 и 10 г/кг почвы. Затем почвы инкубировали в течение 1 месяца при нормальных условиях и влажности 20-25%. После этого образцы почв высушивали при нормальных условиях, размалывали, просеивали через сито 1 мм. В стеклянные колбы объемом 200 мл помещали по 10 г почвенных образцов, затем добавляли по 100 мл раствора фосфата калия (ХЧ) с концентрацией по Р от 0,5 до 300 мг/л и колбу

ставили на мешалку на 1 час. После этого полученные растворы фильтровали через фильтр белая лента и анализировали на содержание фосфора фотометрическим методом. Повторность эксперимента была пятикратная.

Колоночные эксперименты проводили по следующей схеме. Образцы почв, полученных в результате одномесячной инкубации, высушивания и просеивания через сито в 1 мм, помещали в пластиковые колонки высотой 25 см и диаметром 1 см. Далее начинали прокачивать дистиллированную воду со скоростью 5 мл в час. Полученный раствор собирали и определяли содержание фосфора фотометрическим методом. Повторность эксперимента 4-х кратная. После проведения экспериментов почва из колонок была проанализирована на содержание водорастворимого и кислоторастворимого (0,2 н HCl) фосфора.

## Глава 3

### Полученные результаты.

#### 3.1. Взаимовлияние кремниевых удобрений и фосфатов

##### Воздействие монокремниевой кислоты на фосфаты

Значительное количество работ по влиянию кремниевых удобрений на плодородие почв посвящено их воздействию на фосфаты (Матыченков, 2008; Matichenkov, Bocharnikova, 2001). Первые опыты по изучению взаимодействия Si и P, как отмечалось выше, были начаты во второй половине 19-ого века на Ротамстедской станции в Англии. Гипотеза о возможности реакции обмена силикат-иона на фосфат-ион при внесении кремниевых удобрений была высказана в 1906 году Hall и Morison. Дальнейшие исследования подтвердили, что при добавлении легкорастворимого кремнезема в почву увеличивается содержание доступных фосфатов. В тридцатые годы в Ленинграде А.И.Литкевич (1936) под руководством И.В.Кирсанова провел комплексные исследования влияния кремнегеля на почву и растения. Добавление в бедную фосфором почву кремнегеля или легкорастворимых фосфатов приводило к увеличению фосфора в растениях. Использование труднорастворимых фосфатов не влияло на содержание фосфора в растениях, тогда как одновременное внесение труднорастворимых фосфатов и кремнегеля существенно увеличивало содержание фосфора в растениях. А.И.Литкевич (1936) выдвинул гипотезу о способности геля кремниевой кислоты переводить труднорастворимые фосфаты в доступные для растений формы. В результате дальнейших многочисленных исследований было установлено, что различные кремниевые удобрения (аморфный диоксид кремния, кремнегель, силикаты кальция, калия, натрия) могут увеличивать содержание подвижных фосфатов в почвах (Рочев, Барсукова, 1984; Швейкина, 1986; Reifenberg, Buckwold, 1954) или повышать доступность фосфора растениям (Knickmann, 1962; Орлов, 1986). Причем наибольший эффект установлен на бедных питательными элементами почвах. На почвах с высоким содержанием доступного фосфора эффект от внесения кремниевых удобрений наблюдался не всегда.

Было высказано несколько гипотез о механизме влияния кремниевых соединений на фосфаты. Во-первых, К.Л. Аскинази (1949) предположил, что анион кремниевой кислоты вытесняет фосфат-анион из труднорастворимых фосфатов. Этой же гипотезы придерживался и А.М. Авдонин (1982). Впоследствии данное предположение было подтверждено в ряде работ (Матыченков, Бочарникова, 2003; Матыченков, 2008).

Согласно другой гипотезе, вносимый кремнезем адсорбирует подвижный фосфор в почве, что, с одной стороны, препятствует его более прочной (необменной или химической) адсорбции, а, с другой стороны, предотвращает вынос с почвенными водами (Гладкова, 1982; Mortveit, 1986). Также предполагают, что силикат-анион является конкурирующим по отношению к фосфат-аниону. Увеличение концентрации первого в почвенном растворе приводит к нарушению соотношения адсорбированных фосфат- и силикат-ионов, увеличению концентрации фосфат-ионов в почвенном растворе, и, соответственно, усилению поглощения фосфора растениями (Oliera et al., 1986). Эта гипотеза подтверждается данными, что при внесении в почву легкорастворимых фосфатов наблюдается увеличение содержания подвижных соединений кремния в почве (Goretì et al., 1986). Как показали полевые исследования, такой механизм возможен и наиболее эффективен в песчаных почвах (Chiney et al., 2006).

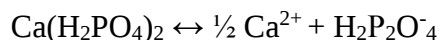
При изучении той или иной теории можно выделить три основных этапа исследования. Во-первых, это теоретические вычисления, которые доказывают принципиальную возможность того или иного процесса или механизма в природе. Во-вторых, модельные исследования, позволяющие на более простых, чем в природе системах изучить возможный механизм или процесс. И наконец, полевые исследования, результаты которых могли бы подтвердить наличие изучаемого механизма или процесса в природе. Для определения механизма взаимодействия кремниевых соединений с почвенными фосфатами нами были последовательно проведены все три этапа исследований.

### **Первый этап: теоретические расчеты**

Расчеты концентрации фосфатов в насыщенных растворах проводили с использованием литературных материалов (Наумов и др., 1972; Рудакова и др., 1986; Lindsay, 1979).

Расчеты были выполнены для следующих фосфатов: монокальцийфосфат, дикальцийфосфат,  $Mg_3(PO_4)_2$  – как наиболее вероятных форм аккумуляции подвижных соединений фосфора в почвах (Гинсбург, 1981).

### **Монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$**



Алгоритм расчета концентрации фосфат-аниона

$$\lg C_{PO_4} = -1,50 - 0,5 \lg C_{Ca} - 0,5 \lg \alpha_{Ca^{2+}} - \lg \alpha_{H_2PO_4^-} - \lg \gamma_{H_2PO_4^-} - 0,5 \lg \gamma_{Ca^{2+}}.$$

В качестве конкурирующих реакций для расчета учитывали образование силикатов  $\beta\text{CaSiO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ :

|                                                                                                                                    | Log K                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $\beta\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                 | 13,27                           |
| $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                                  | 37,82                           |
| Для расчетов $\lg \alpha \text{SiO}_4^{4-}$ и $\lg \alpha \text{SiO}_3^{2-}$ использовали константы диссоциации кремниевых кислот: |                                 |
| $\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$                                                     | -9,71                           |
| $\text{H}_3\text{SiO}_4^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$                                                | -11,80                          |
| $\text{H}_2\text{SiO}_4^- \leftrightarrow \text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}^+$                                                         | -12,00                          |
| $\text{HSiO}_4^- \leftrightarrow \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}^+$                                                                   | -12,00                          |
| $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{OH}^- = \text{HSiO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$                                                     | $K_1(\text{H}^+) = 10^{-9,8}$   |
| $\text{HSiO}_3^- + \text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$                                                          | $K_2(\text{H}^+) = 10^{-12,16}$ |

Ионную силу растворов брали за  $J=0,01$ .

Концентрацию кальция в расчетах принимали

равной  $C_{\text{Ca}} = 10^{-1}$  М или  $\lg C_{\text{Ca}} = -1$ .

Концентрацию монокремниевой кислоты принимали равной

$C_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 0.01$  М, что соответствует концентрации монокремниевой кислоты при растворении аморфного диоксида кремния.

Расчеты конкурирующих реакций при образовании  $\beta\text{CaSiO}_3$  выполняли по алгоритму

$$\lg C_{\text{PO}_4} = \lg C_{\text{PO}_4} + \lg \alpha \text{H}_4\text{SiO}_4,$$

$$\lg \alpha \text{H}_4\text{SiO}_4 = \lg (1 + K_{\beta\text{CaSiO}_3} C_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \alpha \text{SiO}_3^{2-}),$$

$$\text{где } \alpha \text{SiO}_3^{2-} = K_1 K_2 / ([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2).$$

Расчеты конкурирующих реакций при образовании  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  выполняли по алгоритму

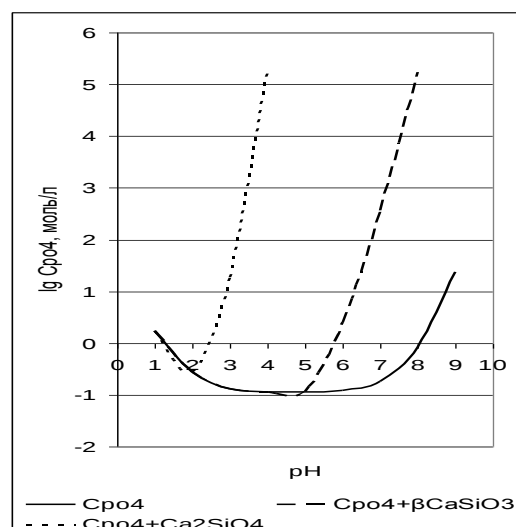
$$\lg C_{\text{PO}_4} = \lg C_{\text{PO}_4} + \lg \alpha \text{H}_4\text{SiO}_4,$$

$$\lg \alpha \text{H}_4\text{SiO}_4 = \lg (1 + K_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} C_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \alpha \text{SiO}_4^{4-}),$$

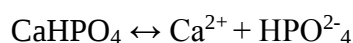
$$\text{где } \alpha \text{SiO}_4^{4-} = K_1 K_2 K_3 K_4 / ([\text{H}^+]^4 + K_1 K_2 [\text{H}^+]^3 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 K_3 K_4).$$

Полученные результаты показали, что в случае  $\beta\text{CaSiO}_3$  повышение концентрации фосфат-аниона как результат действия конкурирующей реакции происходит только при pH выше 6, а в случае образования  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  - при pH начиная с 3 и выше. При высоких значениях pH конкурирующие реакции могут резко повышать концентрацию фосфатов в насыщенном растворе (рис. 17).

Рисунок 17. Влияние конкурирующих реакций образования  $\beta\text{CaSiO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  на содержание фосфат-аниона в насыщенном растворе при растворении монокальцийфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .



### Дикальцийфосфат $\text{CaHPO}_4$



Алгоритм расчета концентрации фосфат-аниона

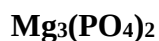
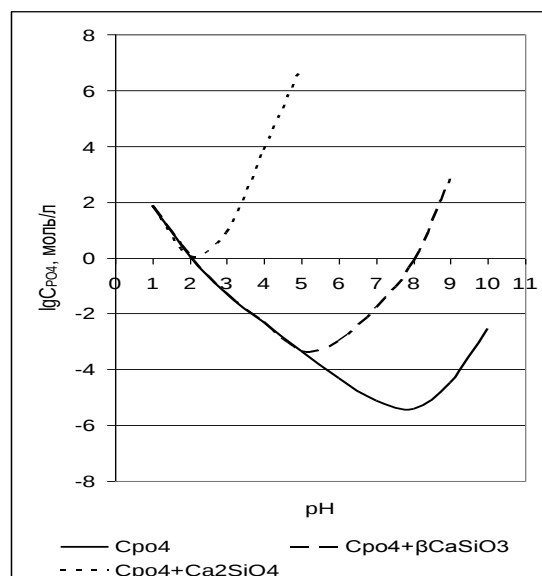
$$\lg C_{\text{PO}_4} = -6,66 - \lg C_{\text{Ca}} - \lg \alpha_{\text{Ca}^{2+}} - \lg \alpha_{\text{HPO}_4^{2-}} - \lg \gamma_{\text{HPO}_4^{2-}} - \lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}}.$$

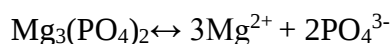
В качестве конкурирующей реакции при расчете использовали реакцию образования силикатов  $\beta\text{CaSiO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Расчеты проводили по вышеизложенной схеме, как и в случае с монокальцийфосфатом.

Полученные результаты показаны на рисунке 18.

Рисунок 18. Влияние конкурирующих реакций образования  $\beta\text{CaSiO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  на содержание фосфат-аниона в насыщенном растворе при растворении  $\text{CaHPO}_4$ .



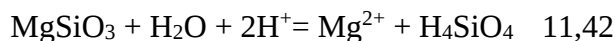


Алгоритм расчета

$$\lg C_{\text{PO}_4} = -6,5 - 1,5 \lg C_{\text{Mg}} - 1,5 \lg \alpha \text{Mg}^{2+} - \lg \alpha \text{PO}_4^{3-} - \lg \gamma \text{PO}_4^{3-} - 1,5 \lg \gamma \text{Mg}^{2+}.$$

В качестве конкурирующих реакций рассматривали реакции образования силикатов магния  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

Log K



Ионную силу растворов брали за  $J=0,01$ .

Концентрацию кальция принимали равной  $C_{\text{Mg}} = 10^{-1}$  М или

$$\lg C_{\text{Mg}} = -1.$$

Концентрацию монокремниевой кислоты принимали равной

$C_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 0.01$  М, что соответствует концентрации монокремниевой кислоты при использовании кремниевых удобрений.

Расчеты конкурирующих реакций при образовании  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  выполняли по алгоритму

$$\lg C_{\text{PO}_4} = \lg C_{\text{PO}_4} + \lg \alpha \text{H}_4\text{SiO}_4,$$

$$\lg \alpha \text{H}_4\text{SiO}_4 = \lg (1 + K_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} C_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \alpha \text{SiO}_4^{4-}),$$

$$\text{где } \alpha \text{SiO}_4^{4-} = K_1 K_2 K_3 K_4 / ([\text{H}^+]^4 + K_1 K_2 [\text{H}^+]^3 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 K_3 K_4).$$

Расчеты конкурирующих реакций при образовании  $\text{MgSiO}_3$  выполняли по алгоритму

$$\lg C_{\text{PO}_4} = \lg C_{\text{PO}_4} + \lg \alpha \text{H}_4\text{SiO}_4,$$

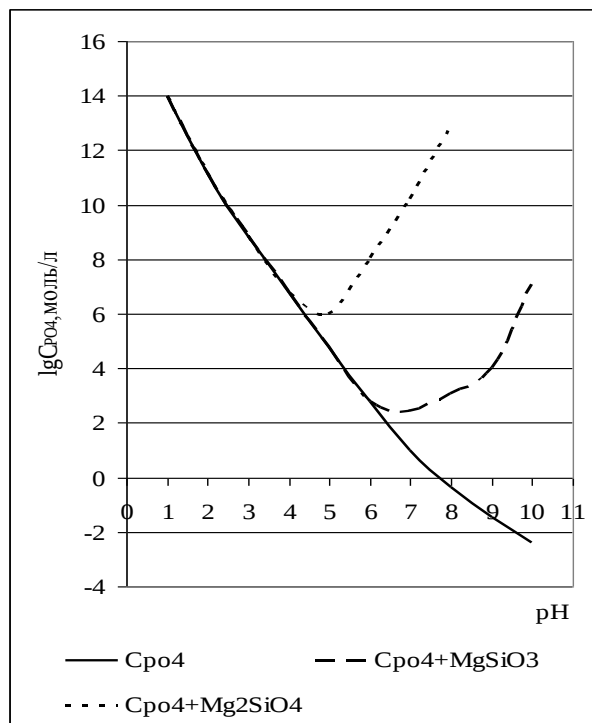
$$\lg \alpha \text{H}_4\text{SiO}_4 = \lg (1 + K_{\text{MgSiO}_3} C_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \alpha \text{SiO}_3^{2-}),$$

$$\text{где } \alpha \text{SiO}_3^{2-} = K_1 K_2 / ([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2).$$

Полученные результаты показали, что в случае  $\text{MgSiO}_3$  воздействие конкурирующей реакции на концентрацию фосфат-аниона осуществляется только при pH выше 6, тогда как при образовании  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  происходит при pH 4 и выше. При высоких значениях pH конкурирующие реакции могут резко повышать концентрацию фосфатов в насыщенном растворе.

Полученные результаты показаны на рисунке 19.

Рисунок 19. Влияние конкурирующих реакций образования  $\text{MgSiO}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  на содержание фосфат-аниона в насыщенном растворе при растворении  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .



Таким образом, проведенные расчёты показали возможность протекания реакции замещения фосфат-аниона на силикат-анион из фосфатов кальция и магния при условии pH выше 2 для фосфатов кальция и при pH выше 4 для фосфатов магния.

## Второй этап: модельные эксперименты

В модельных экспериментах была изучена динамика растворения двухзамещенного фосфата кальция при различных концентрациях монокремниевой кислоты. Для создания определенной концентрации монокремниевой кислоты использовали коммерческий препарат, содержащий 20% Si в форме монокремниевой кислоты, стабилизированной натрием. Модельные эксперименты проводили в полиэтиленовых флаконах объемом 20 мл, в которые вносили по 0,5 г  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$  (ХЧ), далее приливали дистиллированную воду или свежеприготовленные растворы монокремниевой кислоты с концентрациями 25, 50, 100, 500 и 1000 мл/л по Si. Полученные смеси взбалтывали. Через 1, 5, 10, 30, 50, 100, 200 и 300 часов отбирали образцы надосадочной жидкости и определяли в ней содержание растворенного фосфора. Повторность эксперимента была шестикратной.

В первые часы эксперимента (1 - 5 часов) максимальное количество фосфора в растворе наблюдалось в контрольном варианте. По-видимому, это связано с адсорбцией силикат-анионов на твердом фосфате. Однако через 5 часов после начала эксперимента присутствие

монокремниевой кислоты в системе приводило к повышению содержания фосфат-анионов в растворе (рис. 20). Равновесие между осадком и раствором в контрольном варианте устанавливалось в течение первых двух-четырех суток. Присутствие монокремниевой кислоты замедляло достижение равновесия. Необходимо отметить, что чем выше была концентрация монокремниевой кислоты в растворе, тем медленнее устанавливалось равновесие.

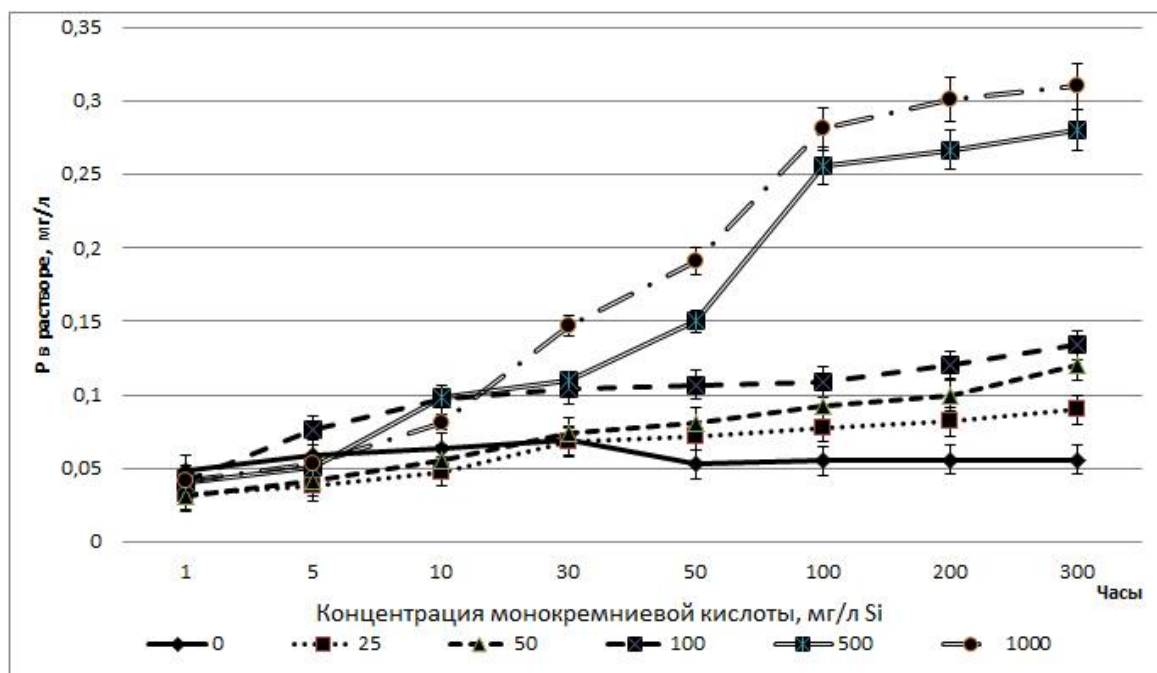


Рисунок 20. Динамика концентрации фосфора в системе  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ - водный раствор монокремниевой кислоты.

Таким образом, проведенные модельные эксперименты доказали возможность реакции замещения фосфора на кремний. Следующим этапом исследования были модельные эксперименты по инкубации почв, в которые были внесены монокремниевая кислота или диатомит в дозах 250 и 500 кг/га по кремнию. В качестве изучаемых почв были взяты верхние горизонты чернозема карбонатного на тяжелых суглинках, целинного и пахотного, отобранные в Ульяновской области.

Инкубацию проводили в течение месяца при температуре 24-26°C и влажности 15-20% в закрытых полиэтиленовых пакетах. После инкубации образцы высушивали до влажности 8-12% и затем определяли содержание монокремниевой кислоты, кислоторастворимого кремния, доступного для растений фосфора и делали фракционный анализ фосфора по методике

Ротамстедской опытной станции, разработанной для щелочных почв. В почвенных образцах также определяли  $pH_{вод}$ . Повторность эксперимента была четырехкратной.

Полученные результаты представлены в таблицах 7 и 8. Изучаемые почвы характеризовались высоким содержанием монокремниевой кислоты. Добавление активных форм кремния приводило к увеличению содержания доступных форм фосфора, причем это увеличение составляло от 50 до 100% по сравнению с контролем. Присутствие монокремниевой кислоты в системе привело к существенному снижению  $pH$  почвы. При этом одновременно наблюдалось и повышение растворимости фосфатов (табл. 7).

Таблица 7. Подвижные формы фосфора и кремния в почвах после инкубации (мг/кг).

| Вариант                                                                 | Водорастворимый |      | Кислоторастворимый |       | pH   |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------|------|--------------------|-------|------|
|                                                                         | Si              | P    | Si                 | P     |      |
| Чернозем карбонатный аллювиальный на тяжелосуглинистой породе, целинный |                 |      |                    |       |      |
| Контроль                                                                | 42,4            | 10,7 | 245                | 70,4  | 8,60 |
| Si к-та, 250 кг/га по Si                                                | 74,5            | 29,4 | 325                | 154,2 | 8,54 |
| Si к-та, 500 кг/га по Si                                                | 104,6           | 34,6 | 379                | 172,2 | 8,34 |
| ДТ, 250 кг/га по Si                                                     | 62,2            | 17,3 | 388                | 112,3 | 8,58 |
| ДТ, 500 кг/га по Si                                                     | 85,5            | 24,2 | 408                | 122,2 | 8,17 |
| Чернозем карбонатный аллювиальный на тяжелосуглинистой породе, пахотный |                 |      |                    |       |      |
| Контроль                                                                | 14,8            | 6,8  | 206                | 56,4  | 8,10 |
| Si к-та, 250 кг/га по Si                                                | 55,8            | 19,4 | 307                | 89,5  | 8,00 |
| Si к-та, 500 кг/га по Si                                                | 89,3            | 22,7 | 354                | 103,5 | 7,85 |
| ДТ, 250 кг/га по Si                                                     | 53,2            | 12,3 | 352                | 72,4  | 7,45 |
| ДТ, 500 кг/га по Si                                                     | 74,3            | 15,8 | 394                | 88,3  | 7,21 |
| НСП <sub>05</sub>                                                       | 1,5             | 0,7  | 20                 | 1,5   | 0,05 |

Данные фракционного состава показали, что при повышении концентрации монокремниевой кислоты в почве идет перераспределение фосфатов по фракциям. Содержание прочносвязанной фракции снижается, а доля более легко растворимых форм фосфора

увеличивается. При этом суммарное количество фосфора во всех пяти фракциях оставалось постоянным.

Таблица 8. Фракционный анализ фосфора в почвах при внесении кремнезёма

| Вариант опыта                                                           | Фракции фосфора          |                                     |                      |               |                                                          | Сумма фракций |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------|----------------------------------------------------------|---------------|
|                                                                         | 1<br>(H <sub>2</sub> O)  | 2<br>(0.5 M<br>NaHCO <sub>3</sub> ) | 3<br>(0.1 M<br>NaOH) | 4<br>(1M HCl) | 5<br>(конц<br>HCl+5M<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |               |
|                                                                         | -----Р, мг/кг почвы----- |                                     |                      |               |                                                          |               |
| Чернозем карбонатный аллювиальный на тяжелосуглинистой породе, целинный |                          |                                     |                      |               |                                                          |               |
| Контроль                                                                | 42,4                     | 83,2                                | 123,4                | 822,4         | 234,5                                                    | 1305,9        |
| Si к-та, 0,25 г/кг по Si                                                | 55,6                     | 98,3                                | 134,2                | 797,2         | 223,5                                                    | 1308,8        |
| Si к-та, 0,50 г/кг по Si                                                | 78,2                     | 123,4                               | 143,2                | 734,5         | 227,4                                                    | 1306,7        |
| ДТ, 0,25 г/кг по Si                                                     | 49,3                     | 90,3                                | 126,5                | 788,3         | 253,2                                                    | 1307,6        |
| ДТ, 0,50 г/кг по Si                                                     | 58,3                     | 97,3                                | 127,3                | 773,4         | 252,5                                                    | 1308,8        |
| Чернозем карбонатный аллювиальный на тяжелосуглинистой породе, с.-х.    |                          |                                     |                      |               |                                                          |               |
| Контроль                                                                | 30,5                     | 64,5                                | 105,3                | 854,4         | 234,5                                                    | 1289,2        |
| Si к-та, 0,25 г/кг по Si                                                | 41,6                     | 78,9                                | 114,5                | 812,5         | 240,3                                                    | 1287,8        |
| Si к-та, 0,50 г/кг по Si                                                | 62,4                     | 85,5                                | 125,6                | 804,5         | 208,4                                                    | 1286,4        |
| ДТ, 0,25 г/кг по Si                                                     | 36,8                     | 72,4                                | 107,5                | 822,6         | 249,5                                                    | 1288,8        |
| ДТ, 0,50 г/кг по Si                                                     | 45,8                     | 80,5                                | 107,8                | 812,2         | 243,8                                                    | 1290,1        |
| НСП <sub>05</sub>                                                       | 1,5                      | 3,5                                 | 3,5                  | 5,0           | 7,0                                                      |               |

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что реакция замещения фосфат-анионов на силикат-анионы происходит в почвах при добавлении активных форм кремния.

### Инкубационные и колоночные исследования

В следующей части модельных исследований изучали влияние активных форм кремния на трансформацию и миграцию фосфора в легких грунтах. Как было указано выше, именно возможность физической адсорбции фосфора на поверхности кремний-содержащих соединений

является основой второй гипотезы, объясняющей положительное влияние кремниевых удобрений на фосфорное состояние системы почва-растение.

В инкубационных исследованиях были использованы дерново-подзолистая и серая лесная почвы, отобранные, соответственно, на севере и юге Московской области. В качестве соединений кремния были взяты химически чистый диоксид кремния марки А-30 и диатомит Инзенского месторождения, размолотый до размера 0,2-0,5 мм. Эксперимент провели по следующей схеме. В стеклянные колбы объемом 200 мл помещали по 10 г кремниевого соединения, затем добавляли по 100 мл раствора фосфата калия (ХЧ) с различной концентрацией по фосфору (от 0,5 до 300 мг/л) и ставили на мешалку на 1 час. После этого растворы фильтровали через фильтр белая лента и в них определяли содержание фосфора фотометрическим методом. Как видно из таблицы 9 и рисунка 21, изученные соединения кремния обладают хорошей адсорбционной способностью по отношению к фосфору.

Таблица 9. Концентрация фосфора в растворе системы раствор-соединение кремния после часового взбалтывания и центрифугирования.

| Материал                  | Р в растворе, мг/л |      |      |
|---------------------------|--------------------|------|------|
|                           | 0,5                | 2    | 10   |
| Исходный раствор          | 0,5                | 2    | 10   |
| Аморфный SiO <sub>2</sub> | 0,48               | 1,92 | 4,82 |
| Диатомит                  | 0,24               | 0,44 | 0,98 |
| НСР <sub>05</sub>         | 0,06               | 0,08 | 0,10 |

Диатомит, как показали наши исследования, обладал существенно лучшей способностью к адсорбции водорастворимого фосфора по сравнению с аморфным диоксидом кремния. По-видимому, это связано с наличием у диатомита, как свидетельствует из данных электронной микроскопии, более сложно организованной и тонкой структуры (рис. 14), что и обеспечивает большую поверхность для адсорбции аниона.

Следующим этапом было определение адсорбционной способности почв по отношению к фосфору после их инкубации с соединениями кремния. В образцы верхних горизонтов дерново-подзолистой и серой лесной почв были добавлены те же соединения кремния, что и в предыдущем эксперименте, в дозах 1,5 и 10 г на кг почвы. Затем почвы инкубировали в течение 1 месяца при нормальных условиях и влажности 20-25%. После этого образцы почв высушивали при нормальных условиях, размалывали, просеивали через сито 1 мм. С полученными образцами

было проведено 2 серии экспериментов инкубационный и, затем, – колоночный с использованием инкубационных почв.

- 1) **Инкубационный эксперимент.** В стеклянные колбы объемом 200 мл помещали по 10 г почв, затем добавляли по 100 мл раствора фосфата калия (ХЧ), содержащего различные концентрации фосфора (от 0,5 до 300 мг/л) и колбы ставили на мешалку на 1 час. После этого растворы фильтровали через фильтр белая лента и определяли содержание фосфора фотометрическим методом.

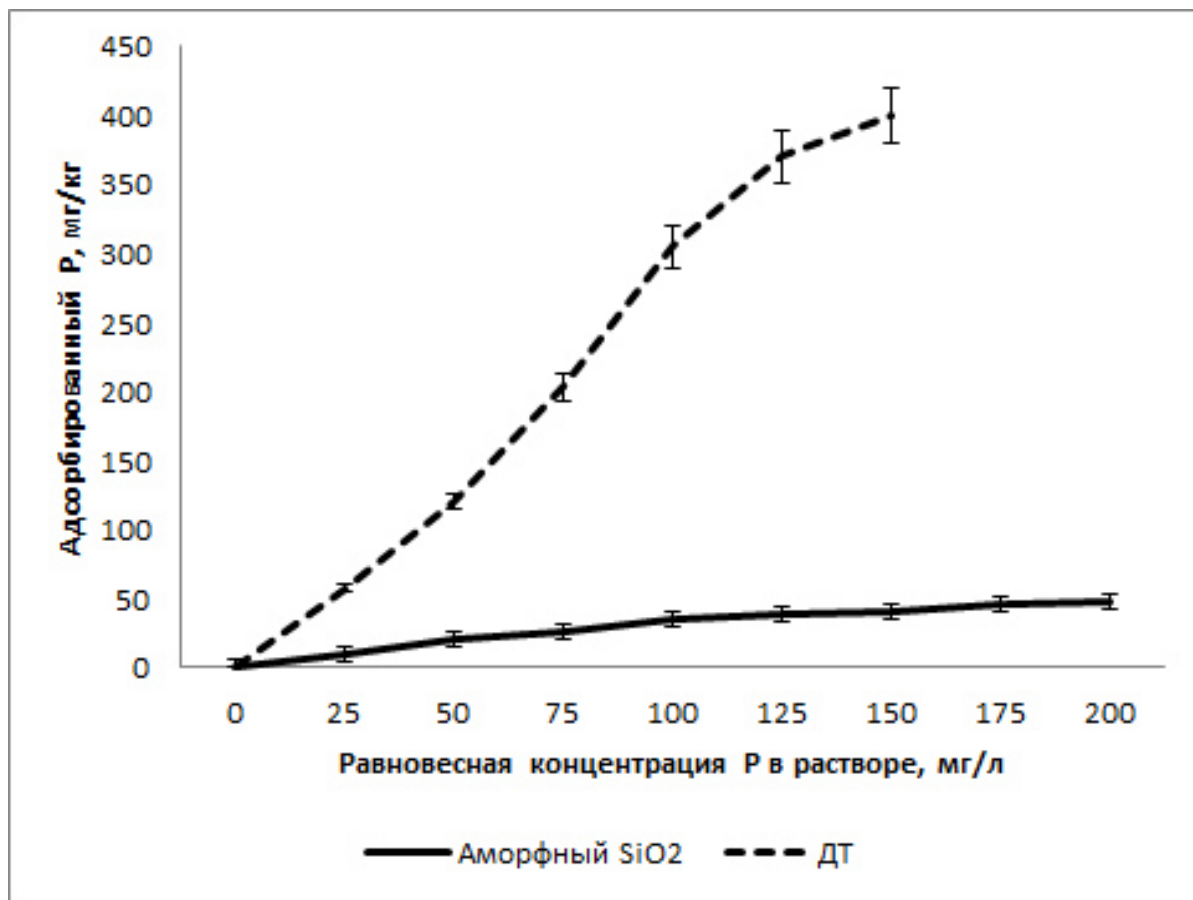


Рисунок 21. Адсорбционные свойства аморфного кремнезёма и диатомита по отношению к фосфору.

Исследования инкубированных почв показали, что внесение твердых форм кремния обусловило существенное увеличение адсорбционной способности почв по отношению к фосфору (рис. 22 и 23). На графиках видно, что для диатомитов характерны два уровня насыщения фосфат-анионами. Скорее всего, это связано с наличием механизма вторичной адсорбции.

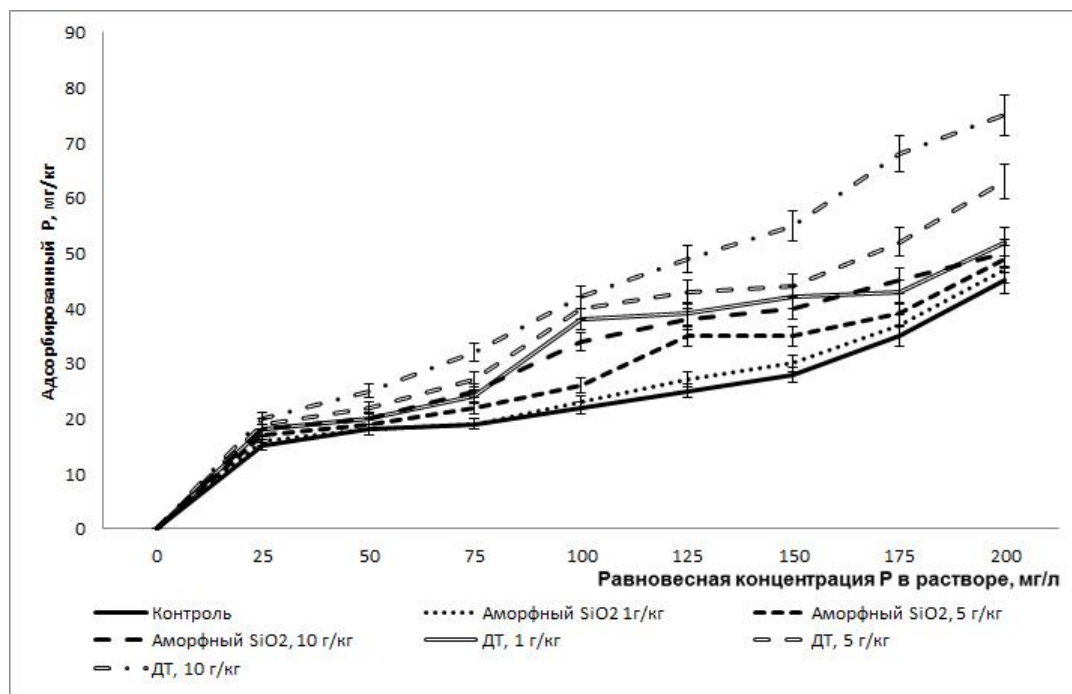


Рисунок 22. Адсорбционные-десорбционные свойства необработанной и обработанной кремниевыми соединениями дерново-подзолистой почвы.

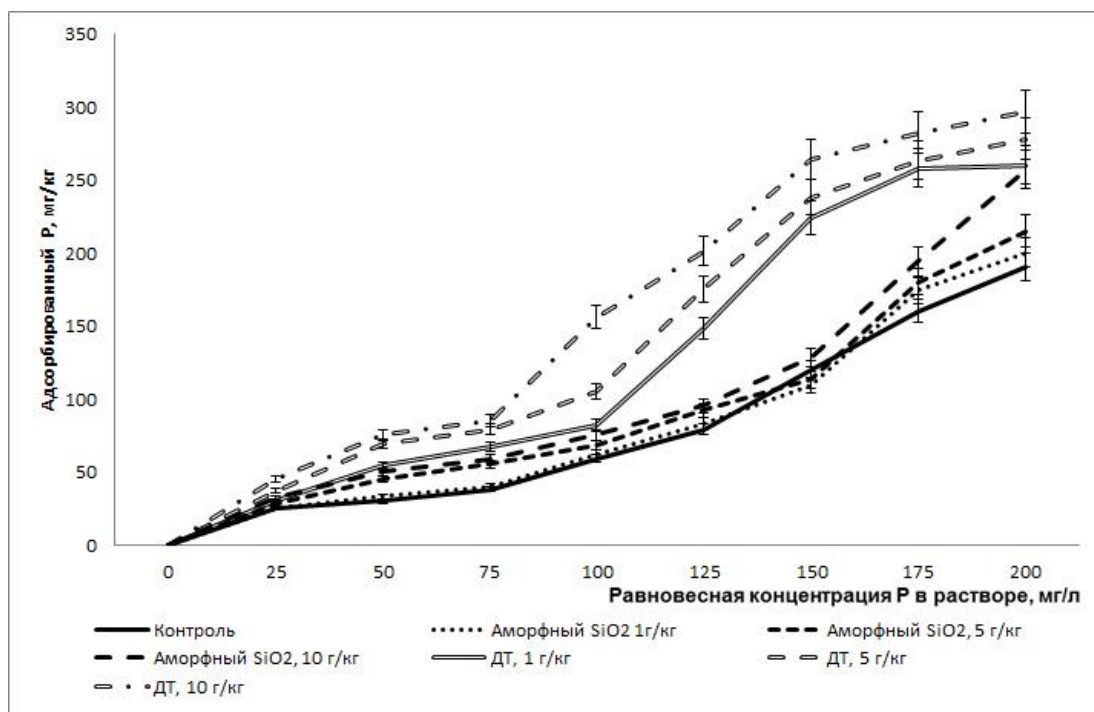


Рисунок 23. Адсорбционные-десорбционные свойства необработанной и обработанной кремниевыми соединениями серой-лесной почвы.

2) **Колоночный эксперимент.** Почвенные образцы помещали в пластиковые колонки высотой 25 см и диаметром 1 см, далее начинали прокачивать дистиллированную воду со скоростью 5 мл в час. Полученный раствор собирали и в нем определяли содержание фосфора фотометрическим методом. Повторность эксперимента 4-х кратная. После проведения эксперимента почва из колонок были собрана и проанализирована на содержание водорастворимого и кислоторастворимого (0,2 н HCl) фосфора. Полученные данные представлены на рисунках 24, 25 и в таблицах 10 и 11.

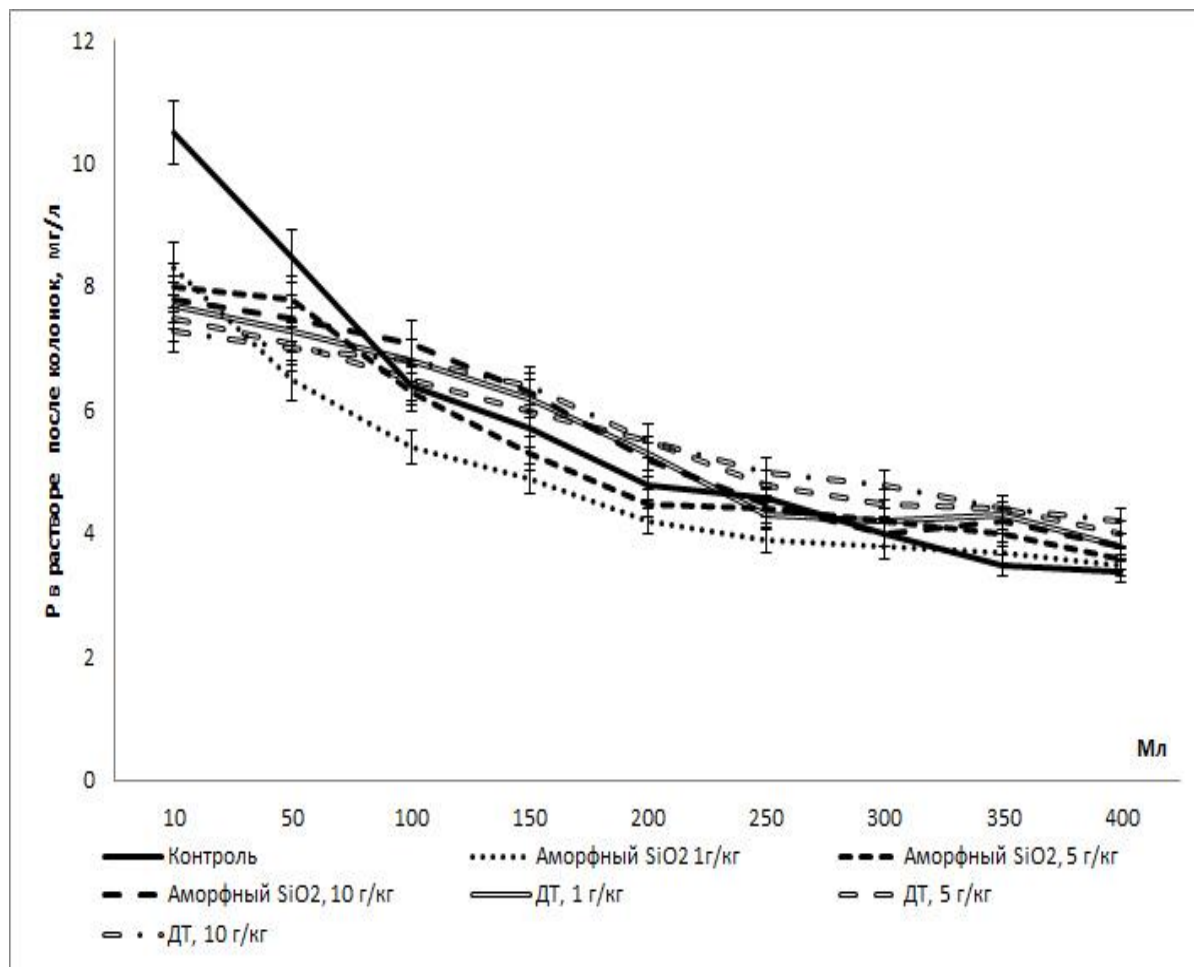


Рисунок 24. Динамика выноса фосфора из дерново-подзолистой почвы под влиянием соединений кремния.

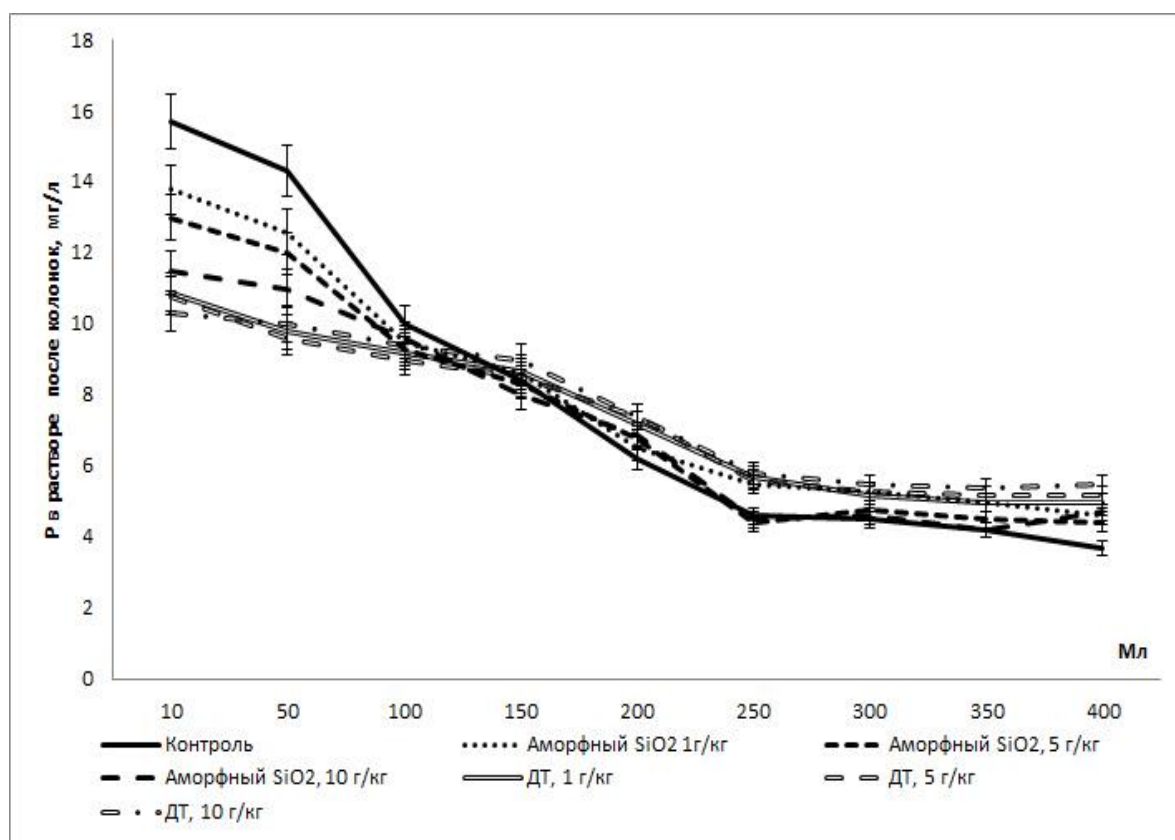


Рисунок 25. Динамика выноса фосфора из серой-лесной почвы под влиянием соединений кремния.

Таблица 10. Количество вынесенного фосфора в колоночном эксперименте (мг).

| Вариант                    | Инкубационный эксперимент |       | Колоночный эксперимент |       | Всего в эксперименте |       |
|----------------------------|---------------------------|-------|------------------------|-------|----------------------|-------|
|                            | мг                        | %     | мг                     | %     | мг                   | %     |
| Дерново-подзолистая почва  |                           |       |                        |       |                      |       |
| Контроль                   | 1,29                      | 100   | 0,77                   | 100   | 2,06                 | 100   |
| SiO <sub>2</sub> , 1 г/кг  | 1,06                      | 82,7  | 0,74                   | 96,1  | 1,81                 | 87,7  |
| SiO <sub>2</sub> , 5 г/кг  | 1,19                      | 92,7  | 0,81                   | 104,5 | 2,01                 | 97,1  |
| SiO <sub>2</sub> , 10 г/кг | 1,30                      | 101,3 | 0,82                   | 106,4 | 2,13                 | 103,2 |
| ДТ, 1 г/кг                 | 1,28                      | 99,5  | 0,83                   | 107,1 | 2,11                 | 102,3 |
| ДТ, 5 г/кг                 | 1,25                      | 97,5  | 0,88                   | 114,2 | 2,14                 | 103,8 |
| ДТ, 10 г/кг                | 1,28                      | 99,8  | 0,92                   | 118,7 | 2,20                 | 106,9 |
| Серая лесная почва         |                           |       |                        |       |                      |       |
| Контроль                   | 1,57                      | 100   | 0,77                   | 100   | 2,35                 | 100   |
| SiO <sub>2</sub> , 1 г/кг  | 1,06                      | 67,8  | 0,74                   | 96,1  | 1,81                 | 77,1  |
| SiO <sub>2</sub> , 5 г/кг  | 1,19                      | 76,0  | 0,81                   | 104,5 | 2,01                 | 85,4  |
| SiO <sub>2</sub> , 10 г/кг | 1,30                      | 83,1  | 0,82                   | 106,4 | 2,13                 | 90,8  |
| ДТ, 1 г/кг                 | 1,28                      | 81,5  | 0,83                   | 107,1 | 2,11                 | 89,9  |
| ДТ, 5 г/кг                 | 1,25                      | 79,9  | 0,88                   | 114,2 | 2,14                 | 91,2  |
| ДТ, 10 г/кг                | 1,28                      | 81,8  | 0,92                   | 118,7 | 2,21                 | 93,9  |

Данные по выносу фосфора из дерново-подзолистой и серой лесной почв показали, что в начале эксперимента внесение активных форм кремния существенно снижало вынос фосфора, но в конце эксперимента в присутствии соединений кремния вынос фосфора заметно увеличился по сравнению с необработанными кремний-содержащими соединениями вариантами. На основе полученных результатов был вычислен баланс фосфора в системе с учетом фосфора, внесённый в первой половине эксперимента перед инкубацией почв, и фосфора, определенного после проведения колоночного эксперимента (табл. 10).

Результаты колоночного эксперимента показали, что вначале снижение выноса фосфора под действием кремний-содержащих соединений может достигать 20-30%. При дальнейшем промывании почвы вынос фосфора в вариантах с внесением кремниевых соединений становился выше по сравнению с контролем (табл. 10).

В таблице 11 показано содержание водо- и кислото-растворимого фосфора в почвенных образцах до и после промывания водой в колонках. Эти результаты согласуются с данными по динамике фосфора в колоночных экспериментах. Очевидно, что в колонках вначале проходила адсорбция фосфатов на поверхности внесенных кремниевых веществ. Однако в ходе промывки водой и высвобождения монокремниевой кислоты в почвенный раствор начинала идти реакция между монокремниевой кислотой и почвенными фосфатами, что обусловило увеличение растворимости почвенных фосфатов и, следовательно, усиление выноса фосфора во второй части колоночных экспериментов.

Таблица 11. Содержание водо- и кислото-растворимого фосфора в почвах до и после колоночного эксперимента.

| Вариант                   | Р, мг/кг        |                    |                    |                    |
|---------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                           | Водорастворимый | Кислоторастворимый | Водорастворимый    | Кислоторастворимый |
|                           | До эксперимента |                    | После эксперимента |                    |
| Дерново-подзолистая почва |                 |                    |                    |                    |
| Контроль                  | 1,9             | 51,2               | 0,9                | 25,3               |
| SiO <sub>2</sub> 1г/кг    | 2,0             | 52,4               | 1,4                | 29,8               |
| SiO <sub>2</sub> , 5г/кг  | 1,5             | 57,4               | 1,3                | 30,7               |
| SiO <sub>2</sub> , 10г/кг | 1,5             | 58,2               | 1,6                | 35,6               |
| ДТ, 1 г/кг                | 1,7             | 51,8               | 1,2                | 27,4               |
| ДТ, 5 г/кг                | 1,4             | 54,4               | 1,4                | 30,5               |
| ДТ, 10 г/кг               | 1,4             | 59,2               | 1,5                | 32,4               |
| Серая лесная почва        |                 |                    |                    |                    |
| Контроль                  | 22,5            | 89,6               | 18,3               | 73,5               |
| SiO <sub>2</sub> 1г/кг    | 21,4            | 90,4               | 17,4               | 75,5               |
| SiO <sub>2</sub> , 5г/кг  | 20,3            | 90,3               | 19,6               | 76,8               |
| SiO <sub>2</sub> , 10г/кг | 19,3            | 88,9               | 19,7               | 78,9               |
| ДТ, 1 г/кг                | 20,3            | 91,3               | 20,4               | 76,8               |
| ДТ, 5 г/кг                | 18,4            | 92,4               | 21,0               | 80,4               |
| ДТ, 10 г/кг               | 17,4            | 89,8               | 21,4               | 82,4               |
| НСП <sub>05</sub>         | 0,5             | 2,0                | 1,5                | 2,5                |

Обобщая полученные результаты, можно констатировать, что в природе возможно наличие обоих механизмов взаимодействия активных форм кремния и фосфатов. В первом случае внесенная или образованная в процессе растворения кремниевых соединений монокремниевая кислота может вступать в реакцию с фосфатами кальция или магния. Результатом этой реакции может быть повышение доступности фосфора для растений. Во втором случае, внесенные соединения кремния являются центрами физической адсорбции фосфат-анионов. Это приводит к снижению выноса фосфора из легких почв при их избыточном увлажнении.

### Активация фосфоритов

Для получения одного из наиболее популярных фосфорных удобрений суперфосфата мелко размолотый природный фосфорит смешивают с серной кислотой (Соколов, 2000). При этом происходит активация фосфора из фосфатов кальция или магния. Однако при обработке фосфоритов кислотой идет и активация (повышение растворимости) тяжелых металлов, обычно содержащихся в этих осадочных породах. В результате именно фосфорные удобрения являются

самым распространенным источником загрязнения сельскохозяйственных угодий тяжелыми металлами (Глуховский и др, 1994; Минеев, 1994). Современное сельское хозяйство не может отказаться от фосфорных удобрений. Применение не активированных фосфоритов не эффективно в связи с их низкой растворимостью. Очевидно, что для решения данной проблемы необходимо повысить доступность (растворимость) фосфатов с одновременным снижением подвижности тяжелых металлов, находящийся в фосфоритах.

Результаты наших исследований и данные литературы показывают, что монокремниевая кислота может вытеснять фосфат-анион из фосфатов кальция и магния (глава 3.1.1.1.). В то же время известно, что высокие концентрации монокремниевой кислоты приводят к резкому снижению подвижности и активности тяжелых металлов (Matichenkov et al., 1999; Song et al., 2009). Таким образом, можно предположить, что обработка фосфоритов концентрированной монокремниевой кислотой может одновременно повысить содержание доступного для растений фосфора и снизить активность тяжелых металлов.

В качестве объекта исследований был использован фосфориты месторождения Nahotie, расположенного на юге республики Того. По оценочным данным, республика Того обладает запасами фосфоритов в 100 миллионов тонн, среднее содержание  $P_2O_5$  в них составляет около 36% (Van Kauwenbergh, 2010).

Таблица 12. Содержание тяжелых металлов в фосфоритах месторождения республики Того при обработке монокремниевой кислотой.

| Материал                   | H <sub>2</sub> O-<br>вытяжка |       | 0.1 n HCl |       |       |       | 2 n HNO <sub>3</sub> |       |       |       |       |
|----------------------------|------------------------------|-------|-----------|-------|-------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
|                            | Pb                           | Hg    | Co        | Cd    | Cr    | Pb    | Cd                   | Cr    | Cu    | Pb    | Ni    |
|                            | -----МГ/КГ-----              |       |           |       |       |       |                      |       |       |       |       |
| Необработанный фосфорит    | 0,015                        | 1,428 | 0,038     | 0,338 | 0,632 | 1,744 | 2,432                | 0,956 | 3,234 | 18,12 | 0,128 |
| Необработанный фосфорит+Si | 0                            | 0,564 | 0         | 0,017 | 0,078 | 0,041 | 2,210                | 0,690 | 3,120 | 17,67 | 0,111 |
| Первая промывка            | 0                            | 1,399 | 0,035     | 0,306 | 0,500 | 1,698 | 2,588                | 0,856 | 3,806 | 16,34 | 0,159 |
| Первая промывка+Si         | 0                            | 0,695 | 0         | 0,020 | 0,087 | 0,095 | 2,380                | 0,717 | 3,530 | 14,23 | 0,256 |
| Вторая промывка            | 0                            | 1,337 | 0,030     | 0,548 | 0,257 | 1,430 | 4,117                | 0,640 | 4,059 | 22,34 | 0,771 |
| Вторая промывка+Si         | 0                            | 0,632 | 0         | 0,024 | 0     | 0     | 3,429                | 0,420 | 3,404 | 20,23 | 0,455 |
| Фосфорит на продажу        | 0                            | 1,273 | 0,012     | 0,481 | 0,326 | 1,337 | 4,797                | 0,820 | 5,618 | 19,73 | 0,476 |
| Фосфорит на продажу+Si     | 0                            | 0,845 | 0         | 0,097 | 0,065 | 0,046 | 3,945                | 0,566 | 4,046 | 18,23 | 0,128 |
| Отвал                      | 0,099                        | 1,496 | 0,013     | 0,019 | 0,013 | 3,326 | 0                    | 0,094 | 0,124 | 20,58 | 0     |
| Отвал+Si                   | 0                            | 0,523 | 0         | 0,005 | 0     | 0,236 | 0                    | 0,023 | 0,056 | 13,24 | 0     |
| HCP <sub>05</sub>          | 0,004                        | 0,067 | 0,005     | 0,005 | 0,004 | 0,010 | 0,008                | 0,014 | 0,015 | 0,025 | 0,010 |

Данные фосфаты характеризуются высоким содержанием тяжелых металлов (Gnandi, et all, 2009). После добычи руда проходит несколько этапов обогащения: размол, 3 промывки, сушка и упаковка. Нами были отобраны образцы необогащённых фосфоритов и образцы на всех этапах обработки: после первой и второй промывки фосфоритов и образцы отходов обогащения фосфатов. В образцах определяли содержание свинца и ртути в водной вытяжке, кобальта, кадмия, хрома и свинца в 0,1 n HCl- вытяжке, а также кадмия, хрома, меди, свинца и никеля в 2 n HNO<sub>3</sub> - вытяжке. Полученные данные представлены в таблице 12.

Отобранные фосфориты обрабатывали концентрированным раствором монокремниевой кислоты, стабилизированной NaOH. Обработку проводили путем смешивания размолотого фосфорита с растворами монокремниевой кислоты разной концентрации и в различных пропорциях.

Полученные результаты показали, что обработка фосфатов монокремниевой кислотой привела к резкому снижению подвижности тяжелых металлов (табл. 12). В таблице 13 показано содержание фосфора в 2% лимоннокислой вытяжке в исходном фосфорите и обработанном монокремниевой кислотой. Для сравнения в данных исследованиях использовали стандартный суперфосфат.

Таблица 13. Содержание  $P_2O_5$  в фосфорных удобрениях (содержание в 2% лимоннокислой вытяжке).

| Материал                            | $P_2O_5$ , %<br>(2% лимоннокислая вытяжка) |
|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| Фосфорит                            | 4,8                                        |
| Модифицированный фосфорит 1 (МФМ-1) | 5,7                                        |
| Модифицированный фосфорит 2 (МФМ-2) | 5,3                                        |
| Модифицированный фосфорит 3 (МФМ-3) | 9,4                                        |
| Модифицированный фосфорит 4 (МФМ-4) | 7,3                                        |
| Суперфосфат                         | 12,5                                       |
| НСП <sub>05</sub>                   | 0,5                                        |

Полученные результаты показали, что растворимость фосфора при обработке фосфорита кремнием в зависимости от условий обработки может повышаться от 18 до 95%. Таким образом, модифицированный фосфат, предположительно, будет эффективнее воздействовать на выращиваемые растения.

В таблице 14 показаны результаты вегетационных испытаний модифицированного фосфорита и суперфосфата на культуре кормовых трав (*Paspalum notatum*). Эксперименты проводили на дерново-подзолистой песчаной почве в пластиковых сосудах объемом 1 литр. Фосфорные удобрения вносили в двух дозах – из расчета 0,1 и 0,2 г  $P_2O_5$  на сосуд. Травы высевали по 50 семян на горшок и выращивали в течение 3-х месяцев. Затем определяли среднюю массу 10 свежесрезанных стеблей растений. Стебли высушивали и в них определяли общее содержание фосфора.

Почву из вегетационных сосудов после проведения эксперимента высушивали и анализировали на содержание водорастворимого фосфора и фосфора по Кирсанову. Каждый

вариант имел четырехкратную повторность. Полученные данные были статистически обработаны для определения значимого интервала.

Результаты экспериментов показали повышенную эффективность обработанного кремнием фосфорита (масса зеленой части растений увеличилась на 7-12% для необработанного фосфорита и на 38-49 % для модифицированного фосфорита (МФМ-3)). При внесении суперфосфата масса зеленой части растений увеличилась на 44-56%. Таким образом, эффективность модифицированного фосфорита фактически достигла эффективности суперфосфата. Этот же вывод можно сделать на основании данных по содержанию фосфора в почве и растениях.

Таблица 14. Влияние фосфорных удобрений на массу кормовых трав, содержание в них фосфора и содержание фосфора в почве в водной вытяжке и вытяжке по Кирсанову.

| Удобрение и доза                                            | Средняя масса 10 Масса свежих растений, г/ % увеличения массы по сравнению с контролем | Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |                       |                     |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------|
|                                                             |                                                                                        | Растения, %                   | Водная вытяжка, мг/кг | По Кирсанову, мг/кг |
| Контроль                                                    | 0,56 / -                                                                               | 0,924                         | 6,41                  | 144,27              |
| Суперфосфат, 100 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар | 0,82 / <b>44</b>                                                                       | 0,973                         | 16,26                 | 217,55              |
| Суперфосфат, 200 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар | 0,89 / <b>56</b>                                                                       | 1,104                         | 33,89                 | 281,67              |
| Фосфорит, 100 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар    | 0,61 / <b>7</b>                                                                        | 0,934                         | 8,32                  | 164,34              |
| Фосфорит, 200 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар    | 0,64 / <b>12</b>                                                                       | 0,943                         | 11,54                 | 201,34              |
| МФМ-1, 100 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар       | 0,72 / <b>26</b>                                                                       | 0,948                         | 9,13                  | 178,32              |
| МФМ-1, 200 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар       | 0,78 / <b>36</b>                                                                       | 0,969                         | 21,76                 | 227,5               |
| МФМ-2, 100 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар       | 0,69 / <b>21</b>                                                                       | 0,955                         | 12,19                 | 190,30              |
| МФМ-2, 200 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар       | 0,75 / <b>31</b>                                                                       | 0,978                         | 24,76                 | 256,83              |
| МФМ-3, 100 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар       | 0,79 / <b>38</b>                                                                       | 0,965                         | 12,87                 | 176,32              |
| МФМ-3, 200 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар       | 0,85 / <b>49</b>                                                                       | 1,094                         | 27,34                 | 204,40              |
| МФМ-4, 100 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар       | 0,75 / <b>32</b>                                                                       | 0,969                         | 9,46                  | 188,80              |
| МФМ-4, 200 кг Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на гектар       | 0,83 / <b>46</b>                                                                       | 0,995                         | 19,43                 | 246,8               |
| НСР <sub>05</sub>                                           | 0,03                                                                                   | 0,025                         | 0,15                  | 15,00               |

### 3.2 Взаимодействие кремниевых и азотных соединений

Вопросам изучения взаимодействия активных форм кремния с соединениями азота уделяется намного меньше внимания по сравнению с соединениями фосфора. Известно, что растворимые формы кремния могут регулировать поступление нитратов в растения. Так, использование кремниевых удобрений на бедной нитратами почве приводит к увеличению в ней содержания  $\text{NO}_3$  (Литкевич, 1937). При внесении кремнезема увеличивается популяция аммонификаторов (Кинтаналья, 1987), что усиливает процесс нитрификации (Рочев и др., 1980).

Известно, что внесение азотных удобрений обычно снижает устойчивость сельскохозяйственных растений к внешним неблагоприятным условиям - болезням, насекомым-вредителям, экстремальным температурам и влажности (Алешин и др., 1978; Matsuyama, 1975). Предполагают, что это происходит в связи с ускоренным ростом растений, что не позволяет полностью сформировать систему защиты от биотических и абиотических стрессов (Good, Beatty, 2011). На примере таких растений, как сахарный тростник (Epstein, 1999; Korndorfer, Lepsch, 2001; Matichenkov, Calvert, 2002), рис (Алешин, Авакян, 1978), пшеница, ячмень (Климашевский, Чернышева, 1981), томаты, кукуруза (Wallace, 1989) было установлено, что при внесении нитратов происходит снижение поглощения кремния растениями. Применение фосфорных удобрений вместе с азотными также снижает содержание кремния в растениях (Wallace, 1989).

В связи с этим оптимизация кремниевого питания в условиях применения азотных удобрений важна для установления баланса между элементами, поскольку именно улучшение кремниевого питания повышает устойчивость растений к неблагоприятным условиям (Потатуева, 1968; Werner, Roth, 1983). Было показано, что негативное влияние на растения высокой концентрации нитратов в почве можно уменьшить путем внесения кремниевых удобрений (Mitsui, Takaton, 1963). Таким образом, целесообразно использовать азотные удобрения в сочетании с кремниевыми удобрениями.

Для изучения влияния активных форм кремния на эффективность азотных удобрений (нитрата аммония) были проведены мелкоделяночные опыты с белокочанной капустой (Слава 1305), цветной капустой (Яко) и томатами (Волгоградский скороспелый 323) в условиях закрытого грунта, площадь опытной делянки была  $2 \text{ м}^2$ , повторность четырехкратной.

#### Белокочанная капуста

Белокочанную капусту выращивали в двух вариантах без пикирования и с пикированием. Пикировку проводили через 13 дней после посева семян в тепличный грунт. Биомассу растений определяли через 30 дней после всходов семян. Кроме монокремниевой кислоты и диатомита Инзенского месторождения (в дозах 100 г и 200 г на м<sup>2</sup>), были использованы кремниевые удобрения (Si-актив), выпускаемые компанией Аккор (г. Орехово-Зуево, Московская обл.). Удобрения представляют собой активированный по отношению к кремнию минерал. Содержание водорастворимого кремния в них составило 430-630 мг/кг Si, что в 10 раз выше, чем в диатомите (45,4 мг/кг Si). В вегетационных экспериментах препараты Аккор применяли в дозе 10 г на квадратный метр, что соответствует 100 кг/га. Концентрация растворов монокремниевой кислоты соответствовала 100 и 200 мг/л Si. В качестве почвенной матрицы использовали тепличный вермикулитный грунт.

Таблица 15. Влияние аммиачной селитры и кремниевых удобрений при раздельном и совместном внесении на вес белокочанной капусты.

| Вариант опыта                    | Без пикировки                   |        |                                             |       | С пикировкой                    |       |                                                |       |
|----------------------------------|---------------------------------|--------|---------------------------------------------|-------|---------------------------------|-------|------------------------------------------------|-------|
|                                  | Вес корней<br>10-ти<br>растений |        | Вес наземной<br>биомассы 10-<br>ти растений |       | Вес корней<br>10-ти<br>растений |       | Вес<br>наземной<br>биомассы 10-<br>ти растений |       |
|                                  | г                               | %      | г                                           | %     | г                               | %     | г                                              | %     |
| Контроль без удобрений           | 1,9                             | 100    | 55,1                                        | 100   | 1,3                             | 100   | 31,3                                           | 100   |
|                                  |                                 |        |                                             |       |                                 |       |                                                |       |
| Нитрат аммония (НА)              | 2,8                             | 147,37 | 68,9                                        | 125,1 | 2,1                             | 161,5 | 31,8                                           | 101,6 |
| Диатомит 100 г/м <sup>2</sup>    | 2,1                             | 110,53 | 57,8                                        | 104,9 | 1,8                             | 138,5 | 32,5                                           | 103,8 |
| Диатомит 200 г/м <sup>2</sup>    | 2,3                             | 121,05 | 59,0                                        | 107,1 | 2,0                             | 153,8 | 33,2                                           | 106,1 |
| Моно-Si 100 мг/л Si              | 2,4                             | 126,32 | 59,1                                        | 107,3 | 1,9                             | 146,2 | 34,5                                           | 110,2 |
| Моно-Si 150 мг/л Si              | 2,4                             | 126,32 | 61,2                                        | 111,1 | 1,9                             | 146,2 | 35,0                                           | 111,8 |
| Si-актив.                        | 2,9                             | 152,00 | 66,0                                        | 119,8 | 2,0                             | 153,9 | 40,6                                           | 129,7 |
|                                  |                                 |        |                                             |       |                                 |       |                                                |       |
| НА+диатомит 100 г/м <sup>2</sup> | 3,0                             | 157,89 | 69,5                                        | 126,1 | 2,8                             | 215,4 | 41,2                                           | 131,6 |
| НА+диатомит 200 г/м <sup>2</sup> | 3,1                             | 163,16 | 71,2                                        | 129,2 | 3,2                             | 246,2 | 42,3                                           | 135,1 |
| НА+моно-Si 100 мг/л Si           | 3,9                             | 152,63 | 70,2                                        | 127,4 | 3,0                             | 230,8 | 52,1                                           | 166,5 |
| НА+моно-Si 150 мг/л Si           | 3,0                             | 157,89 | 72,5                                        | 131,6 | 3,2                             | 246,2 | 53,5                                           | 170,9 |
| НА+ Si-актив.                    | 3,6                             | 189,47 | 73,6                                        | 133,6 | 3,4                             | 261,5 | 61,2                                           | 195,5 |
| НСР <sub>05</sub>                | 0,2                             | -      | 1,0                                         |       | 0,2                             |       | 1,0                                            |       |

Кремниевые и азотное удобрения обеспечили увеличение биомассы корней и наземной биомассы капусты на 5 - 61 % (табл. 15). Одностороннее применение селитры обеспечило прибавку наземной биомассы на 25,1%, корней на 47,4%; внесение кремниевых удобрений

повышало биомассу рассады в интервале величин от 5 до 20%, а корней от 10 до 52%. Лучший результат по опыту был получен при внесении Si-актив. (рис. 26). Это, возможно, связано со способностью кремния повышать устойчивость растений к стрессам, в том числе к стрессу, обусловленному пикировкой растения. Наибольшая биомасса была получена при совместном внесении азотного удобрения и Si-актив: на 89% и 160% для корней и на 34% и 97% для зеленой массы, соответственно без пикировки и с пикировкой. Сравнительный анализ полученных значений биомассы рассады с пикировкой и без пикировки показал устойчивое позитивное воздействие кремниевых удобрений при всех режимах минерального питания, что позволяет рассматривать их как надежный антидепрессант.

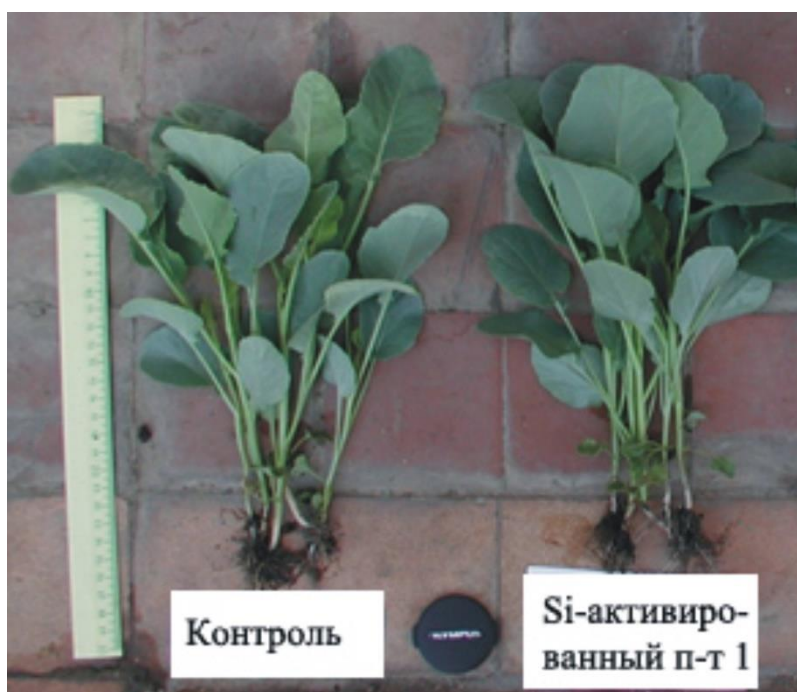


Рисунок 26. Влияние Si-активированных препаратов на рассаду капусты белокочанной.

### Цветная капуста

Выращивание цветной капусты проводили по сходной схеме и техническому регламенту. Пикировку рассады проводили на 14 день вегетации, длительность опыта 90 дней до полного созревания соцветий. Учитывали общую продуктивность наземной биомассы и товарный вес соцветий. Выращивание цветной капусты проводили по сходной схеме и техническому регламенту. Пикировку рассады проводили на 14 день вегетации, длительность опыта 90 дней до полного созревания соцветий. Учитывали общую продуктивность наземной биомассы и товарный вес соцветий. Данные представлены в таблице 16.

Как и в эксперименте с белокочанной капустой, совместное внесение азотных и кремниевых удобрений положительно влияло как на средний вес соцветия цветной капусты, так и на общую биомассу. В вариантах, куда вносили только азотные удобрения, продуктивность цветной капусты увеличилась на 65 и 194%, соответственно для вариантов без пикировки и с пикировкой. При использовании кремниевого удобрения максимальный прирост биомассы по сравнению с контролем составил 16,7% без пикирования и 137% с пикированием. Совместное применение азотных и кремниевых удобрений позволило увеличить продуктивность цветной капусты на 98 и 226%, соответственно для вариантов без пикировки и с пикировкой.

Таблица 16. Влияние аммиачной селитры и кремниевых удобрений при раздельном и совместном внесении на вес соцветий цветной капусты.

| Вариант опыта                    | Без пикировки   |       | С пикировкой    |       |
|----------------------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|                                  | Вес соцветия, г | %     | Вес соцветия, г | %     |
| Контроль без удобрений           | 36,5            | 100,0 | 25,6            | 100   |
| Нитрат аммония (НА)              | 58,6            | 160,5 | 75,3            | 294,1 |
| Диатомит 100 г/м <sup>2</sup>    | 40,2            | 110,1 | 42,3            | 165,2 |
| Диатомит 200 г/м <sup>2</sup>    | 42,6            | 116,7 | 45,8            | 178,9 |
| Моно-Si 100 мг/л Si              | 38              | 104,1 | 31              | 121,1 |
| Моно-Si 150 мг/л Si              | 38,9            | 106,6 | 32,1            | 125,4 |
| Si-актив.                        | 40,9            | 112,1 | 60,9            | 237,9 |
| НА+диатомит 100 г/м <sup>2</sup> | 62,3            | 170,7 | 78,4            | 306,3 |
| НА+диатомит 200 г/м <sup>2</sup> | 66,7            | 182,7 | 80,5            | 314,5 |
| НА+моно-Si 100 мг/л Si           | 68,3            | 187,1 | 72,4            | 282,8 |
| НА+моно-Si 150 мг/л Si           | 68,9            | 188,8 | 75,6            | 295,3 |
| НА+ Si-актив.                    | 72,4            | 198,4 | 83,5            | 326,2 |
| НСР <sub>05</sub>                | 3,5             |       | 4,5             |       |

## Томаты

Влияние кремниевых удобрений на продуктивность томатов изучали при тех же фазах и формах внесения агрохимикатов и выращивали в аналогичных агротехнических условиях, как и предыдущие культуры. Посев томатов в грунт проводили сухими семенами без предварительной обработки. Пикировка рассады была проведена на 20 день вегетации, активность ростовых процессов, энергию фотосинтеза и другие параметры измеряли на 45 день вегетации.

Томаты высевали в грунт без предварительного замачивания семян 15 мая и провели пикировку 5 июня части посадочного материала. Другую часть оставили на месте и 7 июня

провели исследования по определению активности фотосинтеза, а 8 июня определили биомассу наземной и подземной частей растений, которые не подвергались пикировке. В качестве кремниевых удобрений использовали (1) диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области в дозе 1 г/кг почвы, (2) раствор монокремниевой кислоты, вносили при еженедельном поливе. Концентрация раствора соответствовала 100 мг/л Si. Кроме того, применяли препарат №1 фирмы Аккор. В качестве азотного удобрения применяли нитрат аммония в дозе 100 кг/га или 0,1 г на 1 кг почвы.

Данные по влиянию исследуемых препаратов на физиологические параметры растений представлены в таблице 17. Нитрат аммония и кремниевые препараты положительно влияли на рост и развитие томатов. Наибольший эффект зафиксирован при совместном внесении азотного и кремниевых удобрений. Так, увеличение веса растений достигало 146%, а площади листовой пластины - 133% по сравнению с контролем. Также наблюдалось усиление фотосинтеза.

Таблица 17. Продуктивность и интенсивность фотосинтеза томатов под влиянием аммиачной селитры и кремниевых удобрений при раздельном и совместном внесении.

| Вариант опыта                     | Наземная биомасса 10 растений, г | Отношение массы листьев к массе растения | Площадь листовой пластины, дм <sup>2</sup> | Активность фотосинтеза, CO <sub>2</sub>          |                                           |
|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                   |                                  |                                          |                                            | Мкмоль* растение <sup>-1</sup> *см <sup>-1</sup> | Мкмоль* г <sup>-1</sup> *см <sup>-1</sup> |
| Контроль без удобрений            | 12,9                             | 0,78                                     | 0,45                                       | 1,00                                             | 0,98                                      |
|                                   |                                  |                                          |                                            |                                                  |                                           |
| Нитрат аммония (НА)               | 27,8                             | 0,65                                     | 0,54                                       | 1,69                                             | 0,84                                      |
| Диатомит 100 г/м <sup>2</sup>     | 17,8                             | 0,75                                     | 0,69                                       | 1,32                                             | 0,84                                      |
| Моно-Si 100 мг/л Si               | 18,2                             | 0,78                                     | 0,79                                       | 1,43                                             | 0,91                                      |
| Si-актив.                         | 26,1                             | 0,74                                     | 1,01                                       | 1,67                                             | 0,85                                      |
|                                   |                                  |                                          |                                            |                                                  |                                           |
| НА+ диатомит 100 г/м <sup>2</sup> | 28,7                             | 0,76                                     | 0,85                                       | 1,72                                             | 0,92                                      |
| НА+моно-Si 100 мг/л Si            | 29,5                             | 0,79                                     | 0,95                                       | 1,84                                             | 0,91                                      |
| НА+ Si-актив.                     | 31,8                             | 0,75                                     | 1,05                                       | 1,88                                             | 0,87                                      |
| HCP <sub>05</sub>                 | 2,5                              | 0,05                                     | 0,15                                       | 0,05                                             | 0,06                                      |

С наступлением фазы плодоношения томаты собирали по вариантам опыта в течение 40 дней с интервалом 5 дней и взвешивали. Динамика сбора томатов с участка 2 м<sup>2</sup> представлена на рисунке 27. В таблице 18 приведены данные об урожайности томатов, собранных в конце эксперимента. Часть томатов были не зрелыми, поэтому в таблице указаны как спелые, так и сумма плодов, включая зеленые.

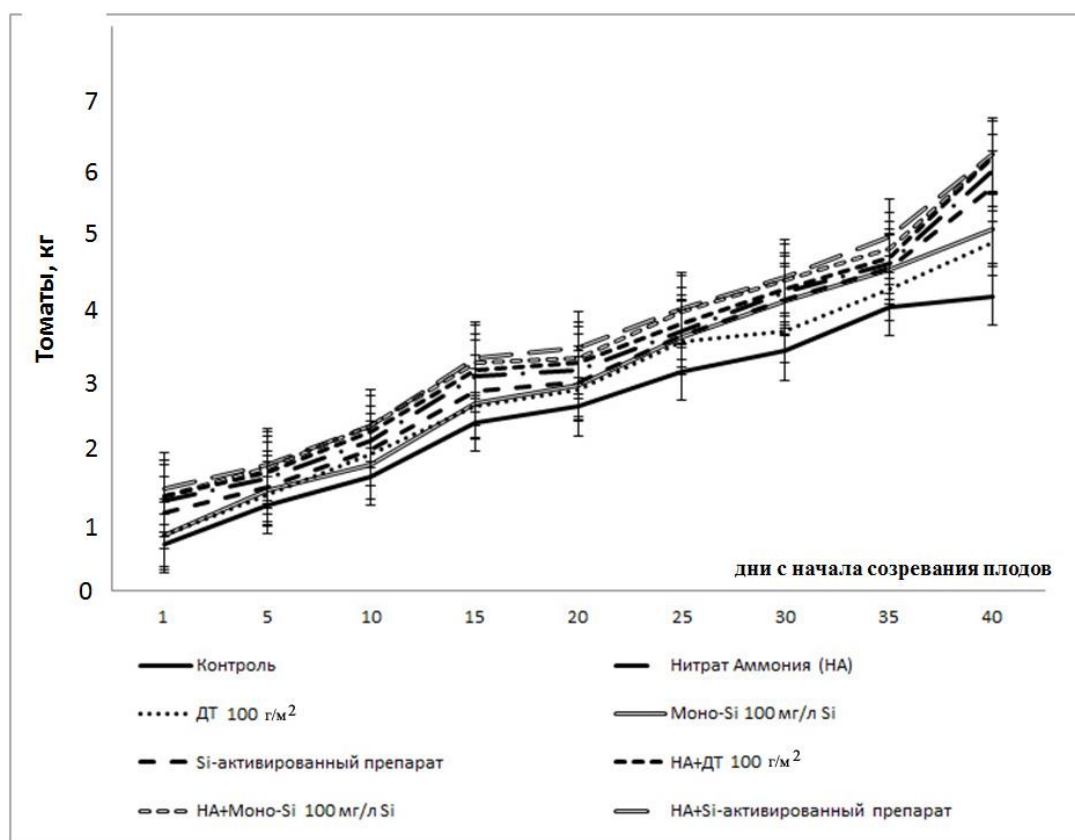


Рисунок 27. Динамика сбора томатов с участка 2 м<sup>2</sup>, г.

Улучшение азотного и кремниевого питания обеспечило увеличение урожайности томатов от 16 до 70% для созревших плодов и от 5 до 35% для всех, включая зеленые. Полученные результаты свидетельствуют, что внесение удобрений существенно ускорило созревание томатов, что согласуется с имеющимися в литературе данными (Snyder et al., 2006).

В созревших томатах определяли содержание нитратов с использованием ионометра “Horiba B-343, twinNO<sub>3</sub><sup>-</sup>” (табл. 18).

Таблица 18. Влияние аммиачной селитры и кремниевых удобрений при раздельном и совместном внесении на продуктивность томатов и содержание в спелых плодах нитратов.

| Вариант опыта          | Общий вес томатов |               | Вес спелых томатов |               | Содержание нитратов, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> мг/кг |
|------------------------|-------------------|---------------|--------------------|---------------|---------------------------------------------------------|
|                        | кг/м <sup>2</sup> | % от контроля | кг/м <sup>2</sup>  | % от контроля |                                                         |
| Контроль без удобрений | 4,48              | 100           | 3,45               | 100           | 25                                                      |

|                               |      |       |      |       |    |
|-------------------------------|------|-------|------|-------|----|
|                               |      |       |      |       |    |
| Нитрат аммония (НА)           | 5,45 | 143,6 | 4,96 | 121,5 | 75 |
| Диатомит 100 г/м <sup>2</sup> | 4,74 | 116,1 | 4,01 | 105,8 | 38 |
| Моно-Si 100 мг/л Si           | 5,25 | 124,1 | 4,28 | 117,0 | 40 |
| Si-актив. 1                   | 5,24 | 124,8 | 4,31 | 116,8 | 40 |
|                               |      |       |      |       |    |
| НА+ДТ 100 г/м <sup>2</sup>    | 5,68 | 152,6 | 5,27 | 126,8 | 56 |
| НА+моно-Si 100 мг/л Si        | 5,78 | 155,6 | 5,37 | 129,0 | 54 |
| НА+ Si-актив. 1               | 6,05 | 170,7 | 5,89 | 135,0 | 52 |
| НСР <sub>05</sub>             | 0,06 |       | 0,06 |       | 2  |

В томатах, выращенных без применения удобрений, содержание нитратов было небольшим (25 мг/кг NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Внесение кремниевых удобрений обусловило существенное повышение содержания нитратов в плодах, однако, это увеличение не превысило критических значений. Данный феномен уже указывался в литературе (Wallace, 1989; Wallace et al., 1976). Высказано предположение, что это происходит вследствие повышения количества азот-фиксирующих микроорганизмов в почве (Матыченков, 2008). Именно эти микроорганизмы могут обеспечить дополнительный источник доступного для растений азота. При внесении нитрата аммония содержание нитратов в томатах резко повышалось (до 75 мг/кг NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Однако при совместном использовании азотного и кремниевого удобрений содержание нитратов снизилось по сравнению с вариантом, где вносили только нитрат аммония.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности применения не только кремниевых удобрений, но и совместного использования кремниевых и азотных удобрений, что позволяет повышать урожайность томатов в результате ускорения роста и развития растений, усиления фотосинтетических процессов и вместе с тем улучшать качество продукции благодаря снижению избыточного содержания нитратов в плодах.

### 3.3 Комплексное влияние кремниевых удобрений вместе с другими удобрениями на растения

Полученные результаты показывают, что наибольший эффект при использовании кремниевых удобрений можно получить при их комплексном применении с другими минеральными удобрениями. Это согласуется с принципом минерального питания, которое основывается на возвращении в систему почва-растение питательных веществ, вынесенных с урожаем, а так же законом минимума, выдвинутым Ю.Либихом в 1840 году. Несомненно, что кремниевые удобрения и кремний-содержащие почвенные мелиоранты должны войти в современную систему применения минеральных удобрений. Однако основная часть исследований, посвященных кремниевым препаратам проводится без использования традиционных минеральных удобрений. Поэтому в заключительной части наших исследований были использованы комплексные удобрения, содержащие активные формы азота, фосфора и калия.

Можно предположить, что традиционные формы удобрений могут влиять на поведение активных форм кремния в сельскохозяйственных растений. Для изучения динамики содержания растворимых форм кремния при внесении комплексных удобрений в растениях был проведен вегетационный эксперимент в теплицах. В течении 4-х месяцев кукурузу выращивали в тепличном грунте с добавлением комплексных удобрений (NPK- 1:1:1 из расчета 100 кг на гектар), диатомитов (Ульяновский диатомитовый комбинат, в дозе 1000 кг на гектар), раствора монокремниевой кислоты (добавляли раз в месяц в концентрации 200 ppm Si и из расчета 1000 литров на гектар), а так же комбинации удобрений с источниками кремния. Ежемесячно отбирались образцы растительных тканей (листья и стебли), в которых определяли содержание растворимых форм моно и поликремниевых кислот, а так же общее содержание кремния. Биометрию растений так же проводили ежемесячно.

Полученные результаты представлены в таблице 19. Внесение удобрений существенно повышало биомассу кукурузы. Внесение только кремниевых удобрений было ниже эффекта комплексного азотного, фосфорно- калийного удобрения. Однако, как и в предыдущих исследованиях наибольший эффект (свыше 100% по сравнению с контролем) был получен при полном питании растений (Табл. 19).

Содержание монокремниевой кислоты в листьях кукурузы незначительно снизилось при внесении комплексного удобрения (Табл. 19). Внесение диатомита или раствора монокремниевой кислоты резко повысило содержание монокремниевой кислоты в листьях кукурузы с 84 мг/л Si в

контроле до 128 и 153 мг/л Si соответственно. Со временем эта концентрация увеличилась до 192 и 190 мг/л Si для диатомита и монокремниевой кислоты (Табл. 19). Совместное внесение активных форм кремния и традиционных питательных элементов незначительно снизило содержание монокремниевой кислоты в листьях.

Таблица 19. Динамика наземной биомассы кукурузы (в г.), содержания монокремниевой и поликремниевой кислот в протопласте листьев (мг/кг Si).

| Вариант опыта          | Срок вегетации, месяцы |     |     |       |     |     |       |     |     |       |     |     |
|------------------------|------------------------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|
|                        | 1                      |     |     | 2     |     |     | 3     |     |     | 4     |     |     |
|                        | I                      | II  | III | I     | II  | III | I     | II  | III | I     | II  | III |
| Контроль без удобрений | 28,4                   | 84  | 125 | 69,3  | 88  | 138 | 110,2 | 95  | 159 | 112,4 | 92  | 185 |
| НРК (аммофоска)        | 50,3                   | 74  | 108 | 97,3  | 77  | 123 | 145,2 | 79  | 139 | 158,7 | 83  | 167 |
| Диатомит               | 45,8                   | 128 | 250 | 88,4  | 167 | 315 | 138,7 | 189 | 345 | 145,6 | 192 | 467 |
| Моно-Si к-та           | 42,4                   | 153 | 190 | 83,2  | 178 | 256 | 122,4 | 182 | 318 | 125,6 | 190 | 404 |
| НРК + диатомит         | 60,7                   | 126 | 280 | 103,5 | 158 | 342 | 155,8 | 195 | 398 | 166,8 | 211 | 489 |
| НРК+моно-Si к-та       | 60,2                   | 158 | 218 | 100,2 | 174 | 278 | 148,9 | 197 | 402 | 159,3 | 209 | 456 |
| НСР <sub>05</sub>      | 4,5                    | 7   | 7   | 8,3   | 7   | 7   | 10,2  | 8   | 8   | 10,3  | 8   | 8   |

Примечание:

I – наземная биомасса кукурузы, г

II – содержание монокремниевой кислоты в протопласте листьев кукурузы, мг/кг Si

III – содержание поликремниевых кислот в протопласте листьев кукурузы, мг/кг Si

Для поликремниевых кислот наблюдалось более интенсивное накопление этой формы со временем для всех вариантов (Табл. 19). Использование только традиционных минеральных удобрений привело к более существенному уменьшению содержания поликремниевых кислот в протоплазме растений. Внесение диатомита или раствора монокремниевой кислоты резко повысило содержание поликремниевых кислот в протопласте листьях кукурузы с 125 мг/л Si в контроле до 250 и 190 мг/л Si соответственно. Со временем эта концентрация увеличилась до 467 и 404 мг/л Si для диатомита и монокремниевой кислоты (Табл. 19). Совместное внесение активных форм кремния и традиционных питательных элементов значительно снизило содержание поликремниевых кислот в листьях.

В опытах было показано, что внесение традиционных удобрений приводит к снижению как моно, так и поликремниевых кислот в протоплазме листьев кукурузы. Это можно объяснить, как эффектом разбавления в результате увеличения биомассы растений, так и активацией почвенных микроорганизмов, которые так же интенсивно поглощают растворимые формы кремния.

Характерно, что в растениях в первые 3 месяца наблюдается повышение концентрации монокремниевой кислоты, а на 4-м месяце никакого интенсивного повышения концентрации монокремниевой кислоты уже не происходит (Табл. 19). В то же время наибольшее повышение концентрации поликремниевых кислот наблюдается именно в последний месяц вегетации.

### 3.4. Влияние активных форм кремния на начальные стадии развития сельскохозяйственных растений

#### Влияние кремния на проращивание семян

В ряде исследований было показано, что на первых этапах роста растений кремниевые соединения оказывают значительное влияние на развитие корневой системы (Сластя, Ложникова, 2010; Epstein, 2009). Количество проросших семян в присутствии монокремниевой кислоты концентрации выше 50 мг/л Si увеличивалось на 10-20% (Youshida, 1965; Ma & Takahashi, 2002). Высказано предположение о существовании двух возможных механизмов воздействия кремния: механическое упрочнение корневого чехлика и увеличение устойчивости ДНК ядер клеток зоны деления корешка (Ma, 2007; Матыченков, 2008). Оба механизма обеспечивают усиление роста корней и могут действовать одновременно, что было зафиксировано в ряде опытов.

С целью изучения возможности прямого влияния активных форм кремния на ряд физиологических параметров растения в начальной стадии его развития были проведены эксперименты по проращиванию семян ячменя (сорт Московский-9), растения-кремнефила, в чашках Петри при нормальных условиях в присутствии монокремниевой кислоты (концентрации 0, 5, 10, 20, 50 мг/л Si) или диатомита (доза 2 г на чашку). В чашку помещали по 50 зерен, на 3 и 5 сутки подсчитывали количество проросших семян. Каждый вариант имел 4-х кратную повторность. Результаты представлены в таблице 20.

Монокремниевая кислота и диатомит положительно влияли на проращивание семян. Количество проросших семян на 5-е сутки достигло 92-94 % в присутствии кремния по сравнению с 63 % в контроле. Эффективность монокремниевой кислоты при увеличении ее концентрации от 5 до 50 мг/л повышалась незначительно.

Таблица 20. Влияние Si-содержащих соединений на проращивание ячменя (% проросших семян).

| Дни | Монокремниевая кислота, мг/л Si |      |      |      |      | Диатомит |
|-----|---------------------------------|------|------|------|------|----------|
|     | 0                               | 5    | 10   | 20   | 50   |          |
| 3   | 48±3                            | 62±3 | 71±4 | 73±4 | 79±4 | 76±4     |
| 5   | 63±3                            | 85±4 | 88±4 | 92±5 | 94±5 | 92±4     |

Следующим этапом работы было определение влияния кремний-содержащих соединений (монокремниевой кислоты и диатомита, а также их комбинации) на прорастание различных сельскохозяйственных культур: томатов, огурцов, риса, цветной капусты, арбузов, сладкого перца, сладкой кукурузы. Концентрация раствора монокремниевой кислоты была 50 мг/л Si, диатомит добавляли по 2 г на чашку Петри. Такая постановка эксперимента позволила выявить особенности влияния жидкой и твердой форм активного кремния, что важно как для понимания проходящих процессов, так и для разработки практических рекомендаций. Полученные результаты (табл. 21) показали, что как твердые, так и жидкие формы активного кремния существенно повысили процент проросших семян. Наибольший эффект был получен при совместном использовании жидкой и твердой форм кремния.

Таблица 21. Влияние активных соединений кремния на прорастание некоторых сельскохозяйственных культур.

| Растение          | Контроль                    | Монокремниевая кислота, 50 мг/л Si | Диатомит | Диатомит + монокремниевая кислота, 50 мг/л Si |
|-------------------|-----------------------------|------------------------------------|----------|-----------------------------------------------|
|                   | -----% проросших семян----- |                                    |          |                                               |
| Рис               | 90,3                        | 97,4                               | 97,5     | 97,8                                          |
| Цветная капуста   | 91,9                        | 92,4                               | 93,6     | 96,9                                          |
| Томаты            | 91,9                        | 92,4                               | 93,6     | 96,9                                          |
| Арбуз             | 88,1                        | 86,8                               | 90,5     | 94,6                                          |
| Сладкий перец     | 91,9                        | 96,3                               | 96,4     | 98,2                                          |
| Огурцы            | 90,4                        | 90,4                               | 92,1     | 93,9                                          |
| Сладкая кукуруза  | 92,4                        | 95,6                               | 97,2     | 98,3                                          |
| НСР <sub>05</sub> | 0,5                         | 0,5                                | 0,5      | 0,5                                           |

Кроме прорастания семян, была определена масса корешков и coleoptилей после 1 недели эксперимента. Все варианты показали, что в присутствии активных форм кремния масса корешков и coleoptилей существенно возрастала (рис. 28 а-в).

Наибольший эффект был получен для семян риса – растения, которое является общепризнанным кремнефилом (Ma, Takahashi, 2002). Наименьший эффект был получен для томатов. Положительное влияние соединений кремния на развитие корней было более

существенным по сравнению с колеоптилями. При сравнении воздействия жидкой и твердой форм активного кремния было установлено, что диатомиты несколько более эффективны, чем монокремниевая кислота. По-видимому, это связано с тем, что растворение диатомита происходит постепенно с нарастающей концентрацией, тогда как концентрация монокремниевой кислоты снижается по мере ее поглощения растениями. Совместное внесение жидкой и твердой форм активного кремния имело наибольший эффект (рис. 28 в).

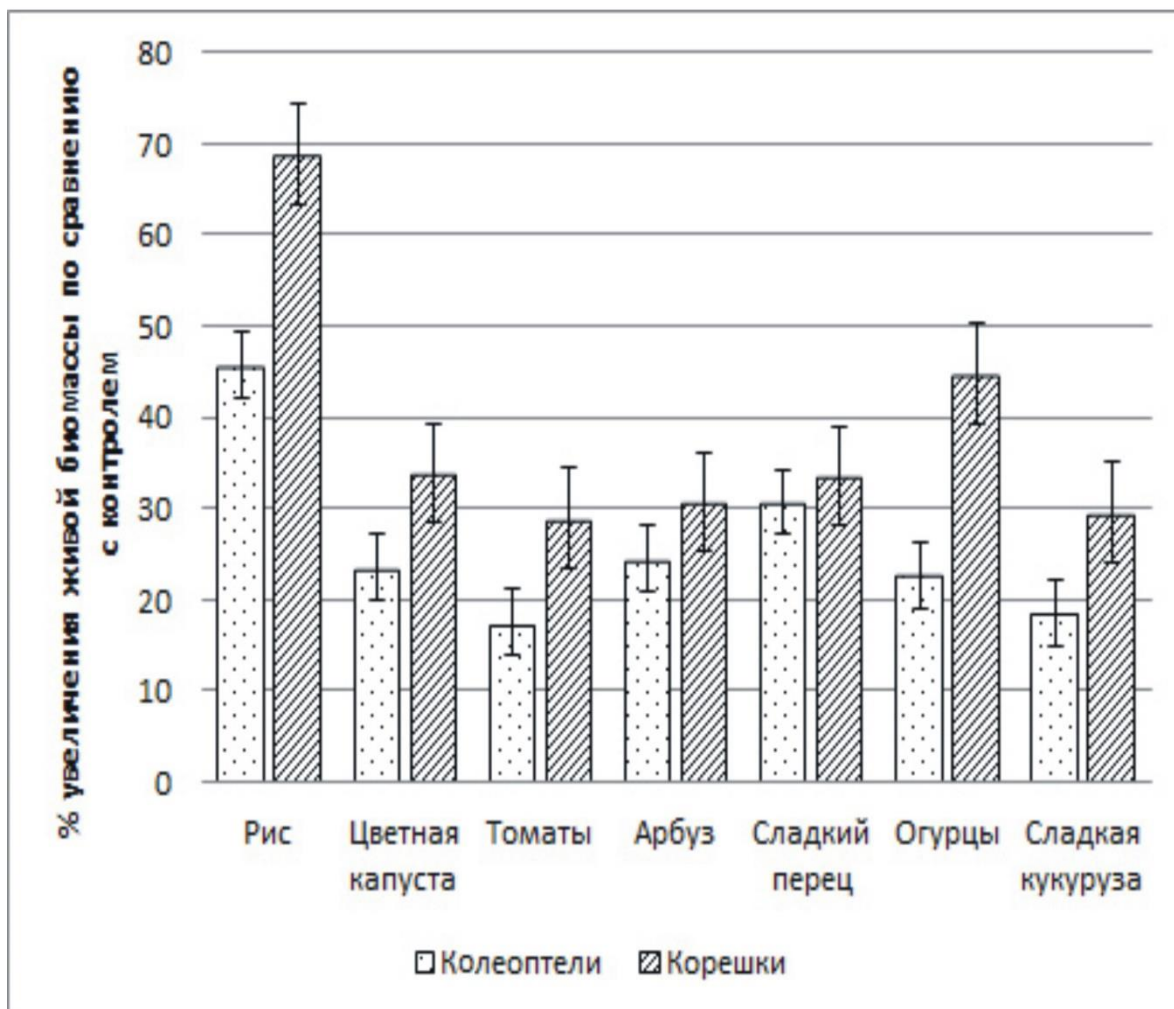


Рисунок 28 а. Влияние монокремниевой кислоты на биомассу колеоптилей и корешков.

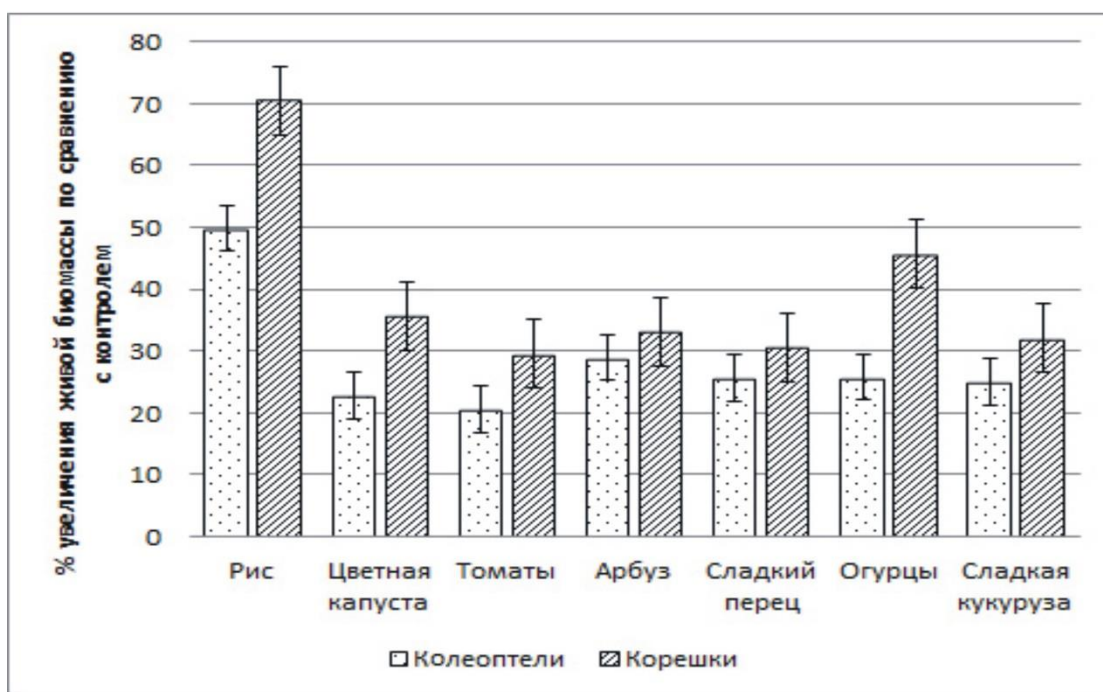


Рисунок 28 б. Влияние диатомита на биомассу coleoptiles и корешков.

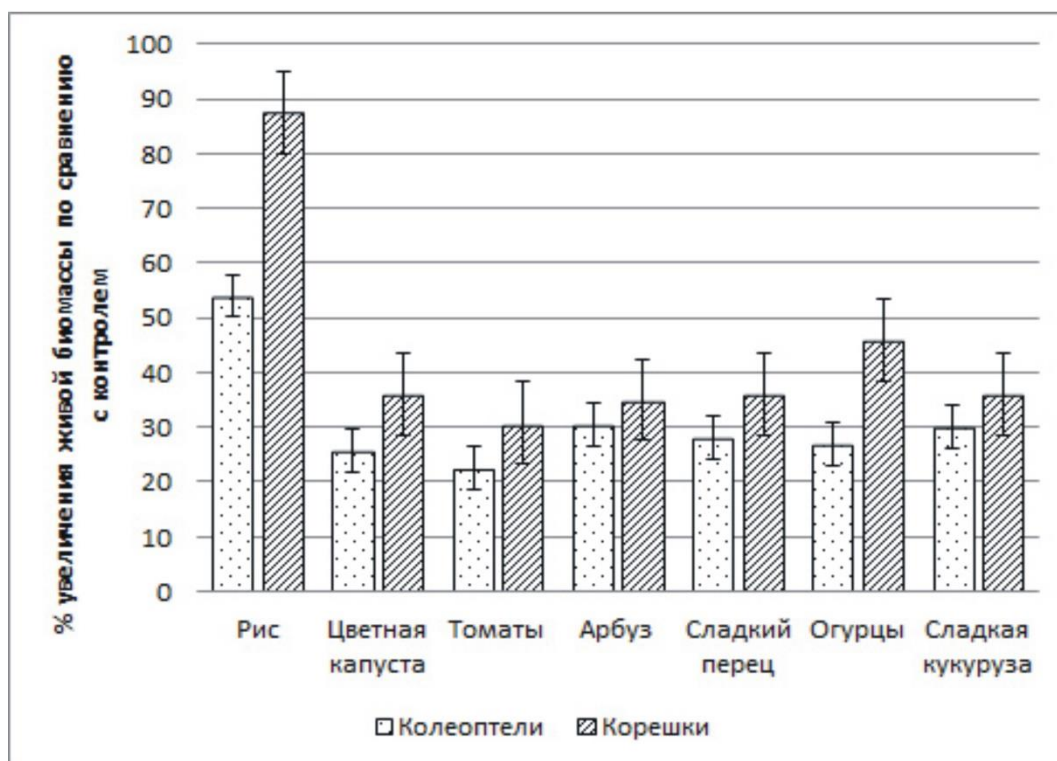


Рисунок 28 в. Влияние смеси диатомита и монокремниевой кислоты на биомассу coleoptiles и корешков

## Влияние кремния на прорастание семян в условиях солевого стресса

Поскольку, как показывают многочисленные экспериментальные данные, основной функцией кремния в онтогенезе растений является защита от абиотических и биотических стрессов, важно проводить исследования не только в оптимальных условиях, но и при симуляции того или иного стресса.

Для определения возможности повышения стрессоустойчивости растений при оптимизации кремниевого питания был проведен эксперимент в условиях солевого стресса. На примере тех же культур, что и в предыдущем эксперименте, изучали прорастание семян в присутствии 1% (по натрию) раствора хлорида натрия.

Наличие соли в растворе резко снижало всхожесть семян в контроле – на 30-70% (табл. 22). Присутствие активных форм кремния способствовало повышению устойчивости к токсическому действию соли всех изученных сортов культурных растений. В абсолютных значениях наибольший эффект был достигнут для семян риса -увеличение % проросших семян с 50, 3% в контроле до 82,4% для комбинированного варианта с монокремниевой кислотой и диатомитом.

Таблица 22. Влияние активных соединений кремния на прорастание некоторых сельскохозяйственных культур в условиях солевого стресса.

| Растение          | Контроль                    | Монокремниевая кислота,<br>50 Si мг/л | Диатомит | Диатомит +<br>Монокремниевая кислота,<br>50 Si мг/л |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------|
|                   | -----% проросших семян----- |                                       |          |                                                     |
| Рис               | 50,3                        | 67,4                                  | 76,2     | 82,4                                                |
| Цветная капуста   | 31,9                        | 52,2                                  | 65,2     | 66,2                                                |
| Томаты            | 71,9                        | 78,8                                  | 82,4     | 81,4                                                |
| Арбуз             | 55,3                        | 64,5                                  | 70,2     | 74,2                                                |
| Сладкий перец     | 44,6                        | 56,7                                  | 66,8     | 76,5                                                |
| Огурцы            | 32,4                        | 48,3                                  | 62,6     | 65,3                                                |
| Сладкая кукуруза  | 62,5                        | 75,7                                  | 78,8     | 79,3                                                |
| НСР <sub>05</sub> | 0,7                         | 0,6                                   | 0,6      | 0,6                                                 |

В то же время наибольший относительный эффект наблюдался для цветной капусты и огурцов - увеличение % проросших семян с 32,4% и 31,9% в контрольных вариантах до 66,2% и 65,3% для комбинированного варианта с монокремниевой кислотой и диатомитом, соответственно.

Через 1 неделю после начала проращивания семян в условиях солевого стресса была определена биомасса корешков и coleoptилей (рис. 29 а-в). Все варианты показали, что в присутствии активных форм кремния биомасса корешков и coleoptилей была существенно выше. При этом эффект был намного заметнее, чем в эксперименте без симуляции стресса (рис.28 а-в). Наибольший эффект от введения в систему кремния на формирование корней был установлен для риса, сладкого перца и сладкой кукурузы. Как и в варианте без солевого стресса, диатомит был несколько более эффективен, чем раствор монокремниевой кислоты, а комбинированное влияние жидкого и твердого кремниевых удобрений было наиболее существенным.

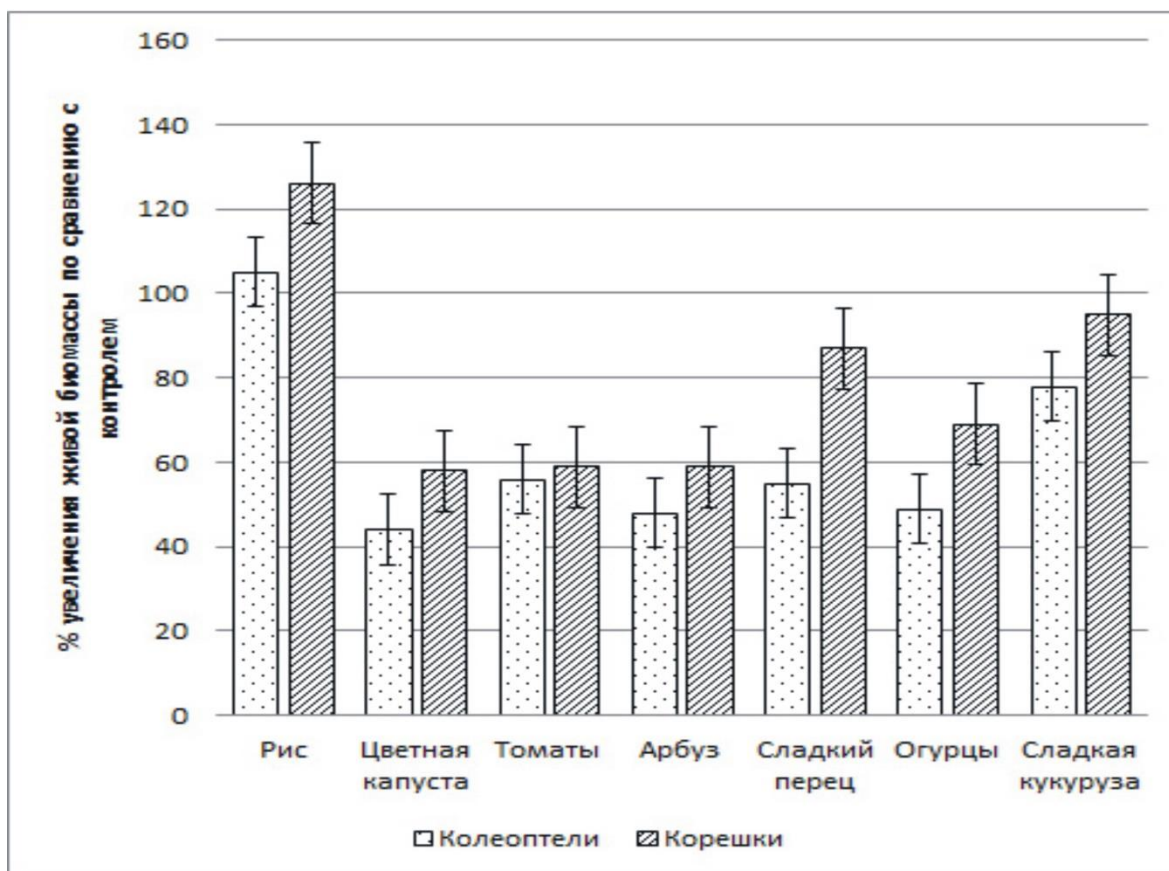


Рисунок 29 а. Влияние монокремниевой кислоты на массу coleoptилей и корешков в условиях солевого стресса.

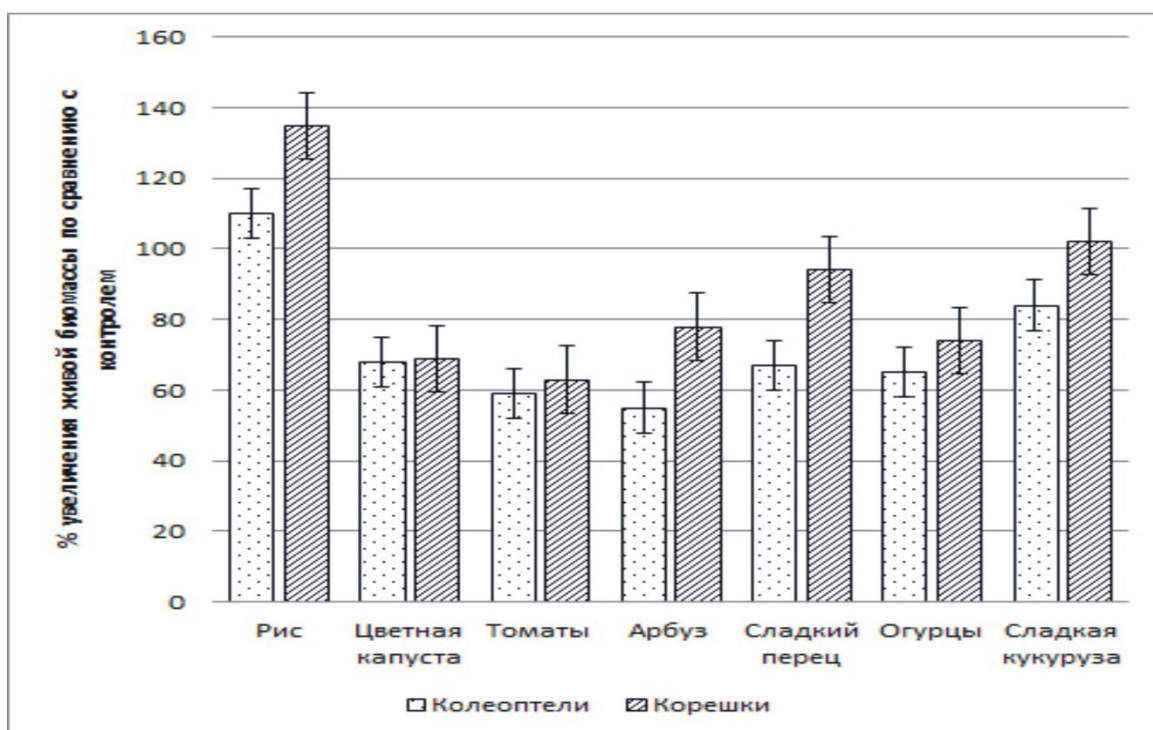


Рисунок 29 б. Влияние диатомита на массу coleoptiles и корешков в условиях солевого стресса.

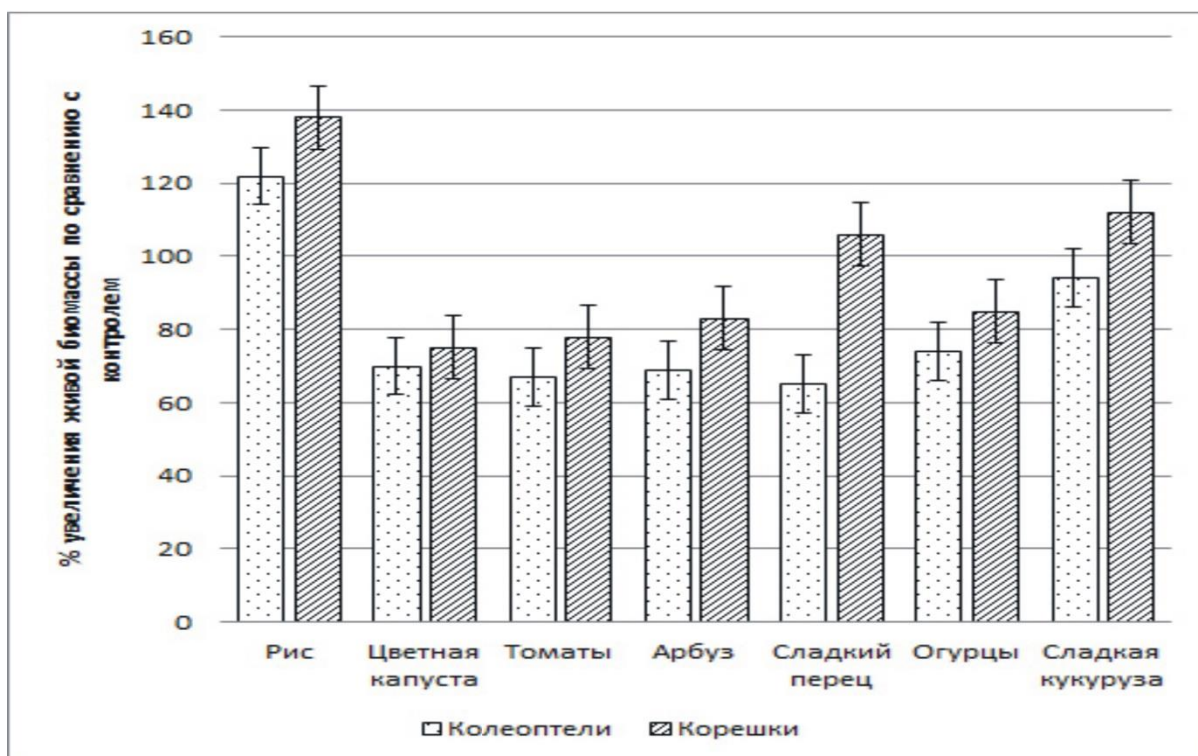


Рисунок 29 в. Совместное влияние диатомита и монокремниевой кислоты на массу coleoptiles и корешков в условиях солевого стресса.

### Влияние кремния на прорастание семян в присутствии питательных веществ

Одной из основных задач данной работы было изучение взаимодействия базовых макроэлементов питания растений с активными формами кремния, поэтому был поставлен эксперимент по изучению влияния Si-содержащих соединений на прорастание семян и образование корешков и coleoptiles в присутствии других питательных элементов. Для этого в раствор добавляли растворимые формы азота, калия и фосфора в концентрациях в соответствии с раствором Кнопа.

Присутствие азота, фосфора и калия в отсутствие кремния несущественно повысило процент проросших семян (табл. 23). В то же время при совместном использовании традиционных макроэлементов и активных форм кремния всхожесть семян была выше по сравнению с вариантами с добавлением только кремния. При этом совместное использование жидкого и твердого кремниевого удобрения оказывало наибольшее влияние.

Таблица 23. Влияние активных соединений кремния на прорастание некоторых сельскохозяйственных культур в присутствии питательных веществ.

| Растение          | Контроль без питательных веществ | Контроль с питательными веществами | Монокремниевая кислота, 50 Si мг/л | Диатомит | Диатомит + Монокремниевая кислота, 50 Si мг/л |
|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|-----------------------------------------------|
|                   | -----% проросших семян-----      |                                    |                                    |          |                                               |
| Рис               | 90,3                             | 92,1                               | 98,3                               | 98,5     | 98,9                                          |
| Цветная капуста   | 91,9                             | 92,3                               | 93,4                               | 96,6     | 98,9                                          |
| Томаты            | 91,9                             | 91,0                               | 95,4                               | 98,6     | 98,9                                          |
| Арбуз             | 88,1                             | 90,4                               | 92,4                               | 90,9     | 95,2                                          |
| Сладкий перец     | 91,9                             | 92,4                               | 94,9                               | 98,4     | 99,4                                          |
| Огурцы            | 90,4                             | 91,2                               | 93,5                               | 95,1     | 97,2                                          |
| Сладкая кукуруза  | 92,4                             | 93,3                               | 96,7                               | 98,1     | 98,8                                          |
| НСР <sub>05</sub> | 0,5                              | 0,5                                | 0,5                                | 0,5      | 0,5                                           |

Присутствие питательных элементов (азота, фосфора и калия) фактически не влияло на массу недельных coleoptiles и корешков (рис. 30 а-в). Добавление активных форм кремния способствовало улучшению развития корешков и coleoptiles. При сравнении этих данных с результатами экспериментов без добавления базовых питательных элементов было обнаружено, что добавление азота, фосфора и калия повышало эффективность активных форм кремния. Диатомит действовал лучше раствора монокремниевой кислоты, а совместное их воздействие было наиболее эффективным.

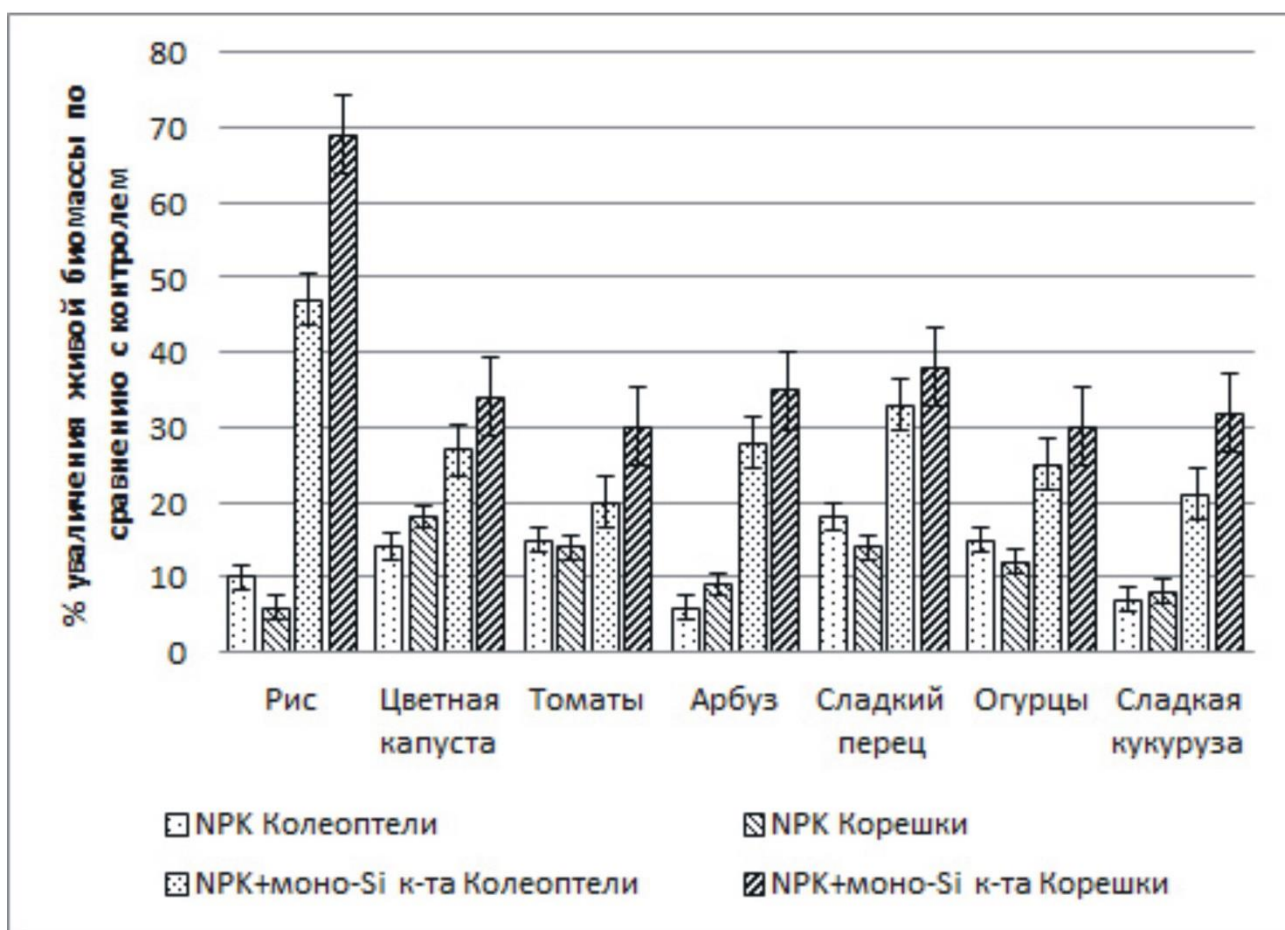


Рисунок 30 а. Влияние базовых питательных элементов и монокремниевой кислоты на массу coleoptiles и корешков.

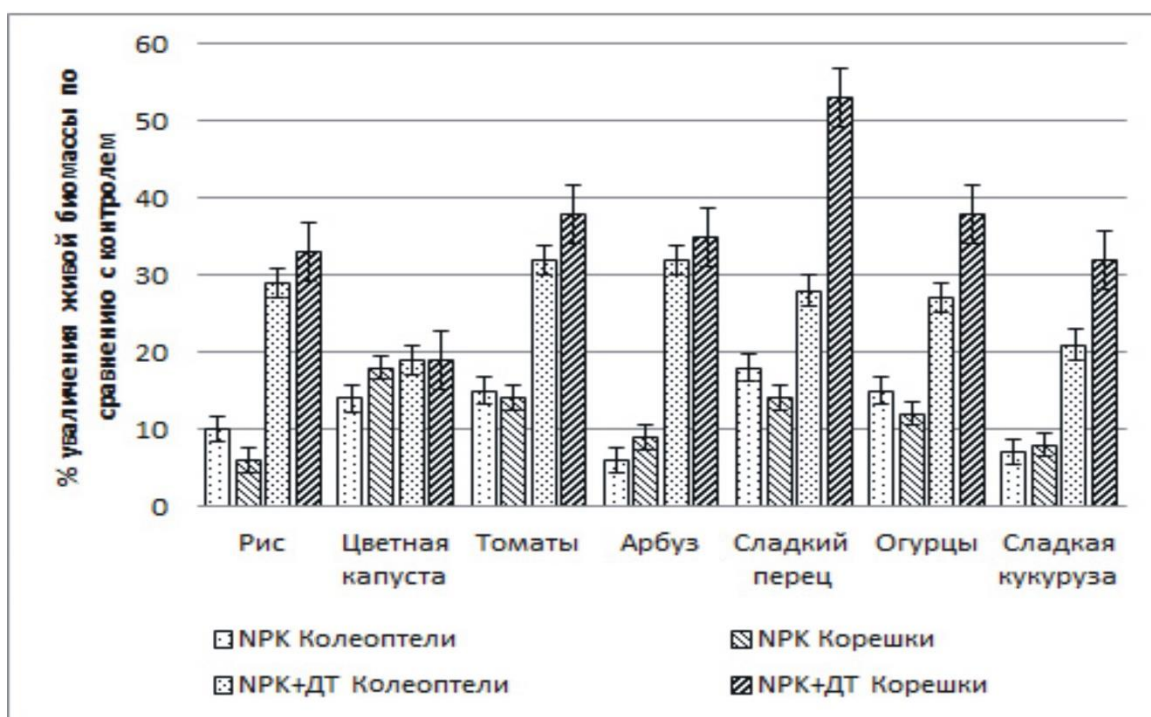


Рисунок 30 б. Влияние базовых питательных элементов и диатомита на массу coleoptiles и корешков.

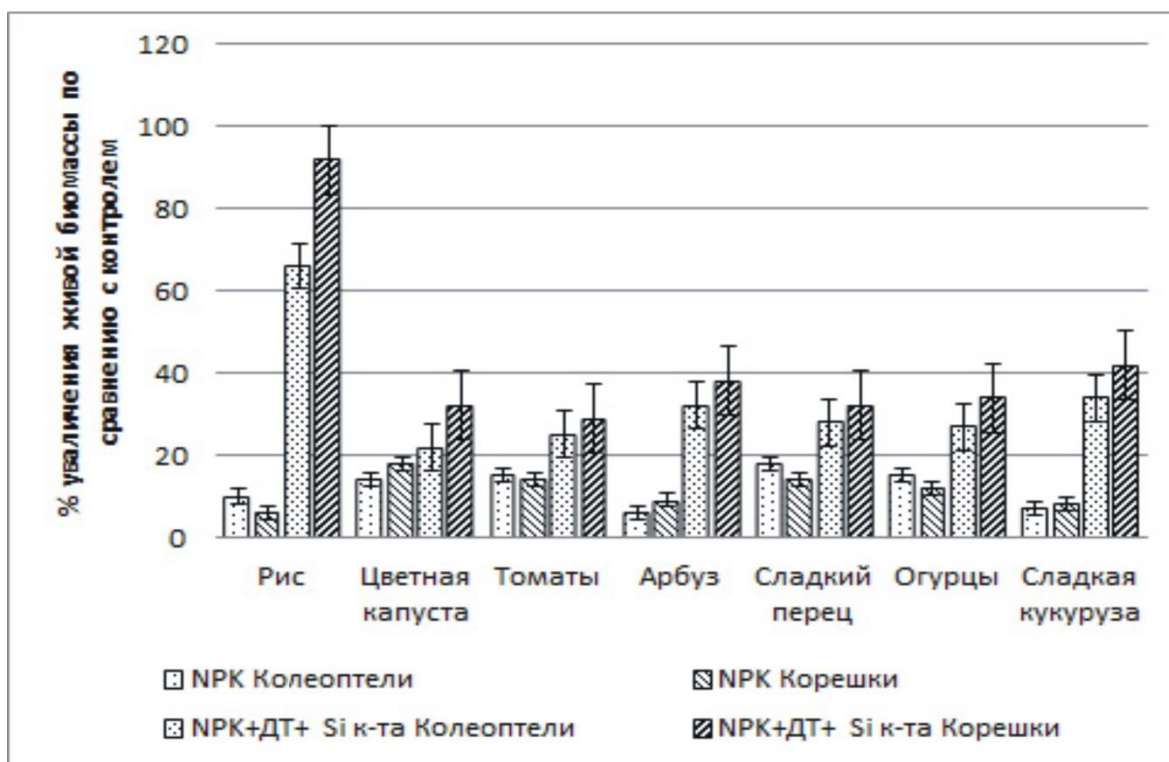


Рисунок 30 в. Влияние базовых питательных элементов, диатомита и монокремниевой кислоты на массу coleoptiles и корешков.

При введении в систему соли моделировали химический стресс. В контрольных вариантах произошла гибель ростков от 29% для томатов до 68% для огурцов. Присутствие азота, фосфора и калия приводило к существенному снижению процента проросших семян (табл. 24). То есть наблюдалось усиление токсического воздействия соли, что соответствует литературным данным (Munns, 2011). Введение в систему активных форм кремния резко повышало солеустойчивость проращиваемых семян. Наибольший эффект опять наблюдался при совместном использовании диатомита и раствора монокремниевой кислоты.

Таблица 24. Влияние активных соединений кремния на прорастание некоторых сельскохозяйственных культур в присутствии питательных веществ в условиях солевого стресса.

| Растение            | Контроль без<br>N, P, K     | Контроль с<br>N, P, K | Монокремни<br>евая<br>кислота, 50<br>мг/л Si | Диатомит | Диатомит +<br>монокремни<br>евая<br>кислота, 50<br>мг/л Si |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|----------|------------------------------------------------------------|
|                     | -----% проросших семян----- |                       |                                              |          |                                                            |
| Рис                 | 50,3                        | 40,4                  | 64,5                                         | 70,2     | 72,0                                                       |
| Цветная<br>капуста  | 31,9                        | 25,6                  | 50,2                                         | 58,7     | 61,2                                                       |
| Томаты              | 71,9                        | 55,4                  | 72,3                                         | 74,1     | 76,1                                                       |
| Арбуз               | 55,3                        | 40,1                  | 60,2                                         | 60,7     | 71,0                                                       |
| Сладкий перец       | 44,6                        | 40,2                  | 50,3                                         | 63,4     | 75,0                                                       |
| Огурцы              | 32,4                        | 30,8                  | 45,8                                         | 50,6     | 60,0                                                       |
| Сладкая<br>кукуруза | 62,5                        | 50,3                  | 68,7                                         | 70,1     | 74,5                                                       |
| НСР <sub>05</sub>   | 0,7                         | 0,4                   | 0,6                                          | 0,6      | 0,6                                                        |

При исследовании биопараметров coleoptилей и корешков при солевом стрессе наблюдалось снижение биомассы проростков, которое усиливалось при внесении базовых элементов питания (рис. 31 а). Внесение в эту систему активных форм кремния резко повышало биомассу coleoptилей и корешков изучаемых сельскохозяйственных культур (рис. 31 а-в). Таким образом, при различных системах питания активные формы кремния всегда повышали устойчивость семян риса, цветной капусты, томатов, арбуза, сладкого перца, огурцов и сладкой

кукурузы к воздействию соли. Это наглядно видно на фотографии сделанной для семян сладкой кукурузы (рис. 32).

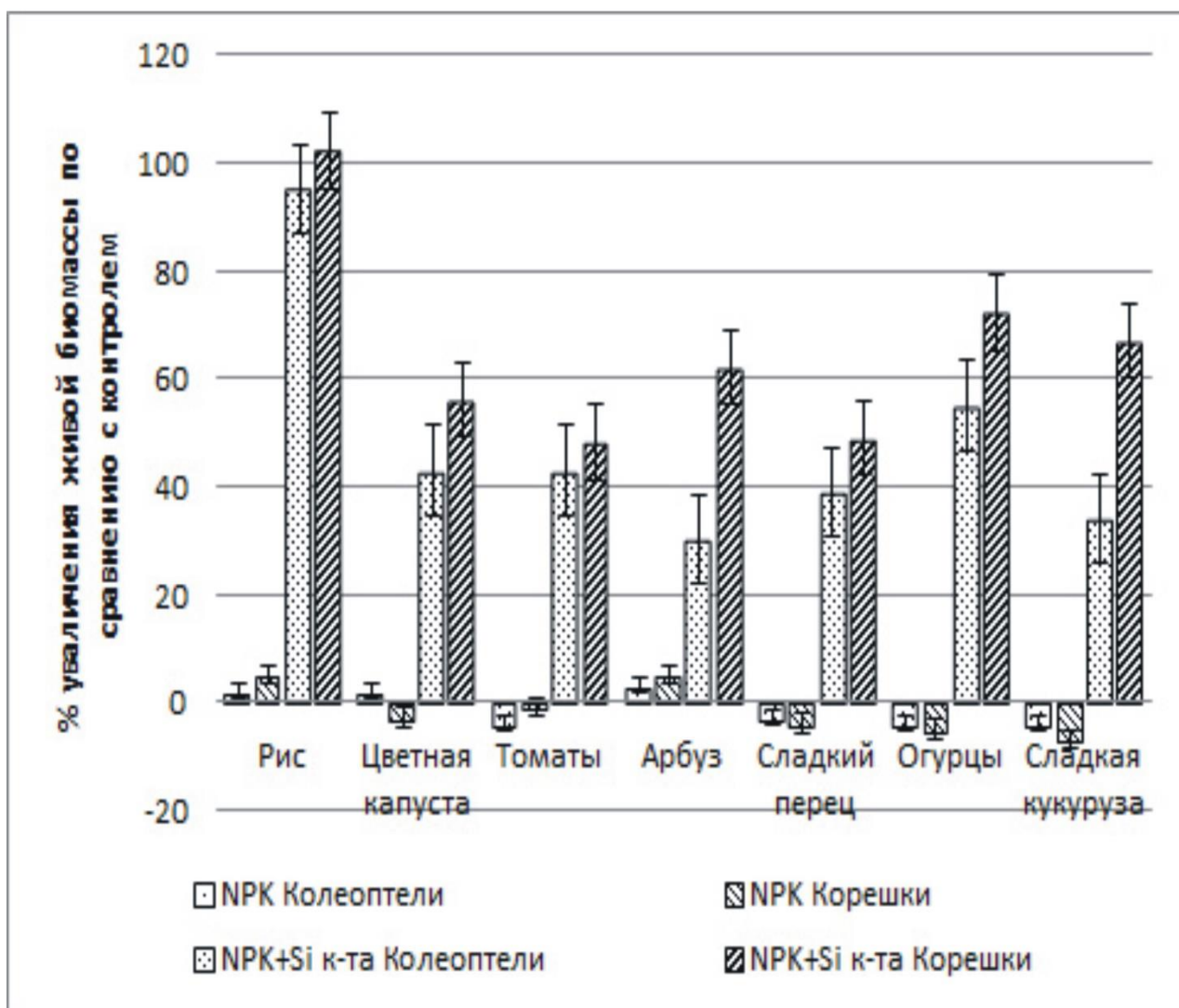


Рисунок 31 а. Влияние базовых питательных элементов и монокремниевой кислоты на массу coleoptiles и корешков в условиях солевого стресса.

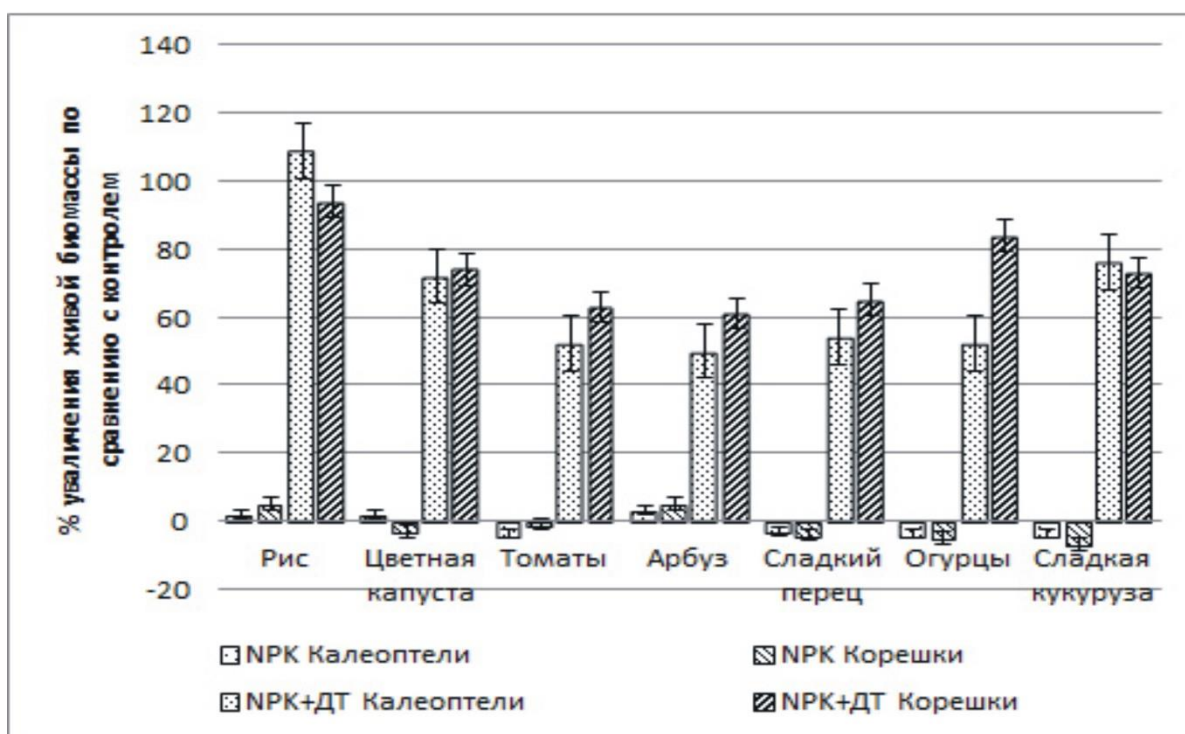


Рисунок 31 б. Влияние базовых питательных элементов и диатомита на массу колеоптилей и корешков в условиях солевого стресса.

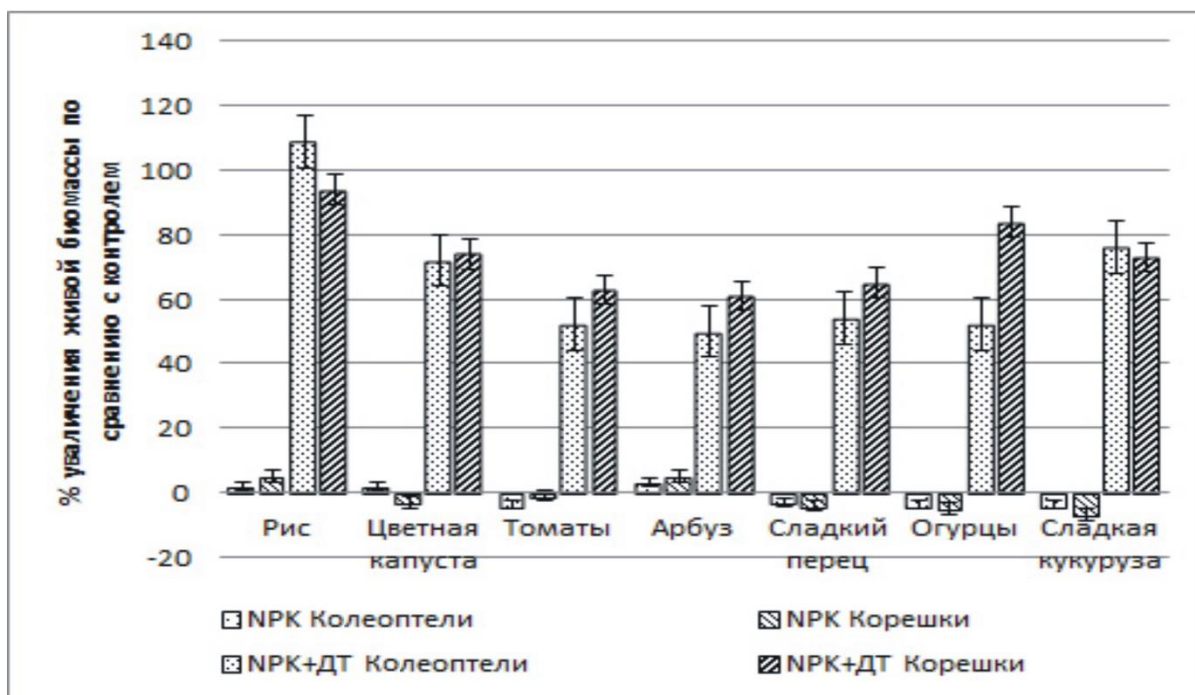


Рисунок 31 в. Влияние базовых питательных элементов, диатомита и монокремниевой кислоты на массу колеоптилей и корешков в условиях солевого стресса.



Рисунок 32. Влияние солевого стресса и различных систем питания на развитие проростков сладкой кукурузы.

### **Влияние кремния на устойчивость молекул ДНК ячменя**

Ухудшение экологической обстановки, выраженное в повышении концентрации тяжелых металлов и органических загрязняющих веществ в почве, деградация почвенного плодородия, глобальные изменения климата ведут к снижению устойчивости сельскохозяйственных растений к неблагоприятным условиям роста на генетическом уровне. В свою очередь, это негативно отражается на устойчивости сельскохозяйственных растений к неблагоприятным условиям и вызывает снижение как качества, так и количества урожая. В ряде исследований было показано, что оптимизация кремниевого питания повышает стабильность молекул ДНК и РНК (Алешин и др., 1990; Воронков и др., 1978). Было высказано предположение, что атом кремния как аналог фосфора может встраиваться в нуклеиновые кислоты и таким образом повышать их устойчивость к неблагоприятным условиям (Воронков и др., 1978). В последнее время было экспериментально показано наличие у кремния способности влиять на устойчивость растений к любым абиогенным и биогенным стрессам на уровне генетического аппарата растений (Belanger, 2008; Gong et al., 2008; Ma, 2004). Однако прямых доказательств повышения устойчивости растений на уровне ДНК или РНК до сих пор не было получено. Проведенные нами исследования с семенами ячменя,

полученными от растений, выращенных при различных уровнях кремниевого питания, позволили изучить влияние кремния на биохимические и цитологические параметры.

Данные по урожайности ячменя и биомассе соломы в проведенном эксперименте и содержанию различных форм кремния в почве представлены в таблице 25. Содержание в почве кислоторастворимого Si постепенно увеличивалось при повышении дозы кремниевого удобрения. В то же время максимальная концентрация монокремниевой кислоты была определена для доз 100 и 700 SiO<sub>2</sub> кг/га. Нелинейная зависимость содержания в почве монокремниевой кислоты от вносимой дозы объясняется процессом образования полимеров кремниевой кислоты, что обуславливает снижение содержания монокремниевой кислоты (Matichenkov, Bocharnikova, 2001).

Таблица 25. Влияние SiO<sub>2</sub> на продуктивность ячменя и содержание кислоторастворимого и водорастворимого кремния в почве (n=4).

| Дозы<br>внесен<br>ия<br>SiO <sub>2</sub> ,<br>кг/га | Урожайность ячменя    |                        | Кислоторастворимый Si     | Монокремниевая кислота | Поликремниевая кислота | Активный Si |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|-------------|
|                                                     | Вес зерен на сосуд, г | Вес соломы на сосуд, г | -----Si, мг/кг почвы----- |                        |                        |             |
| 0                                                   | 38±2                  | 41±2                   | 312±9                     | 22,4±0,2               | 24,8±0,2               | 536         |
| 50                                                  | 41±2                  | 44±2                   | 336±10                    | 27,9±0,7               | 25,3±0,3               | 615         |
| 100                                                 | 45±3                  | 48±3                   | 350±9                     | 28,3±0,4               | 28,9±0,2               | 633         |
| 300                                                 | 49±2                  | 48±2                   | 370±10                    | 32,5±0,4               | 29,5±0,4               | 695         |
| 500                                                 | 52±2                  | 53±3                   | 430±11                    | 37,2±0,4               | 27,5±0,5               | 802         |
| 700                                                 | 58±1                  | 56±2                   | 450±12                    | 42,9±0,3               | 29,3±0,4               | 879         |
| 1000                                                | 43±2                  | 50±2                   | 480±12                    | 31,5±0,2               | 28,2±0,5               | 795         |

Результаты вегетационных исследований показали, что устойчивое увеличение биомассы ячменя происходило при дозах аморфного кремнезема от 100 до 700 кг/га. При более высоких дозах заметного увеличения биомассы не наблюдалось. Корреляционный анализ показал, что величина продуктивности ячменя наиболее тесно коррелирует с содержанием монокремниевой кислоты в почве (R= 0,88 при p=0,01). При использовании такого параметра как «активный

кремний», вычисляемый по формуле – **Активный Si = 10 x Актуальная форма Si + Потенциальная форма Si** (Матыченков, 2007),

коэффициент корреляции составил  $R=0,80$ , что также свидетельствует о тесной зависимости биопараметров растения от данного показателя. Напротив, для величин кислоторастворимого кремния и поликремниевой кислоты в почве коэффициенты корреляции весом растений были невысокими и составили  $R=0,46$  и  $R=0,21$ , соответственно. Таким образом, только монокремниевая кислота напрямую влияла на вес соломы ячменя.

Полученные в вегетационном эксперименте зерна ячменя исследовали на энергетику прорастания. Как показали результаты (Табл. 26), семена полученные при оптимальном кремниевом питании растений обладали лучшей всхожестью и энергией роста. При увеличении дозы кремниевого удобрения до 700 кг/га наблюдалась тенденция к увеличению длины корешков и coleoptилей. Доза 1000 кг/га была несколько менее эффективна. Однако ингибирующего воздействия высоких доз кремния на растения отмечено не было.

Таблица 26. Динамика прорастания семян ячменя (n=100).

| SiO <sub>2</sub> ,<br>кг/га | Длина корешков, см |            |              | Длина coleoptилей, см |            |              | Прорастание семян, % |            |              |
|-----------------------------|--------------------|------------|--------------|-----------------------|------------|--------------|----------------------|------------|--------------|
|                             | 48<br>часов        | 72<br>часа | 110<br>часов | 48<br>часов           | 72<br>часа | 110<br>часов | 48<br>часов          | 72<br>часа | 110<br>часов |
| 0                           | 15,3               | 24,3       | 32,8         | 6,9                   | 21,4       | 50,4         | 16,5                 | 38,8       | 57,4         |
| 30                          | 18,2               | 25,2       | 33,4         | 6,9                   | 22,7       | 51,9         | 21,3                 | 43,2       | 65,0         |
| 50                          | 19,9               | 27,3       | 35,3         | 7,2                   | 24,0       | 53,7         | 22,0                 | 45,2       | 68,0         |
| 100                         | 20,3               | 27,9       | 36,9         | 7,8                   | 26,8       | 54,3         | 24,6                 | 53,2       | 90,3         |
| 300                         | 21,4               | 29,2       | 37,5         | 8,1                   | 25,6       | 55,3         | 28,6                 | 59,2       | 94,3         |
| 500                         | 21,8               | 28,8       | 36,5         | 8,9                   | 28,4       | 56,2         | 29,6                 | 59,2       | 73,2         |
| 700                         | 22,5               | 29,8       | 41,5         | 9,5                   | 28,8       | 58,6         | 35,1                 | 64,2       | 90,6         |
| 1000                        | 20,6               | 29,7       | 39,9         | 7,5                   | 26,7       | 55,5         | 37,5                 | 68,0       | 88,0         |
| HCP <sub>05</sub>           | 1,5                | 1,5        | 1,5          | 0,4                   | 0,4        | 0,4          | 1,5                  | 1,5        | 1,5          |

Цитофотометрический анализ позволяет изучить изменение содержания ДНК в интерфазных ядрах клеток зоны деления корешка. Средние значения содержания ДНК и анализ получаемых гистограмм дают информацию о степени жизнеспособности растений.

При внесении аморфного кремнезема было выявлено уменьшение  $G_1$  периода и увеличение средних значений концентрации ДНК (Табл. 27). При дозе 30 кг/га аморфного кремнезема среднее содержание ДНК составило  $81,3 \pm 0,5$  по сравнению с  $72,3 \pm 0,4$  в контроле. При дозе 50 кг/га среднее содержание ДНК было  $94,5 \pm 0,6$  и при дозе 700 кг/га  $110,0 \pm 0,5$ . При других дозах наблюдалось некоторое увеличение пресинтетического периода и уменьшение содержания ДНК до величин  $111,2 \pm 0,8$ ;  $119,0 \pm 0,6$ ;  $120,3 \pm 0,7$  и  $124,1 \pm 0,3$  при дозах 100, 300, 500 и 700 кг/га аморфного кремнезема, соответственно, по сравнению с  $102,1 \pm 0,5$  в контроле. Наибольшее уменьшение содержания ДНК наблюдалось при дозе 700 кг/га  $SiO_2$ .

Таблица 27. Статистические данные цитофотометрического анализа жизнеспособности растений ячменя ( $n=400$ ).

| Период роста<br>корня        | Количество клеток, % от общего количества клеток |                        |                      |                      |                      |                      |                          |
|------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
|                              | 0 кг/га<br>$SiO_2$                               | 50<br>кг/га<br>$SiO_2$ | 100 кг/га<br>$SiO_2$ | 300 кг/га<br>$SiO_2$ | 500 кг/га<br>$SiO_2$ | 700 кг/га<br>$SiO_2$ | 1000<br>кг/га<br>$SiO_2$ |
| $G_1$ -<br>пресинтетический  | 13                                               | 15                     | 18                   | 20                   | 22                   | 24                   | 18                       |
| S- синтетический             | 58                                               | 53,8                   | 55                   | 54                   | 56                   | 55                   | 58                       |
| $G_2$ -<br>постсинтетический | 29                                               | 27                     | 27                   | 26                   | 22                   | 21                   | 24                       |

На основе данных цитофотометрического анализа (Табл. 27) и данных по содержанию различных форм кремния в почве (Табл. 25) были вычислены коэффициенты корреляции (Табл. 28). Расчеты позволили установить, что наиболее четкая обратная зависимость прослеживается между содержанием активного кремния в почве и величиной  $G_1$  периода, коэффициент корреляции составил  $R = -0,93$ . Коэффициент корреляции между содержанием монокремниевой кислоты и величиной  $G_1$  периода также характеризовался высоким отрицательным значением ( $R = -0,88$ ).

Другие изученные зависимости были слабо выраженными. Полученные данные свидетельствуют о том, что при дозах  $\text{SiO}_2$  50, 500 и 700 кг/га, которые, как было установлено, обеспечивали более высокие по сравнению с другими дозами концентрации монокремниевой кислоты в почве и, следовательно, лучшее кремниевое питание ячменя, происходит укрепление молекул ДНК. Таким образом, внесение активного кремния повышает жизнеспособность растений на уровне генома и усиливает природную устойчивость будущих растений к любому виду стресса.

Таблица 28. Коэффициенты корреляции между содержанием кремния в различных вытяжках из почв и количеством клеток в разные периоды роста корешка ячменя ( $p < 0.001$ ).

| Период роста<br>корня                     | Кислотораств<br>оримый Si | Монокремн<br>иевая<br>кислота | Поли<br>кремниевая<br>кислота | Активный Si |
|-------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|
| G <sub>1</sub> -<br>пресинтетичес<br>кий  | -0,68                     | -0,88                         | -0,21                         | -0,93       |
| S-<br>синтетический                       | 0,16                      | -0,12                         | 0,46                          | 0,01        |
| G <sub>2</sub> -<br>постсинтетиче<br>ский | 0,16                      | 0,59                          | -0,25                         | 0,41        |

### 3.5 Влияние кремния на солеустойчивость ячменя и ятрофы.

Механизмы действия кремниевых соединений, обеспечивающие дополнительную устойчивость растений к солевой токсикации, изучены крайне слабо. Wang and Hang (2007) предполагают, что Si влияет на перераспределение ионов Na по телу растения, чем способствует повышению их устойчивости к солевой токсикации. Предполагают, что кремний снижает скорость поступления натрия в корни и затем в стебли злаковых растений. Liang и др. (2005) показали, что внесение активных форм кремния снижает токсичное воздействие соли на ячмень, выращенный в водном растворе. Было также показано, что при оптимизации кремниевого питания на фоне солевой токсикации происходит увеличение фотосинтетической активности, меняется ультраструктура клеточных органелл листьев (Liang, 1999) и снижаются электролитические свойства протопласта клеток листьев (Liang et al., 2005). В дальнейших исследованиях этого автора было установлено, что кремний улучшает соотношение K:Na в соке

растений сорго, что также способствует повышению устойчивости к солевой токсикации (Liang et al., 2005).

Хорошо известно, что селективное поглощение минеральных ионов связано с активностью гидрокарбонат аденозинтрифосфатазы (НС-АТФ-азы) (Marschner, 1995). Предполагают, что кремний может влиять на НС-АТФ-азную активность мембраны, что приводит к стимуляции поглощения калия и в конечном итоге повышает солеустойчивость растения. Было показано, что оптимизация кремниевого питания растений, находящихся под действием солевого стресса, приводит к изменению уровня перекисного окисления липидов и активности СОД в листьях, активности НС-АТФ-азы в корнях и снижению аккумуляции натрия, калия и кальция в стеблях и корнях (Liang, 1999; Liang et al., 2005).

Еще один возможный механизм снижения негативного воздействия соли на ячмень связан с изменением свойств клеточных мембран при дополнительном кремниевом питании (He et al., 2010). Было установлено, что при обработке кремнием растений, находящихся под действием соли, увеличивается активность пероксид-дисмутазы в листьях и НС-АТФ-азы в корнях, а также в листьях значительно снижается концентрация МДА. Было высказано предположение, что в условиях солевого стресса кремний препятствует транспорту натрия из корней в стебли, интересно, что при этом концентрация калия в корнях и стеблях увеличивалась (Liang, 1999).

При изучении влияния активных форм кремния на солеустойчивость растений обычно не уделяют внимания поведению соединений кремния в самих растениях при действии избытка солей. В то время как такие данные важны для понимания процессов, обуславливающих устойчивость растений к высоким концентрациям соли. В задачу наших исследований входило изучение влияния монокремниевой кислоты на транспорт натрия в апопласте и аккумуляцию Si и Na в симпласте различных тканей растений ячменя. Описание условий проведения эксперимента приведено в «Объектах и методах».

В таблице 29 показано общее содержание кремния и натрия в корнях, стеблях и листьях до и после пребывания растений в растворах. Общее содержание натрия в корнях, которые находились в дистиллированной воде в течение 4 суток, незначительно снизилось. В растениях, находившихся в растворе монокремниевой кислоты, было отмечено небольшое увеличение общего натрия в стеблях и листьях, тогда как в корнях наблюдалась тенденция к снижению содержания этого элемента. При этом необходимо учитывать, что сам раствор монокремниевой кислоты содержал 70 мг/л Na. Резкое увеличение (в 2-7 раз) общего содержания натрия было отмечено в растениях, находившихся в солевом растворе. Самое большое увеличение было

установлено в стеблях ячменя – с 0,29 % Na в начале эксперимента до 1,92 % Na по окончании эксперимента. Присутствие в солевом растворе монокремниевой кислоты обусловило некоторое увеличение общего содержания натрия в корнях с 1,11 до 1,23%. В то же время в присутствии кремния в растворе соли содержание Na в стеблях и листьях снизилось по сравнению с вариантом с чистым раствором соли с 1,92 до 0,85% и с 1,05 до 0,85%, соответственно.

Таблица 29. Общее содержание кремния и натрия в тканях растений до и после эксперимента, %.

| Раствор                              | До эксперимента |           | После эксперимента |           |
|--------------------------------------|-----------------|-----------|--------------------|-----------|
|                                      | Si              | Na        | Si                 | Na        |
| Корни                                |                 |           |                    |           |
| Вода                                 | 0,89±0,05       | 0,38±0,04 | 0,93±0,08          | 0,32±0,05 |
| Монокремниевая кислота               |                 |           | 1,31±0,11          | 0,36±0,07 |
| Хлорид натрия                        |                 |           | 1,59±0,12          | 1,11±0,06 |
| Хлорид натрия+монокремниевая кислота |                 |           | 2,11±0,13          | 1,23±0,05 |
| Стебли                               |                 |           |                    |           |
| Вода                                 | 0,49±0,09       | 0,29±0,05 | 0,43±,09           | 0,29±0,07 |
| Монокремниевая кислота               |                 |           | 0,89±0,10          | 0,34±0,06 |
| Хлорид натрия                        |                 |           | 0,57±0,11          | 1,92±0,09 |
| Хлорид натрия+монокремниевая кислота |                 |           | 0,92±0,08          | 0,85±0,09 |
| Листья                               |                 |           |                    |           |
| Вода                                 | 0,72±0,09       | 0,52±0,06 | 0,68±,09           | 0,51±0,06 |
| Монокремниевая кислота               |                 |           | 1,35±0,11          | 0,64±0,05 |
| Хлорид натрия                        |                 |           | 0,53±0,08          | 1,05±0,04 |
| Хлорид натрия+монокремниевая кислота |                 |           | 0,78±0,9           | 0,85±0,05 |

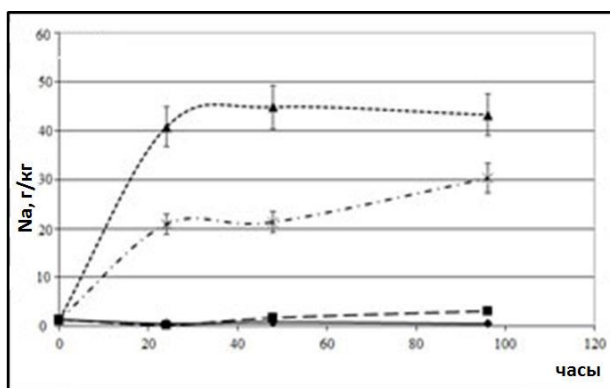
Таким образом, монокремниевая кислота влияла на перераспределение натрия внутри растения. Результаты пересчета на общее количество натрия в растении с учетом, что средний вес сухих

корней одного растения составлял  $0,054 \pm 0,005$  г., а средний вес зеленой части растений  $0,226 \pm 0,007$  г. показали, что суммарное количество натрия в пересчете на 1 целое растение в среднем составило  $1,11 \pm 0,05$  мг в солевом растворе –  $3,88 \pm 0,05$  мг, в растворе монокремниевой кислоты –  $1,30 \pm 0,05$  мг, а в смеси соли и монокремниевой кислоты –  $2,59 \pm 0,05$  мг. Данные результаты свидетельствуют, что присутствие монокремниевой кислоты снижает общее поступление натрия из раствора.

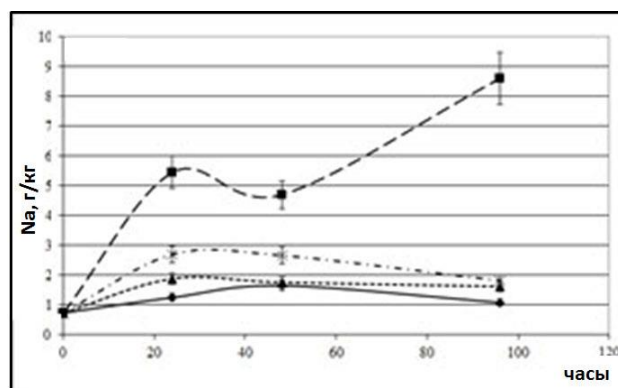
В растениях, которые находились в дистиллированной воде, общее содержание кремния незначительно увеличилось в корнях на фоне его уменьшения в стеблях и листьях. В растениях, помещенных в раствор монокремниевой кислоты, наблюдалось резкое увеличение общего содержания кремния во всех органах. Максимальные значения содержания кремния были установлены в листьях и достигали 1,35% по сравнению с 0,72% в контрольном варианте. Пребывание растений в солевой растворе привело к резкому с 0,93 до 1,59 % увеличению содержания общего кремния в корнях, а также некоторому его увеличению в стеблях. При этом в листьях наблюдалось некоторое снижение общего содержания кремния с 0,63 до 0,53%. В растениях, находившихся в совместном растворе соли и кремниевой кислоты, наблюдалась высокая скорость аккумуляции кремния в корнях и стеблях. Однако в листьях общее содержание кремния увеличилось незначительно – с 0,68 до 0,78% Si.

Для более детального изучения взаимовлияния натрия и кремния на поступление и распределение этих элементов в растениях при имитации солевого стресса была определена динамика их содержания в апопласте и симпласте корней, стеблей и листьев ячменя (Рис. 33 и 34).

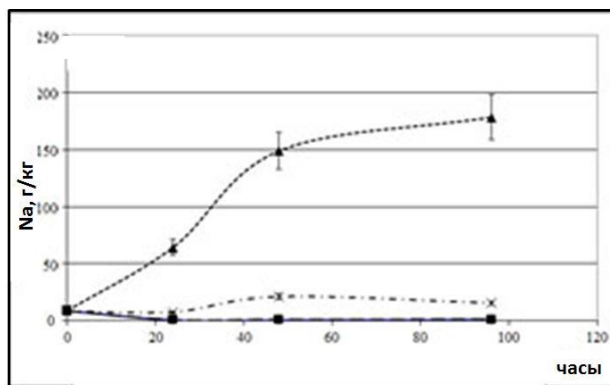
Наибольшее увеличение содержания натрия в апопласте корней было установлено в растениях, находившихся в солевом растворе (рис. 33 а). Присутствие в растворе монокремниевой кислоты резко снизило поступление натрия в апопласт. На рисунке четко видно, что в течение первых 20-24 часов сдерживание поступления ионов натрия в присутствии растворимых соединений кремния было наиболее эффективным. В результате концентрации натрия были в 2 раза ниже, чем в апопласте корней растений, стоявших в солевом растворе без кремния.



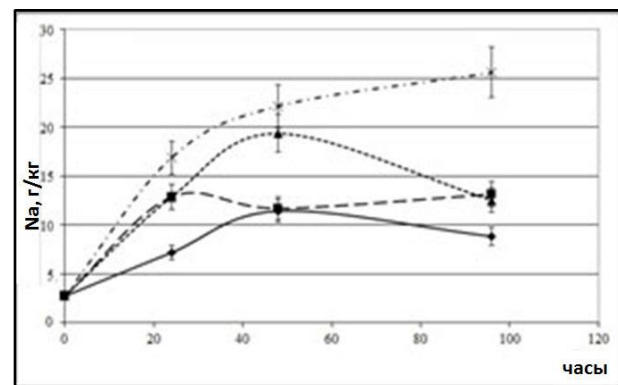
а) Апопласт корней



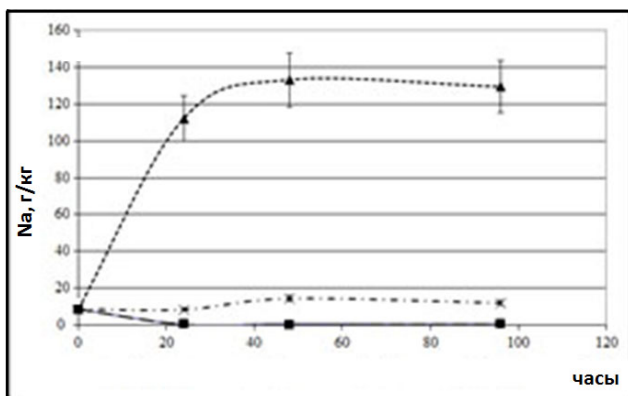
г) Симпласт корней



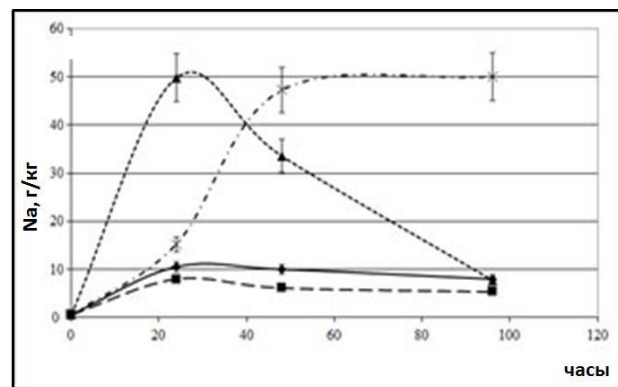
б) Апопласт стеблей



д) Симпласт стеблей



в) Апопласт листьев



е) Симпласт листьев

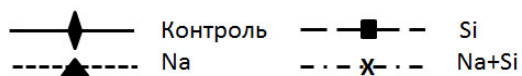


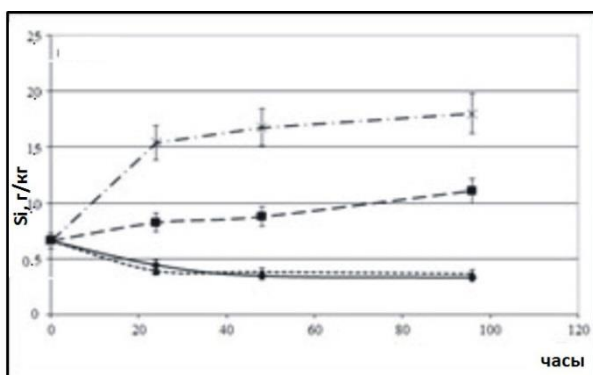
Рисунок 33. Динамика содержания Na в тканях ячменя по срокам измерения: 0, 24, 48, 96 часов.

Однако со временем барьер, созданный благодаря присутствию кремниевой кислоты, ослабел и содержание натрия в апопласте растений, находившихся в смеси монокремниевой

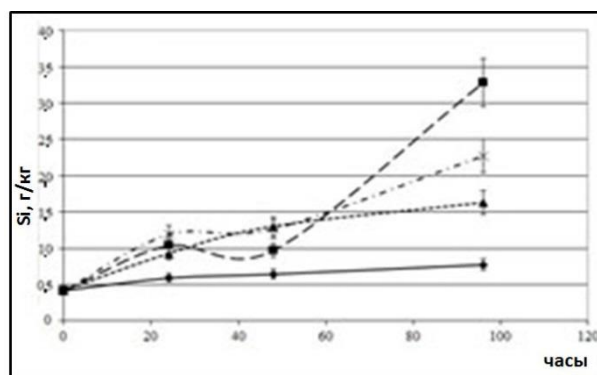
кислоты и хлорида натрия, стало резко повышаться. В апопласте стеблей влияние монокремниевой кислоты на поступление натрия было более значимым, а в апопласте листьев оно еще более усиливалось (Рис. 33 б и 33 в). Динамика содержания натрия в симпласте представляла собой более сложную картину (Рис. 33 г, 33 д и 33 е). В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что присутствие высокой концентрации натрия в растворе не привело к значительному изменению его концентрации в симпласте корней (Рис. 33 г). В то же время в варианте с раствором монокремниевой кислоты, содержащим некоторое количество натрия (70 мг/л Na), содержание натрия в симпласте корневых клеток ячменя резко возрастало.

Содержание натрия в симпласте стеблей увеличивалось при помещении ячменя в раствор соли, а также в раствор монокремниевой кислоты. Однако наибольшее увеличение Na в стеблях было установлено в варианте со смесью натрия и кремния. В симпласте листьев в растворе монокремниевой кислоты наблюдалось снижение содержания натрия по сравнению с вариантом с дистиллированной водой (Рис. 33 е). В растениях, находившихся в растворе соли, наблюдалось резкое повышение содержания натрия в первые часы эксперимента. Однако затем мы наблюдали снижение его содержания в расчете на сухую массу, что вызвано обезвоживанием клеток и их гибелью. В варианте с совместным раствором натрия и кремния содержание натрия достигало предельного значения в течение 40 часов и затем сохранялось на одном уровне до окончания эксперимента.

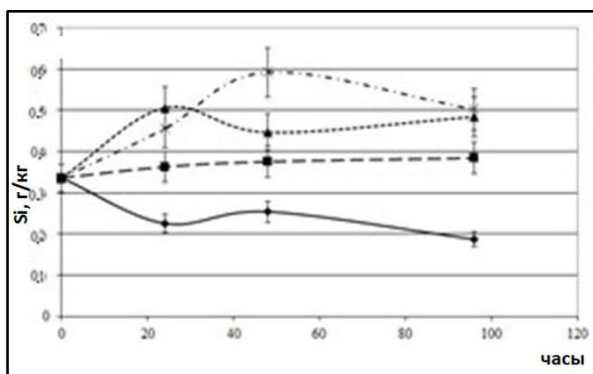
Помимо динамики натрия в тканях растений было изучено изменение содержания монокремниевой кислоты (Рис. 34). Во всех органах растений, находившихся в дистиллированной воде, отмечалось снижение концентрации монокремниевой кислоты в апопласте. В то же время в растениях, находившихся в растворе монокремниевой кислоты, было отмечено незначительное повышение ее концентрации в стеблях, более интенсивное и статистически значимое увеличение концентрации монокремниевой кислоты в корнях и еще более резкое увеличение в листьях.



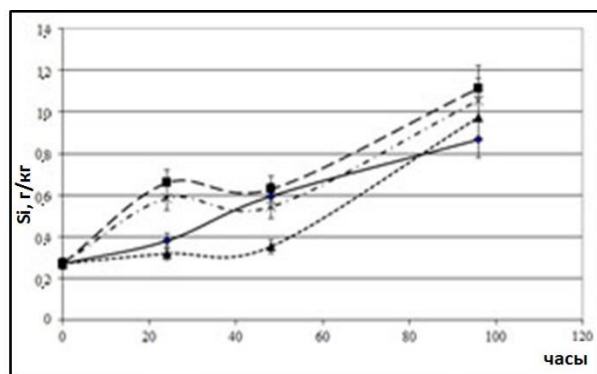
а) Апопласт корней



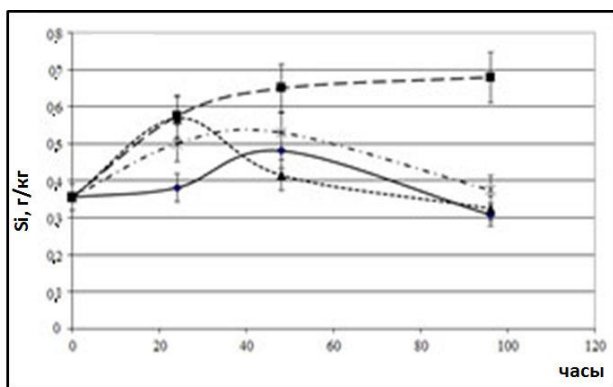
г) Симпласт корней



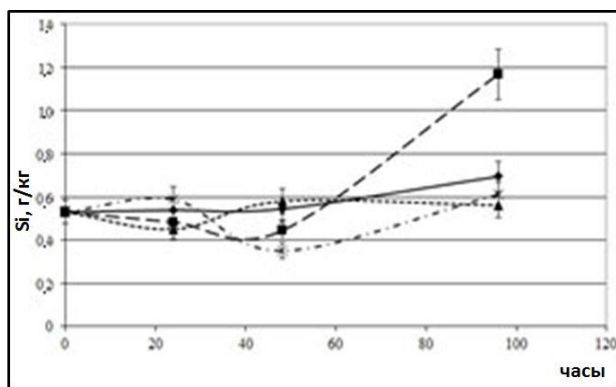
б) Апопласт стеблей



д) Симпласт стеблей



в) Апопласт листьев



е) Симпласт листьев

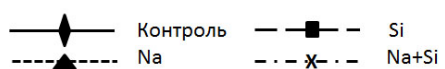


Рисунок 34. Динамика содержания монокремниевой кислоты в тканях ячменя по срокам измерения: 0, 24, 48, 96 часов.

В варианте с раствором соли накопление монокремниевой кислоты различалось в зависимости от органа растения. В корнях было отмечено такое же снижение концентрации монокремниевой кислоты, как и в варианте с дистиллированной водой. В то же время в апопласте стеблей наблюдалось увеличение количества монокремниевой кислоты даже по сравнению с вариантом раствора монокремниевой кислоты. Для апопласта листьев было характерно увеличение содержания монокремниевой кислоты только в течение первых 24 часов. Затем во всех вариантах наблюдалось снижение ее содержания до минимальных значений.

В симпласте динамика содержания монокремниевой кислоты была совершенно иной (Рис. 34 г, 34 д и 34 е). В растениях, помещенных в дистиллированную воду, наблюдалось увеличение монокремниевой кислоты в симпласте корней и стеблей, тогда как в листьях ее увеличение отмечалось только в самом конце эксперимента. В растениях, находившихся в растворе монокремниевой кислоты, было отмечено максимальное увеличение ее концентрации в симпласте всех органов ячменя. Присутствие солей натрия, значительно снижало содержание монокремниевой кислоты в симпласте стеблей и листьев изучаемых органов растения. В корнях происходило повышение содержания монокремниевой кислоты при добавлении солей натрия.

Полученные результаты дали возможность предположить механизмы влияния активных форм кремния на поступление и распределение натрия в растении, также был выявлен неизвестный ранее процесс, связанный с регулированием проникновения натрия в симпласт. Исследования показали, что при незначительном увеличении содержания натрия в растворе происходит увеличение натрия в симпласте корней. Однако при наличии токсической концентрации натрия в растворе, несмотря на резкое повышение его концентрации в апопласте, поступление дополнительного натрия в клетки симпласта практически прекращалось. Таким образом, мембраны симпласта корней обладают специфическим механизмом, позволяющим регулировать поступление натрия. Причем, проницаемость натрия через мембраны зависит как от его концентрации в апопласте, так и от содержания в нем растворимых форм кремния. Необходимо также подчеркнуть, что мембраны клеток симпласта листьев лишены такого контрольно-блокирующего механизма - повышение концентрации натрия в апопласте листьев тут же привело к резкому повышению этого элемента в симпласте листьев (Рис. 33).

Промежуточным между корнями и листьями механизмом контроля поступления натрия, по-видимому, обладают клетки симпласта стеблей, но у них механизм блокировки транспорта натрия при его высоких концентрациях проявляется слабее по сравнению с корневыми клетками.

То есть защитный механизм блокировки катионов натрия постепенно снижается в ряду: корень-стебель-лист.

Известно, что при солевой токсикации ионы натрия в первую очередь разрушительно влияют на фотосинтетический аппарат растений, подвергая деструкции молекулы хлорофилла в листьях растений (*Hasegawa et al.*, 2000). Поэтому логично предположить, что защита растений от солей натрия растворимыми соединениями кремния в первую очередь может быть связана с возможностью предотвращения поступления Na в симпласт листьев. При этом в растениях могут функционировать два основных механизма: задержка движения натрия по апопласту и предотвращение проникновения натрия из апопласта в симпласт.

Увеличение общего содержания кремния в корнях с одновременным снижением его количества в листьях и стеблях в варианте с дистиллированной водой может быть связано не столько с его вымыванием во внешний раствор, сколько с активным транспортом кремния в подверженные гипоксии корни. Было показано, что при возникновении стрессовой ситуации растение способно как ускорять поглощение кремния в целом, так и перераспределять его, повышая концентрацию в проблемном месте (*Biel et al.*, 2008). Эти же процессы наблюдались и в проведенных экспериментах. Снижение общего содержания кремния в листьях растений и одновременное его повышение в корнях и стеблях в варианте с раствором соли свидетельствуют о наличии у растения специального механизма накопления и хранения активных форм кремния в листьях и возможности их быстрой транспортировки в ткани растений, подверженные стрессу (Табл. 29).

Анализ результатов изучения динамики кремниевой кислоты в тканях растений позволяет сделать предположение, что ее транспорт может осуществляться не только в форме мономеров, но и в форме полимеров. В своих работах профессор Ма с соавторами (*Ma et al.*, 2006) доказали наличие транспортного белка у растений, способного осуществлять транспорт кремния. Японские ученые по аналогии с другими элементами, не имеющими полимерных форм, высказали предположение, что такой белок способен перемещать только мономеры кремниевой кислоты. Однако результаты наших исследований свидетельствуют о возможности транспорта кремния в форме полимеров кремниевой кислоты.

Анализ динамики содержания натрия в апопласте растений показал, что растворимые кремниевые соединения создают основной барьер на пути миграции натрия именно в апопласте. При этом эффективность этого барьера повышается в ряду: корень < стебель < листья. Можно предположить, что монокремниевая кислота образует растворимые комплексы с катионом натрия

и тем самым повышает размеры его молекулы. Именно это может привести к тому, что часть транспортных ворот апопласта перестает пропускать натрий.

Скорее всего, такой способностью – блокировкой натрия – обладают только мембраны клеток симпласта корней. Однако в присутствии в растворе монокремниевой кислоты в высокой концентрации натрий стал проникать в симпласт. Можно предположить два механизма. Первый – это ослабление защитных свойств мембран клеток симпласта под воздействием растворимых форм кремния. Второй – преодоление мембран натрием в связи с повышением их концентрации в апопласте и затруднением их продвижения по апопласту.

Интересным является факт снижения содержания натрия в апопласте и практически его неизменность в симпласте при добавлении в раствор соли раствора монокремниевой кислоты. При этом общее содержание натрия в корнях существенно увеличилось (Табл. 29). Можно предположить, что большая часть поглощенного натрия была выведена из проводящей системы растения и нейтрализована или связана. Возможно, такое связывание может осуществляться кремниевой кислотой, высокие концентрации которой в присутствии высоких концентраций натрия могут обеспечивать образование структур, блокирующих натрий и выводящих его из раствора апопласта. Среди возможных механизмов связывания натрия можно предположить его инкорпорирование в матрицу полимеров кремниевой кислоты.

Полученные данные показали существование некоторых граничных пределов обеспечения кремнием защитных барьеров на пути проникновения натрия в апопласте растений. Об этом свидетельствует вид кривых динамики содержания натрия в апопласте и симпласте ячменя. В начальные 20-40 часов воздействия раствора соли на растение растворимые соединения кремния активно препятствовали миграции натрия. Однако со временем или, возможно, при истощении потенциала кремниевых соединений транспорт натрия по телу растения активизировался.

Проведённые исследования позволили впервые показать, что основным механизмом снижения солевой токсикации растений активными формами кремния является снижение интенсивности транспорта натрия по апопласту. Причем эта способность повышается от корней к стеблю и затем к листьям. Можно предположить, что это обусловлено блокировкой миграции натрия, связанного с монокремниевой кислотой, через транспортные ворота.

Наличие дополнительного источника активных форм кремния может также привести к блокировке натрия в самих корнях, тем самым препятствуя его транспорту вверх по растению. Было показано, что присутствие монокремниевой кислоты во внешнем растворе и в тканях растений не только приводит к задержке движения натрия по растению, но и снижает его общее

поступление из раствора. Впервые была показана способность клеточных стенок корней растений ячменя препятствовать поступлению натрия из апопласта в симпласт, тогда как клеточные стенки стеблей и листьев такой способностью не обладают.

### **3.5. Влияние активных форм кремния на солеустойчивость ятрофы**

Основные исследования по изучению влияния кремниевых удобрений на солеустойчивость растений проводили на однолетних растениях, нами же для исследований была выбрана древесная культура ятрофа (*Jatropha*). Исследования проводили в лабораторных и полевых условиях.

В вегетационных лабораторных исследованиях семена ятрофы выращивали в сосудах объемом 1 литр. В качестве субстрата использовали промытый песок и серую лесную почву, химические свойства которой представлены в таблице (объекты и методы). Раствор монокремниевой кислоты (в концентрации 100 мг/л Si) и диатомит Ульяновского комбината в дозе 1 г на литровый сосуд использовали в качестве источника активного кремния. Диатомит вносили при высадке семян ятрофы, а монокремниевую кислоту вносили во время полива раз в 2 недели. Для симуляции солевой токсичности в горшки добавляли хлорид натрия в дозах 0,5 и 1% Na. Повторность эксперимента была 4-х кратной.

Через 2 месяца роста растений измеряли биомассу (массу корней и зеленой части), а также концентрацию кремния в различных частях растений. Полученные данные представлены на рисунках 35, 36, 37 и 38 и таблице 30.

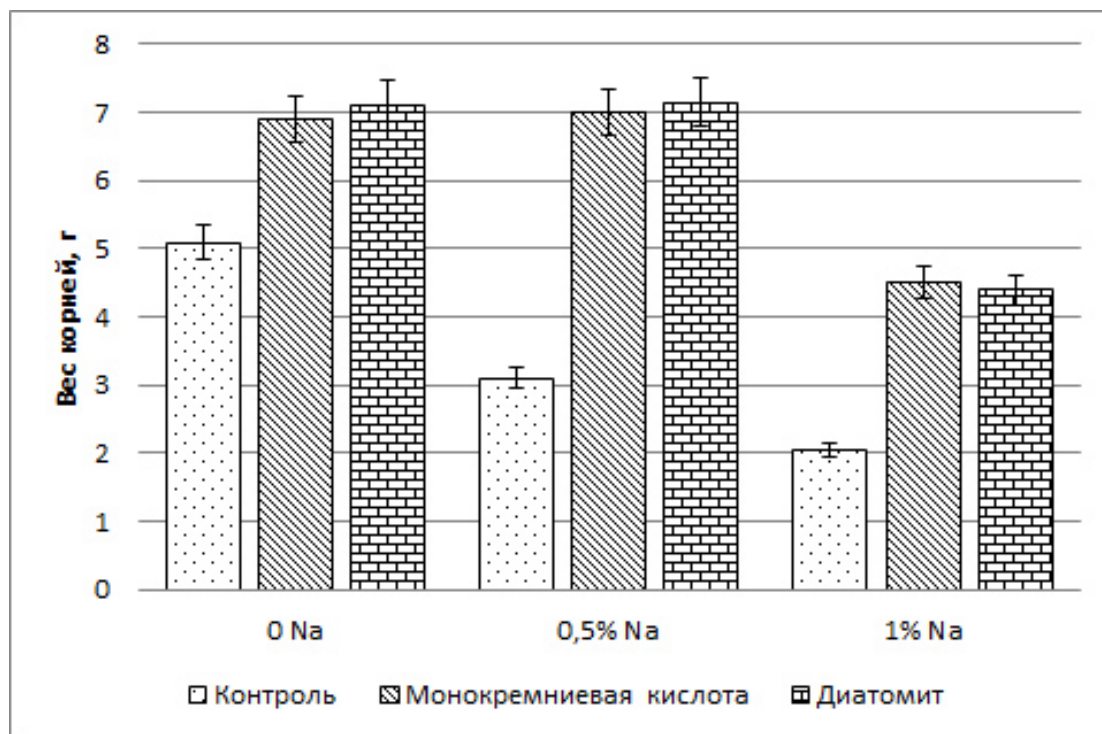


Рисунок 35. Влияние кремний-содержащих препаратов на вес корней ятрофы (песок).

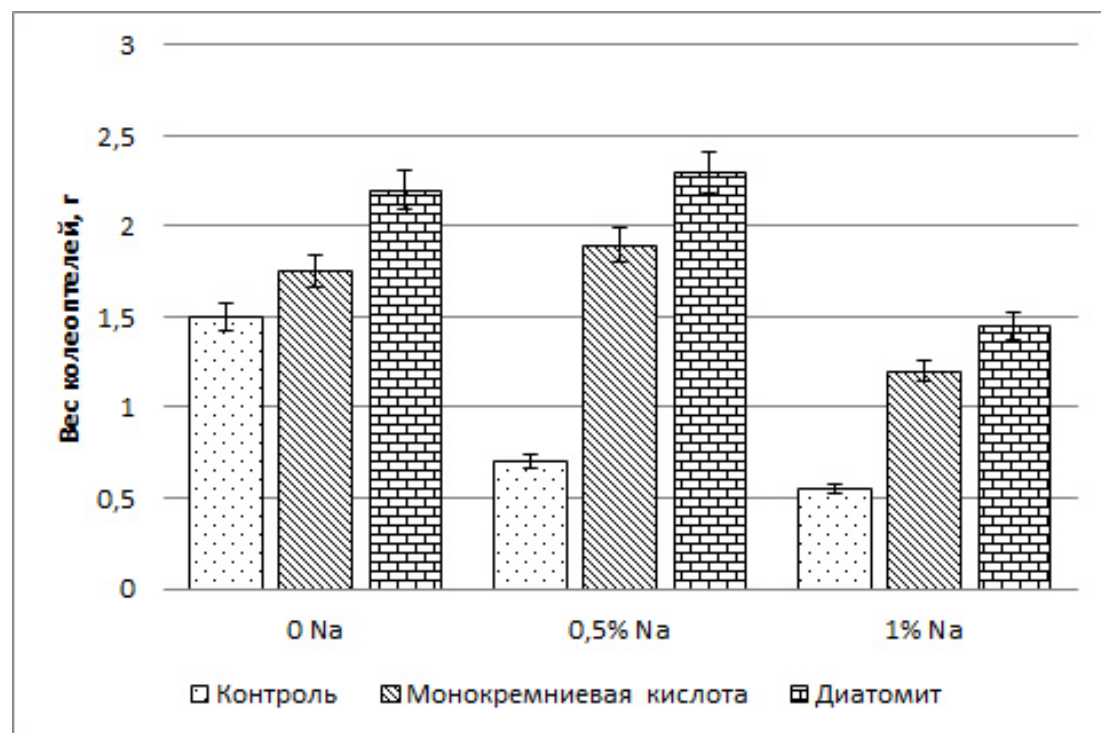


Рисунок 36. Влияние кремний-содержащих препаратов на вес наземной биомассы ятрофы, (песок).

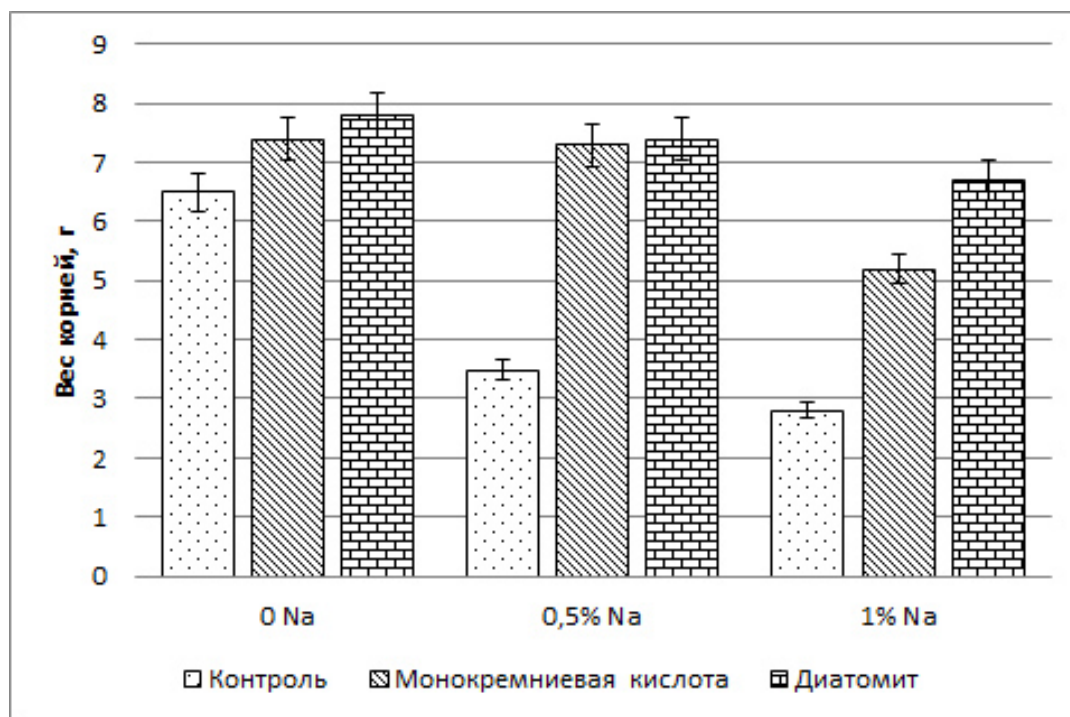


Рисунок 37. Влияние кремний-содержащих препаратов на вес корней ятрофы (серая лесная почва).

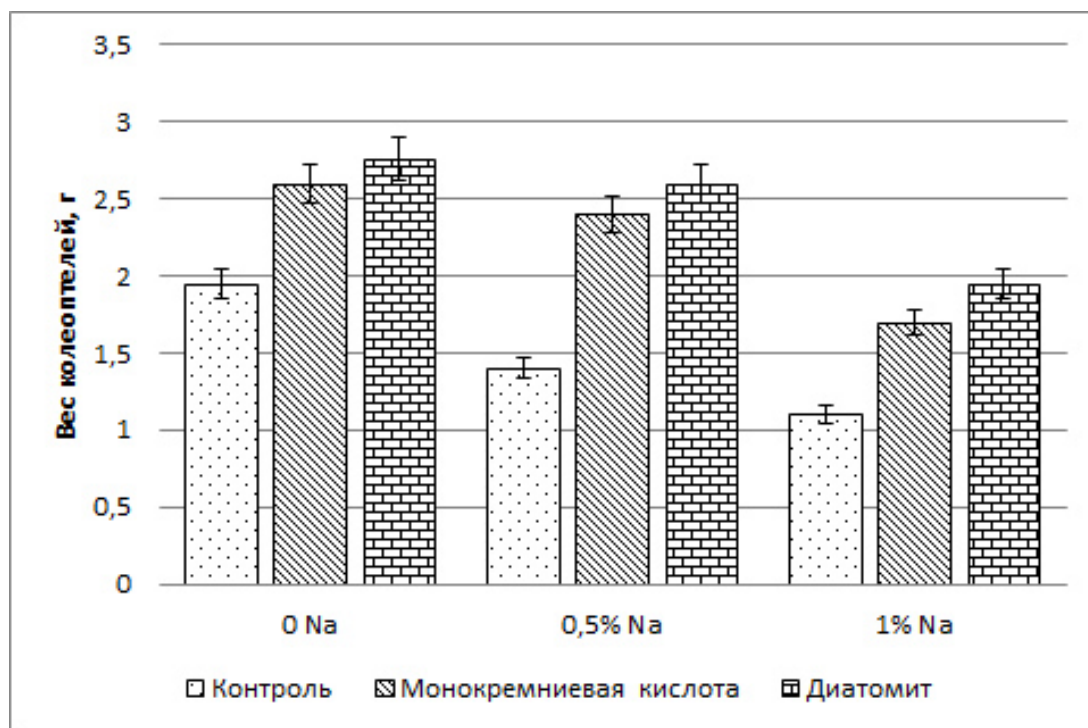


Рисунок 38. Влияние кремний-содержащих препаратов на вес наземной биомассы ятрофы, (серая лесная почва).

Таблица 30. Содержание общего кремния в корнях и листьях ятрофы при различных уровнях солевой токсикации (% Si в сухой массе).

| Вариант                | Концентрация Na при симуляции солевого стресса |        |       |        |       |        |
|------------------------|------------------------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|
|                        | 0%                                             |        | 0,5%  |        | 1%    |        |
|                        | Корни                                          | Листья | Корни | Листья | Корни | Листья |
| Промытый песок         |                                                |        |       |        |       |        |
| Контроль               | 1,2                                            | 0,4    | 1,2   | 0,5    | 1,2   | 0,5    |
| Монокремниевая кислота | 2,4                                            | 1,3    | 2,7   | 1,7    | 2,9   | 1,9    |
| Диатомит               | 2,8                                            | 1,7    | 3,4   | 2,1    | 3,5   | 2,2    |
| Серая лесная почва     |                                                |        |       |        |       |        |
| Контроль               | 3,8                                            | 1,8    | 4,1   | 2,3    | 4,3   | 2,4    |
| Монокремниевая кислота | 4,5                                            | 2,0    | 4,9   | 2,2    | 5,1   | 2,2    |
| Диатомит               | 4,8                                            | 2,1    | 5,1   | 2,4    | 5,2   | 2,7    |
| НСР <sub>05</sub>      | 0,2                                            | 0,2    | 0,2   | 0,2    | 0,2   | 0,2    |

Полученные результаты показали, что добавление соли приводило к резкому снижению биомассы ятрофы как на песке, так и серой лесной почве. При внесении активных форм кремния солеустойчивость ятрофы резко возрастала. Было также определено, что симуляция солевой токсикации приводит к увеличению поглощения кремния растением (Табл. 30).

Помимо лабораторных экспериментов, были проведены полевые исследования на территории плантации в республике Гана. Почва плантации была определена как тропическая железистая почва легкого гранулометрического состава. Некоторые химические свойства этой почвы представлены в таблице 6.

На экспериментальном поле были выделены 24 участка площадью 4 м<sup>2</sup> на которые были высажены 1-месячные саженцы ятрофы (по 4 саженца/участок). Были заложены следующие варианты: контроль, 0,5% Na, 1% Na, диатомит (1 т/га), диатомит + 0,5% Na, диатомит +1% Na. Соль вносили в виде растворов хлорида натрия во время еженедельных поливов из расчета 8 литров раствора на 1 м<sup>2</sup>. Через 1,2, 4 и 8 месяцев измеряли высоту ятрофы. Полученные результаты представлены на рисунке 39.

Внесение кремниевых удобрений не только ускорило рост ятрофы, но и снизило негативное воздействие соли на рост и развитие ятрофы. Таким образом, на примере ятрофы

впервые было показано, что активные формы кремния могут повышать устойчивость древесных культур к солевому стрессу.

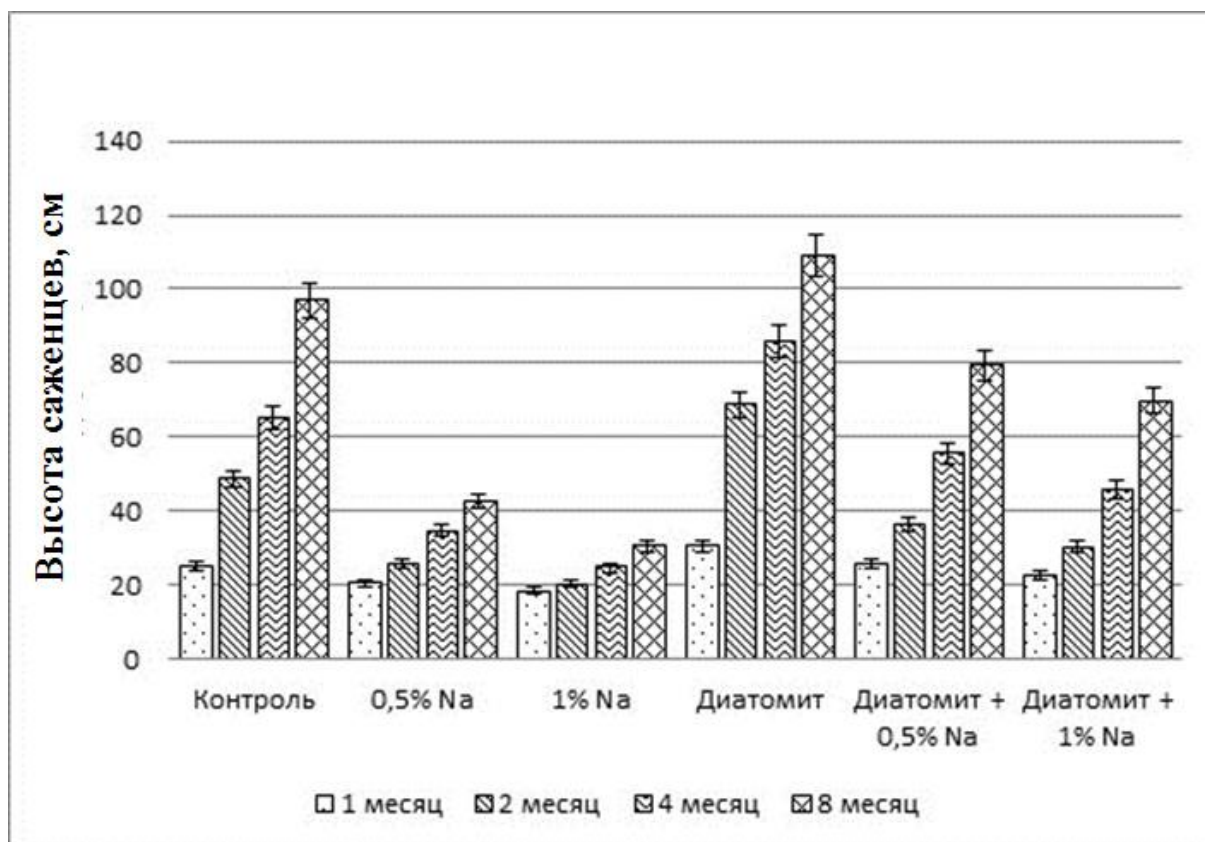


Рисунок 39. Влияние солевого стресса и кремниевого питания на развитие саженцев яatroфы на разных сроках вегетации.

Полученные данные показали, что совместное действие соли при низких концентрациях и активных форм кремния положительно влияет на рост и развитие растений. В результате анализов было показано, что солевой стресс инициировал повышение содержания общего кремния в яatroфе. Это свидетельствует о наличии сигнальной системы и специфического механизма транспорта кремния внутри растения. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии в растениях яatroфы, скорее всего, аналогичного механизма снижения солевой токсикации, какой был определен для ячменя и кукурузы в предыдущих исследованиях.

## Выводы

1. Кремний является структурообразующим почвенным макроэлементом, недостаток его биогеохимически активных форм в агроэкосистеме обязательно приводит к снижению почвенного плодородия. Этот эффект выявлен для различных почв, но наиболее выражен на засоленных почвах, а также почвах легкого гранулометрического состава. Применение кремнийсодержащих удобрений повышает продуктивность и стрессоустойчивость с/х культур.
2. Определены основные механизмы влияния форм кремния на трансформацию труднорастворимых фосфатов в почве: повышение концентрации монокремниевой кислоты в почвенном растворе приводит к реакции замещения фосфат-аниона на силикат-анион при pH больше 2 для фосфатов кальция и при pH больше 4 для фосфатов магния. Внесение кремниевых удобрений изменяет адсорбционно-десорбционные свойства дерново-подзолистой песчаной почвы и снижает вымывание фосфора из пахотного слоя.
3. Обработка природных фосфоритов концентрированным раствором монокремниевой кислоты вытесняет фосфат-анион из фосфорита, обогащает почвенный раствор подвижным фосфором с одновременным снижением подвижных форм тяжелых металлов: свинца, кадмия, ртути. Эффективность модифицированного фосфорита в пересчете на наземную биомассу (38-49%) была сопоставима с эффективностью суперфосфата (44-56%) на дерново-подзолистой песчаной почве в опыте с кормовой травой (*Paspalum notatum*).

4. Изучение фракционного состава фосфора в черноземе карбонатном аллювиальном тяжелосуглинистом целинном и с-х. показало, что при повышении концентрации монокремниевой кислоты в почве происходит перераспределение фосфатов по фракциям: содержание прочносвязанного фосфора уменьшается, а доля растворимых форм фосфора увеличивается в 1,5 раза. При этом суммарное содержание фосфора в почве остается постоянным.
5. Совместное применение кремниевых и азотных удобрений позволило повысить продуктивность цветной капусты, томатов и биомассу кукурузы на 35-70% по отношению к контролю, а также снизить содержание нитратов в плодах томатов на 25-30%. Исследование диатомита и монокремниевой кислоты при совместном и раздельном внесении с аммиачной селитрой в опытах с томатами и рассадной культурой: белокочанной и цветной капустой показало увеличение продуктивности (для томатов 70%, для белокочанной капусты 61%, для цветной капусты 226%) при проведении пикировки по сравнению с вариантами опыта без внесения кремниевых удобрений. Сравнительный анализ биомассы рассады с пикировкой и без пикировки показал устойчивое позитивное воздействие кремниевых удобрений при всех режимах минерального питания, что позволяет рассматривать кремний как надежный антидепрессант.

6. В условиях солевого стресса введение в систему питания активных форм кремния (жидких и твердых) повышает солеустойчивость культур. Включение кремния в состав питательных смесей положительно влияет на растения на ранней стадии их развития. Этот эффект носит универсальный характер поскольку прослеживался на с-х культурах из разных ботанических семейств с различными физиолого-биохимическими особенностями роста и развития: рис, цветная капуста, томаты, кукуруза, сладкий перец, арбузы, огурцы и др. Впервые в условиях вегетационного опыта на песке и серой лесной почве, а также в полевых опытах на тропической железистой почве (Республика Гана, западная Африка) показано, что активные формы кремния: монокремниевая кислота и диатомит повышают устойчивость древесных культур на примере ятрофы (*Jatropha L.*) к солевому стрессу.
7. Снижение солевой токсикации растений активными формами кремния объясняется уменьшением интенсивности транспорта натрия по апопласту растений. Эта способность усиливается в ряду: корень-стебель-лист. Введение активных форм кремния в экосистему приводит к блокировке натрия в корнях растений и препятствует его транспорту по растению. Клеточные стенки корней ячменя препятствуют поступлению натрия из апопласта в симпласт, однако, клеточные стенки стеблей и листьев такой способностью не обладают.

8. Активные формы кремния при внесении в почву повышают жизнеспособность растений на уровне ДНК и усиливает устойчивость к физиологическим стрессам. Цитофотометрический анализ выявил увеличение скорости деления клеток корней ячменя (*Hordeum vulgare*), исследование энергетики прорастания семян показало увеличение длины корней и coleoptiles.
9. Проведенные лабораторные, вегетационные и полевые исследования позволили изучить ряд механизмов взаимодействия кремниевых удобрений с фосфорными и азотными удобрениями и установить их положительное действие на рост и развитие ряда сельскохозяйственных растений. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования кремниевых удобрений совместно с традиционными минеральными удобрениями, что позволяет не только повысить урожайность сельскохозяйственных культур, но и улучшить качество получаемой продукции.

## Список литературы

1. Авдонин Н.С. Агрохимия: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1982. 344 с.
2. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. 98 с.
3. Алешин Н.Е., Авакян Э.Р. К вопросу о кремниевом обмене риса // Бюл. НТИ ВНИИ риса. 1978. Вып.26. С.16-20.
4. Алешин Н.Е., Авакян Э.Р. Взаимосвязь между качеством зерна, кремниевым обменом и реакцией на гиббереллин у риса // Изв. Вузов СССР. Пищевая технология. 1984. №4. С. 100-101.
5. Алешин Н.Е., Авакян Э.Р. Накопление кремнезема в различных частях зерновки риса // Изв. вузов СССР. Пищевая технология. 1985. №2. С.12-14.
6. Алешин Н.Е., Авакян Э.Р., Алешин Е.П. Содержание кремния в ДНК риса // Докл. ВАСХНИЛ 1985. № 3. С.14-15.
7. Алешин Н. Е., Авакян Э.Р., Дюкунчак С.А., Алешин Е.П., Барушок В.П., Воронков М.Г. Роль кремния в защите риса от болезней // Докл. Акад. СССР. 1987. Т. 291. №2. С. 217-219.
8. Аммосова Я.М., Дьяков В.М., Матыченков В.В., Чернышев Е.А. Использование соединений кремния в сельском хозяйстве. М.: Изд-во. Мин. Хим. Пром., 1990. Вып. 7(98). 32 с.
9. Аристархов А. Н. Оптимизация питания растений и применения удобрений в агроэкосистемах / Под. ред. В.Г. Минеева. М: ЦИНАО, 2000. 524 с.
10. Аскинази Д.Л. Фосфатный режим почвы и известкование почв с кислой реакцией. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 216 с.
11. Аскинази Д.Л., Санникова Н.М. Пути повышения на красноземе доступности растениям  $P_2O_5$  // Новое в удобрении. М.: Сельхозгиз, 1937. С. 88-103.
12. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Недра. 1972. 145 с.
13. Базилевич Н.И. Биологическая продуктивность экосистем северной Евразии. М.: Наука, 1993. 293 с.
14. Базилевич Н.И., Родин Л.Е., Розов Н.Н. Биологическая продуктивность и круговорот химических элементов в растительных сообществах // Ресурсы биосферы. 1975. Вып.1. С.5-33.
15. Баранов В.Ф. Геохимия. М.: Недра, 1985. 423 с.
16. Барсукова А.Г., Рочев В.А. Влияние кремнегельсодержащих удобрений на подвижность кремнекислоты в почве и доступность ее растениям // Контроль и регулирование содержания

- макро- и микроэлементов в почве и растениях на Среднем Урале / Тр. Свердловского СХИ. 1979. Т.54. С.84-88.
17. Бахнов В.К. Кремний - дефицитный элемент питания на торфяных почвах // Агрохимия. 1979. №11. С.119-124.
18. Безуглов В. Г., Гогмачадзе Г. Д. Применение удобрений в сельском хозяйстве Российской Федерации // АГРОЭКОИНФО. 2008. № 2. С. 4.
19. Боброва Е.К. Биогенный кремний в почвах сложного генезиса // Автореф. кан. дисс. М.: МГУ, 1995. 16 с.
20. Бочарникова Е.А., Матыченков В.В. Влияние кремниевого мелиоранта на цитрусовые // Агрохимия. 2007. №10. С.39-46.
21. Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Погорелов А.Г. Сравнительная характеристика некоторых кремниевых удобрений // Агрохимия. 2011. № 11. С.25–30.
22. Борисов М.В. Экспериментальное исследование форм нахождения кремнекислоты в растворах // Автореф. кан. дисс. М.: МГУ, 1976. 28 с.
23. Вали М. Л. Значение кремния и железа в слитогенезе почв // Вест. МГУ, Сер.17, Почвоведение. 1987. № 1. С. 68-72.
24. Варшалл Г.М., Драчева Л.В., Замокина Н.С. О формах кремнекислоты и методах их определения в природных водах // Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1980. С. 156-188.
25. Васильева М.В. Отзывчивость растений ячменя и кукурузы на удобрение кремнием // Тр. всес. науч.-техн. конф. "Проблемы повышения плодородия почв в условиях интенсивного земледелия". М. 1988. С.38-39.
26. Вернадский В.И. Биогеохимическая роль алюминия и кремния в почвах // Докл. АН СССР. 1938. №21(3). С.127-130.
27. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. Части 1, 2, 3. Л.-М.: Изд-во АН СССР, 1935-44.
28. Владимиров В.Л., Кирилов М.П., Фантин В.М. Обмен веществ и продуктивные качества бычков при скормливании комбикормов с цеолитом // Докл. РАСХН. 1998. № 4. С. 38–40.
29. Вольвач Ф.В., Третенник В.Ю., Тельбиз Г.И., Чуйко Н.Ф. Взаимодействие в системе метасиликат Na - кислые фосфаты по данным ИК спектроскопии // Докл. АН УССР. 1987. Сер. Б. № 6. С. 60-62.
30. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц А.Ю. Кремний и жизнь. Рига: Зинатне, 1978. 587 с.

31. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Удивительный элемент жизни. Иркутск: Восточно-Сибирское изд., 1983. 111с.
32. Высоцкий З.З., Поляков В.М. Изменение пористой структуры силикагеля под влиянием парообразных формователей // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. С. 831-834.
33. Гедройц К.К. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. М.: Сельхозгиз, 1955. Т.1. 560 с.
34. Глуховский А.Б., Малюга Н.Г., Котляров Н.С. Влияние удобрений на содержание тяжелых металлов в почве // Матер.науч.-практ.конф «Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах». М., 1994. С. 185-194.
35. Гинзбург К. Е. Фосфор основных типов почв СССР. М.: Наука, 1981. 235 с.
36. Гладкова К.Ф. Роль кремния в фосфатном питании растений // Агрохимия. 1982. № 2. С. 133-144.
37. Гольева А.А. Фитолиты и их информационная роль в изучении природных и археологических объектов. Москва-Сыктывкар-Элиста, 2001. 200 с.
38. Гольева А.А. Биогеохимия аморфного кремнезема в растениях и почвах // Почвы, биогеохимические циклы и биосфера. / Под. ред. Н.Ф. Глазовского. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004. С. 137–159.
39. Дзикович К.А., Кожемяко З.В., Андреев В.И., Чиннова Л.Б. Агрохимическая оценка белитового шлама как химического мелиоранта кислых почв // Агрохимия. 1993. №2. С.73-80.
40. Добровольский Г.В., Бобров А.А., Гольева А.А., Шоба С.А. Опаловые фитолиты таежного биогеоценоза средней тайги // Биологические науки. 1988. №2. С. 96-101.
41. Драчева Л.В. Изучение состояния кремнекислоты в модельных и технологических растворах и поверхностных водах // Автореф. кан. дисс. М. МИТХТ, 1975.
42. Ермолаев А.А. Кремний в сельском хозяйстве // Химия в сельском хозяйстве. 1987. №25(6). С. 45-47.
43. Ермолаев А.А. Применение цеолитов в сельском хозяйстве //Агрохимия. 1987. № 5. С. 39-43.
44. Игнатьев Н.Н., Гречин П.И., Кобяков А.А. Влияние вулканических пород на поглощение кислорода тепличным грунтом и корнями огурца // Изв. ТСХА. 1994 а. Вып. 3. С. 92-99.
45. Игнатьев Н.Н., Гречин П.И., Кобяков А.А. Влияние осадочных пород на поглощение кислорода тепличным грунтом и корнями огурца // Изв. ТСХА. 1994 б. Вып. 4. С. 76-83.

46. Кинтаналья М.Г.Ф. Влияние разового внесения кремнийсодержащего шлама на свойства темно-каштановых почв под рисом на юге Украины // Автореф. кан. дис. с.-х. наук. М.: Унив. Дружбы народов, 1987. 17 с.
47. Клечковский В.М., Владимиров А.В. Химизация социалистического земледелия // М. 1934, №7, С.55
48. Князькова И.С. Исследование состояния кремнезема в водных растворах // Автореф. канд. дисс. М.: Изд-во МГУ, 1974. 25 с.
49. Ковда В.А. Минеральный состав растений и почвообразование // Почвоведение. 1956. № 1. С.6-38.
50. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова // М.: Наука, 1985. 263 с.
51. Ковда В.А. Трубин А.И. О влиянии гуминовых кислот на синтез минерала монтмориллонитовой группы // Почвоведение. 1977. № 2. С. 101-111.
52. Комиссаров И.Д., Панфилова Л.А. Способ получения медленно действующих удобрений // А.с. 1353767, Заявл. 15.05.84, опубл. в Бюл. изобретений 1987. № 4.
53. Крупеников И.А. История почвоведения. М.: Наука, 1971. 329 с.
54. Куликова А.Х. Кремний и высококремнистые породы в системе удобрения сельскохозяйственных культур. Ульяновск: Изд-во Ульяновской ГСХА, 2012. 167 с.
55. Куликова А.Х., Яшин Е.А., Данилова Е.В., Юдина И.А., Доронина О.С., Никифорова С.А. Влияние диатомита и минеральных удобрений на урожайность и качество корнеплодов сахарной свеклы // Агрохимия. 2007. № 6. С. 27-31.
56. Курганова Е.В. Плодородие и продуктивность почв Московской области. М.: Изд-во МГУ, 2002. 319 с.
57. Курганова Е. В. Динамика плодородия и продуктивности дерново-подзолистых почв в условиях интенсивного земледелия. Дис. ...докт. с.-х. н. , пос. НИИСХ (Моск. обл.): НИИСХ центр. р-нов Нечернозем. зоны РФ, 2004.
58. Кцоева Б.К., Ермолаев А.А. Кремний, почва, урожай. Орджоникидзе: Изд-во "Ир", 1990.
59. Либих Ю. Химия в приложении к земледелию и физиологии. М.-Л.: Сельхозгиз, 1936. 395 с.
60. Литкевич С.В. Влияние кремнекислоты на развитие растений // Тр. ЛОВИУАА, 1935. Вып. 39. С. 41-69.
61. Литкевич С. В. Влияние кремнекислоты на развитие растений // По вопросам фосфатных и калийных удобрений и известкования. Л., 1936. С. 29-53.

62. Малахидзе А.З., Квалиашвили В.Р., Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Майсурадзе Г.В., Хуцишвили Т.И., Квривишвили З.У. Способ получения органо-минерального удобрения на основе навоза и цеолита. А.с. 1240757, 1985.
63. Матыченков В.В. Аморфный оксид кремния в дерново-подзолистой почве и его влияние на растения. Автореф. дисс. ... канд. биол. н. М.: МГУ, 1990. 26 с.
64. Матыченков В.В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва–растение / Автореф. дисс. ... докт. биол. н. Пущино, 2008. 34 с.
65. Матыченков В.В., Аммосова Я. М., Бочарникова Е.А. Метод определения доступного для растений кремния в почвах // Агрохимия. 1997. №1. С.76-84.
66. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А. Использование некоторых отходов металлургической промышленности для улучшения фосфорного питания и повышения засухоустойчивости растений // Агрохимия. 2003. № 5. С. 50-56.
67. Матыченков В.В., Абишева З.С., Бектурганов Н.С., Бочарникова Е.А. Кремниевые удобрения на основе отходов металлургических и химических промышленных предприятий // Доклады национальной академии наук республики Казахстан. 2006. № 2. С. 27-31.
68. Матыченков В.В. Градация почв по дефициту доступного растениям кремния // Агрохимия. 2007. №7. С. 22-30.
69. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Кособрюхов А.А., Биль К. Я. О подвижных формах кремния в растениях // Докл. РАН. 2008. № 418(2). С. 279-281.
70. Мацюк В.И. Механизмы растворения кремния и извлечения его из растворов в природных условиях // Геохимия. 1972. № 9. С.1133-1136.
71. Менделеев Д.И. Основы химии. Вып. 3. С.-П.: Типография тов. “Общественная польза”, 1870. 392 с.
72. Минеев В.Г. Химизация земледелия и природная среда. М.: Агропромиздат. 1990. 287с.
73. Минеев В.Г. Проблема тяжелых металлов в современном земледелии // Тяжелые металлы и радионуклиды. М., 1994, С.42-48.
74. Практикум по агрохимии / Под ред. Минеева В. Г. М.: Изд-во МГУ, 2001. 688 с.
75. Мустафаев Ю.Х. Эффективность минеральных удобрений на фоне цеолита под озимым ячменем на эродированных горных серо-коричневых почвах юго-восточного склона Большого Кавказа. Автореф. дисс., АН Аз.ССР. Баку, 1990.
76. Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

77. Нелидов С.Н. Влияние соломы на микробиологическую активность почвы и урожайность риса. Дисс. ... кан. биол. н. Алма-Ата, 1980. 181 с.
78. Никитишен В.И., Курганова В.Е. Плодородие и удобрение серых лесных почв ополей Центральной России. М.: Наука, 2007. 367 с.
79. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 1985. 376 с.
80. Панов Н. П., Гончарова Н.А., Родионова Л.П. О роли кремниевых соединений в формировании иллювиальных горизонтов солонцов // Изв. ТСХА. 1979. Вып. 1. С. 82-92.
81. Панов Н. П., Гончарова Н.А., Родионова Л.П. Роль аморфной кремниевой кислоты в явлениях солонцеватости почв // Вестн. с.-х. науки. 1982. №11. С. 18-27.
82. Патрикеев В.В., Смирнова З.С., Максимова Г.И. Некоторые биологические свойства специфически сформированного силикагеля // ДАН. 1962. Т. 146(3). С. 707-709.
83. Пахненко Е. П. Роль почвы и удобрений в устойчивости растений к патогенным грибам в агроценозах. Дис.... докт. биол. н. М.: МГУ, 2001. 401 с.
84. Пахненко Е.П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные удобрения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2007. 312 с.
85. Паушева З.П. Практикум по цитологии растений. М.: Колос, 1970. 255 с.
86. Пашкевич Е.Б., Кирюшин Е. П. Роль кремний в питании растений и защита сельскохозяйственных культур от фитопатогенов // Проблемы агрохимии и экологии. 2008. № 2. С. 52-57.
87. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М.: Изд-во Высш. шк., 1975. 342 с.
88. Потатуева Ю.А. О биологической роли кремния // Агрохимия. 1968. № 9. С. 111-116.
89. Приходько В. Е. Орошаемые степные почвы: функционирование, экология, продуктивность. М.: Интеллект, 1996. 179 с.
90. Просяникова О.И. Использование цеолита для очистки почв от пестицидов // Химия в сельском хозяйстве. 1994. № 5. С. 4-5.
91. Ратнер Е.И. Применение природных силикатов-отходов горно-рудной промышленности и некоторых металлургических шлаков в качестве удобрений // Новое в удобрении. М.: Сельхозгиз, 1937. Вып. 2. С.110-128.
92. Розанов А.Б., Розанов Б.Г. Экологические последствия антропогенного изменения почв // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Почвоведение и агрохимия. М., 1990. 28 с.
93. Рочев В.А. Влияние кремниевых удобрений на плодородие почв // Плодородие и рациональное использование почв Нечерноземья. Пермь: Пермский с.-х. ин-т, 1988. С.111-118.

94. Рочев В.А., Барсукова Г.А. Влияние кремнийгельсодержащего удобрения на содержание подвижных форм кремния и фосфора в почве и накопление их в растениях // Сибирский вестник с.х. наук. 1984. № 3. С. 1-6.
95. Рочев В.А., Швейкина Р.В., Барсукова Г.А., Попова Н.Н. Влияние кремнегеля на агрохимические свойства почвы и урожай сельскохозяйственных культур // Питание растений и программирование сельскохозяйственных культур. Тр. Свердловского СХИ. Пермь, 1980. Т. 60. С.61-68.
96. Рудакова Т.А., Воробьева Л.А., Новых Л.Л. Методические указания по расчету растворимости труднорастворимых соединений. М.: МГУ, 1986. 124 с.
97. Сластя И. В., Ложникова В. Н. Влияние кремния на рост растений и баланс эндогенных фитогормонов ярового ячменя // Агрохимия. 2010. № 3. С. 34-39.
98. Соколов Р.С. Химическая технология. Учеб. пособие для студ. ВУЗ. М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. Т 1. 368 с.
99. Стрелко В.В., Гуцин П.П., Высоцкий З.З. О взаимодействии некоторых аминосоединений с дегидроотируемыми силикагелем // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 3. С. 619-621.
100. Сулейманов И.С. Отходы горнорудной промышленности в качестве микроудобрений // Химия в сельском хозяйстве. 1988. №.11. С. 70-71.
101. Тавровская О.Л. Об использовании отходов металлургической промышленности // Химизация сельского хозяйства. 1992. №.4. С.55-61.
102. Тавровская О.Л. Роль кремния в почвах и растениях // Химизация с. х. 1992. № 2. С. 103-106.
103. Тарановская В.Г. Химическая мелиорация почв // Советские субтропики. 1939. №.2.-3. С. 19-30.
104. Тарановская В.Г. Силикатирование субтропических питомников и плантаций // Советские субтропики. 1939. № 7. С. 32-37.
105. Тарановская В.Г. Значение силикатирования для цитрусовых, тунга и сидератов // Советские субтропики. 1940. № 5. С. 38-43.
106. Трейман М. Г. Влияние золошлаковых материалов на улучшение свойств почв при использовании их в качестве мелиорантов // Новый университет. Сер. "Вопросы естественных наук". Йошкар-Ола, 2011. № 2. С.20-23.
107. Тюрин И.В. О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах // Проблемы совет. почвоведения. 1937. Сб.3. С.29-35.

108. Фотиев В.А. К природе водного гумуса // Докл. АН СССР. 1971. Т. 1199. №1. С. 198-201.
109. Черепанов К.А., Черныш Г.И., Динельт В.М., Сухарев Ю.И. Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии. М.: Металлургия, 1994. 224 с.
110. Швейкина Р.В. Влияние кремнегель содержащих удобрений на обменную адсорбцию катионов // Свойства почв и рациональное использование удобрений. Пермь, 1986. С.54-56.
111. Швейкина Р.В., Рочев В.А. Влияние кремнегеля на поглонительную способность почв // Тр. Свердловского СХИ. Свердловск, 1979. Т. 54. С.89-92.
112. Царев А.П., Коюда С.П., Чиженьков В.Н. Влияние цеолитов на продуктивность // Кукуруза и сорго. 1995. № 4. С. 15-16.
113. Цилу Б.К. Эффективность использования природных цеолитов при возделывании земляники с целью повышения ее продуктивности и снижения уровня загрязнения тяжелыми металлами. Автореф. дис. ... канд. с.-х. н. М.: РАСХН, 1992. 24 с.
114. Яцинин Н.Л. Коллоидно-высокомолекулярные системы солонцов северного Казахстана. Автореф. док. дисс., Ташкент, 1994.
115. Adatia M.H., Besford R.T. The effects of silicon on cucumber plants grown in recirculating nutrient solution // Ann.Bot. 1986. V.58. P. 343-351.
116. Akimoto S. Varietal differences of the adsorption of silicic acid and nitrogen in relation to the resistance to blast in rice plants // Agri. & Hort. 1939. V. 14. P. 2179-2210.
117. Amarasiri S.L., Wickramasingke K. Use of rice straw as a fertilizer material // Tropical Agriculturist. 1977. V.133. P. 39-49.
118. Anderson D.L. Soil and leaf nutrient interactions following application of calcium silicate slag to sugarcane // Fertilizer Research. 1991. V. 30. P. 9-18.
119. Ande B., Ande P., Bocharnikova E.A., Calvert D.V. Matichenkov V.V. Effect of Si-rich slag and lime on P leaching in sandy soil // J. Am. Soc. Sugarcane Technol. 2002. V. 22. P. 9-15.
120. Ayres A.S. Calcium silicate slag as a growth stimulator for sugarcane on low silicon soils // Soil Sci. 1966. V.101. №3. P. 216-227.
121. Banerjee A.K., Laya Mimo M.S., Vera Vegas W.J. Silica gel in organic synthesis // Russian Chemical Reviews. 2001. V. 70. №. 11. P. 971-990.
122. Berzelius J. Lenrbuch der chemie. Dresden-Leipzig, 1839.
123. Belanger R.R., Bowen P.A., Ehret D.L., Menzies J.G. Soluble silicon: its role in crop and disease management of greenhouse crops // Plant Dis. 1995. V. 79. № 4. P. 329-336.

124. Belanger R.R. The role silicon in plant-pathogen interaction: toward universal model // Proc. III Silicon in Agriculture Conf. / Ed. G.H. Korndorfer, Umuaramba: Universidade Federal de Uberlandia, 2005. P. 34–40.
125. Bocharnikova E.A., Matichenkov V.V., Pinsky D.L. The influence of soluble silica acids on behavior of heavy metals in soil and natural waters // Proc. World-wide Symposium Pollution in Large Cities. Italy, Venice/Padova, 1995. P. 43-51.
126. Bocharnikova E.A., Matichenkov V.V., G.H. Snyder. Technology for restoration of hydrocarbon polluted soils // 31<sup>th</sup> Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conf. Atlantic-city, NY, 1999. P.169-179.
127. Bocharnikova E.A., Matichenkov V.V. Influence of plant associations on the silicon cycle in the soil-plant system // Applied Ecology and Environmental Research. 2012. V. 10(4). P. 547-560.
128. Boe H.D., McAllister, T.A., Kokko E.G., Leggett F.L., Yankee L.J., Jakober K.D., Ha J.K., Shin H.T., Cheng K.J. Effect of silica on colonization of rice straw by ruminal bacteria // Animal Feed Sci. & Technol. 1997. V.65. №1-4. P.165-182.
129. Bowen P., Menzies J. Ehret D., Samuel L., Glass A.D.M. Soluble silicon sprays inhibit powdery mildew development on grape leaves // J. Am. Soc. Hortic. Sc. 1992. V.117. № 6. P. 906-912.
130. Carver T.L.W., Zeyen R.J., Ahlstrand G.G. The relation between insoluble silicon and success or failure of attempted penetration by powdery mildew (*Erysiphe graminis*) germlings on barley // Physiol. Plant Pathol. 1987. V.31. P.133-148.
131. Chadwick O.A., Hendricks D.M., Nettleton W.D. Silica in condense soils // Soil Soc.Soc. of Am. J. 1987. V.51. № 4. P. 975-982.
132. Cherif M., Asselin A., Belanger R.R. Defense responses induced by soluble silicon in cucumber roots infected by *Pythium* spp. // Phytopathology. 1994. V. 84. P. 236–242.
133. Cherif M., Belanger R.R. Use of potassium silicate amendments in recirculating nutrients solution to suppress *Pythium ultimum* on long English cucumber // Plant Dis. 1992. V. 76. P. 1008-1011.
134. Cherif M., Menzies J.G., Ehret D.L., Bogdanoff C., Belanger R.R. Yield of cucumber infected with *Pythium aphanidermatum* when grown with soluble silicon // Hort. Sci. 1994. V. 29. № 8. P. 896-897.
135. Chimney M. J. et al. Minimizing phosphorus release from newly flooded organic soils amended with calcium silicate slag: a pilot study // Wetlands Ecology and Management. 2007. T. 15. №. 5. P. 385-390.

136. Cornelis J. T., Delvaux B., Georg R. B., Lucas Y., Ranger J., Opfergelt S. Tracing the origin of dissolved silicon transferred from various soil-plant systems towards rivers: a review // Biogeosciences. 2011. V. 8(1). P. 89-112.
137. Correa-Victoria F.J., Datnoff L.E., Winslow M.D., Okada K., Friesen D.K., Danz J.I., Snyder G.S. Silicon deficiency of upland rice on highly weathered Savanna soil in Columbia. II. Diseases and grain quality // IX Conf. Int. de arroz para a America Latina e para o Caribe. Goiania, Goias, Brasil. 1994. P. 123-133.
138. Datnoff L.E., Raid R.N., Snyder G.H., Jones D.B. Evaluation of calcium silicate slag and nitrogen on brown spot, neck, and sheath blight development on rice // Biological and Cultural Tests for Control of Plant Diseases. 1990. № 5. P. 65.
139. Datnoff L.E., Raid R.N., Snyder G.H., Jones D.B. Effect of calcium silicate slag on blast and brown spot intensities and yields of rice // Plant Dis. 1991. V.75. P.729-732.
140. Datnoff L.E., Snyder G.H., Deren C.W. Influence of silicon fertilizer grades on blast and brown spot development and on rice yields // Plants Dis. 1992. V.76. P.1011-1013.
141. Datnoff L.E., Deren C.W., Snyder G.S. Silicon fertilization for disease management of rice in Florida // Crop Protec. 1997. V.16. № 6. P.525-531.
142. Davy H. J. Elements of Chemical Philosophy. N.Y.: Bradford & Inskeep, 1812. 296 p. Nicholson A., 1799. ed. 3, p. 138.
143. Davy H. Elements of Agricultural Chemistry. London: Longman, Hurst, et al., 1813.
144. Dean J.L., Todd E.H. Sugarcane rust in Florida // Sugar J. 1979. V. 42. P.10.
145. DeDatta S.K. Principles and practices of rice production. N.Y.: John Wiley & Sons, 1981. 618 p.
146. Deren C.W., Datnoff L.E., Snyder G.H. Variable silicon content of rice cultivars grown on Everglades Histosols // Plant Nutr. 1992. V. 15. № 11. P. 2363-2368.
147. Deren C. W., Datnoff L.E., Snyder G.H., Martin F.G. Silicon concentration, disease response and yield components of rice genotypes grown on flooded organic Histosols // Crop Sci. 1994. V.34. P.733-737.
148. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid // Geochim. Cosmochim Acta. 2000. V. 64(19). P. 3275–3281.
149. Dietzel M. Interaction of polysilicic and monosilicic acid with mineral surfaces // Water-Rock Interaction / Eds. I. Stober and K. Bucher. Netherlands: Kluwer, 2002. P. 207–235.
150. Djamin A.S., Pathak M.D. Role of silica in resistance to asiatic rice borer, *Chilo suppressalis* (Walker), in rice // Economic Entomology. 1967. V. 60. P. 347-351.

151. Dupius T., Tamby P., Dupuis J. Etude experimental de l'action des acides fulviques sur les gels silices-magnésies et les silicates magnésiens // Bull Assoc. Fr. Etude Sol. 1982. № 4. P. 241-252.
152. Elawad S.H., Green V.E. Silicon and the rice plant environment: A review of recent research // Riv. Riso, 1979. V. 28. P. 235-253.
153. Elliot C.L., Snyder G.S. Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw // J. Agric. Food. Chem. 1991. V. 39. P. 1118-1119.
154. Emadian S.F., Newton R.J. Growth enhancement of loblolly pine (*Pinus taeda* L.) seedlings by silicon // J. of Plant Physiol. 1989. V.134. № 1. P. 98-103.
155. Epstein E. Silicon. Ann. Rev. Plant Physiol // Plant Mol. Biol. 1999. V.50. P. 641-664.
156. Fox R.L., Silva J.A., Younge O.R., Plucknett D.L., Sherman G.D. Soil and plant silicon and silicate response by sugar cane // Soil Sci. Soc. Amer. 1967 b. V. 31. P. 775-779.
157. Gerashchenko B. I. et al. Stimulatory effect of aerosil on algal growth // Canadian J. of Microbiology. 2002. V. 48. № 2. P. 170-175.
158. Gnandi K., Boroon M. H. R., Dimitri D. D. Distribution, speciation, and extractability of cadmium in the sedimentary phosphorite of Hahotoé-Kpogamé (Southern Togo) // Aquatic Geochemistry. 2009. V. 15. № 4. P. 485-495.
159. Gong H. J., Chen K. M., Zhao Z. G., Chen G. C., Zhou W. J. Effects of silicon on defense of wheat against oxidative stress under drought at different developmental stages // Biologia Plantarum. 2008. V. 52(3). P. 592-596.
160. Goreti de Almieda, Oliveira M., Braga J.M., Flitora Feles F.F. Adsorcao e des locamento recipraco de silicio e fosfore in dos latossols do Friangulo Mincire // Revista Ieres Univ. fed Vicosa. 1986. V.33. № 189. P. 441-448.
161. Grundnofer H. Einfluss von silikataufnahme und - einlagerung auf den befall der rebe mit echtem mehltau // Diss. 1994. V. 114. № 7. P. 102-114.
162. Guo B., Lou Y., Liang Y., Zhang J., Hua H., Xi Y. Effects of nitrogen and silicon applications on the growth and yield of rice and soil fertility // Chinese J. of Ecology. 2004. V. 6. P. 33-36.
163. Guo X. H., Guo Z. G., Liu H. X., Zhou X. R. Benefits of silicon nutrition on plants and its enlightenment to turf grass research // Pratacultural Science. 2010. № 3.
164. HaiRong H., Bokhtiar S. M., Lin X., YangRui L., LiTao Y. Effect of silicon fertilization on yield and photosynthetic attributes in sugarcane (*Saccharum officinarum* L. hybrid) // Guangxi Agricultural Sciences. 2009. V. 40(12). P. 1564-1569.

165. Hall A.D., Morrison C.G.T. On the function of silica in the nutrition of cereals // Proceed. of the Royal Soc. of London. 1906. Ser. B. V. LXXVII. P. 455-477.
166. Hegazi M.F., Harfoush D.I., Mostafa M.H., Ibrahim I.K. Changes in some metabolites and oxidative enzymes associated with brown leaf spot of rice // Ann. Agric. Sc. 1993. V.38. № 1. P. 291-299.
167. Hodson M.J., Sangster A.G. Silica deposition in the influence bracts of wheat (*Triticum aestivum*). 1 Scanning electron microscopy and light microscopy // Can. J. Botany. 1988. V. 66. № 5. P. 829-837.
168. Hodson M.J., Sangster A.G. X-ray microanalysis of the seminal root of sorghum bicolor with particular reference to silicon // Annals of Bot. 1989. V. 64. № 6. P. 659-675.
169. Hodson M.J., White P.J., Mead A., Broadley M.R. Phylogenetic variation in the silicon (Si) composition of plants // Annals of Botany. 2005. V. 96. P. 1027–1046.
170. Isao S. The mode of organic fertilizer preparation // Japan pat. pending N 62-108789, publ. 20.05.1987.
171. Jiang D., Zeyen R.J., Russo V. Silicon enhances resistance of barley to powdery mildew (*Erysiphe graminis* f.sp. hordei) // Phytopathology. 1989. V. 79. P.1198.
172. Iler R.K. The Chemistry of Silica // N.Y.: Wiley, 1979. 896 p.
173. Ismunadji M. Utilization of cereal crop residues and its agricultural significance in Indonesia // Contr. Centr. Res. Inst. Agric. 1978. V. 37. P. 1-14.
174. Kang Y.S., Tang E.S., Nam M.H., Jung Y.T. Effect of cultural practices on reduction of flooding injury of rice // Res. Rep. of the Rural Develop. Admin., Rice, Kor. Rep., 1988. V. 30. № 1. P. 77-82.
175. Karmin Z. Formation of ferrihy drite by inhibition of grun rust structures in the presence of silicon // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1986. V. 50. № 1. P. 247-254.
176. Kawaguchi K., Kyuma K. Paddy Soil in Tropical Asia: Their Material Nature and Fertility. Honolulu: The University Press of Hawaii, 1977.
177. Kim C.K., Lee S. Reduction of the incidence of rice neck blast by integrated soil improvement practice // Korean J. Plant Prot. 1982. V. 21. P.15-18.
178. Kim C.K., Rush M.C., MacKenzie D.R. Food-mediated resistance to the rice blast disease // The Wetlands and Rice in Subsaharan Africa / Eds. A.S.R. Juo, J.A. Lowe. Ibadan, Nigeria: IITA, 1986. P.15-169.
179. Knickmann E. Silizium und Pflanze // Landwirtsch. Forsch. 1962. V. 15. P. 130-134.

180. Korndorfer G.H., Lepesch I. Effect of silicon on plant growth and crop yield // Silicon in Agriculture / Eds. L.E. Datnoff, G.H. Snyder, G.H. Korndorfer. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 133-147.
181. Kozaka T. Control of rice blast by cultivation practices in Japan // The Rice Blast Disease. Baltimore: John Hopkins Press, 1965. P. 421-438.
182. Kubota M. Reasonable application of rice straw to wet and semiwet paddy fields with heavy clay soil in Niigata // J. of the Niigata Agr. Experimental Stat. 1992. № 39. P. 169-174.
183. Kumbhar C.T., Nevase A.G., Savant N.K. Rice hull ash applied to soil reduces leaf blast incidence // Intern. Rice Res. Notes. 1995. V. 20. P. 23-24.
184. Kunoh H. Ultrastructure and mobilization of ions near infection sites // Annual Rev. of Phytopathol. 1990. V. 28. P. 93-111.
185. Lee T.S., Hsu L.S., Wang C.C., Jeng Y.H. Amelioration of soil fertility for reducing brown spot incidence in the paddy fields of Taiwan // J. Agric, Res. China. 1981. V. 30. P. 35-49.
186. Leibigh J. Chemistry in Its Application to Agriculture and Plant Physiology. London: Taylor and Walton, 1840. 345 p.
187. Leusch H.J., Buchenaner H. Effect of soil treatments with silica-rich lime fertilizers and sodium trisilicate on the incidence of wheat by *Erysiphe graminis* and *Septoria nodorum* depending on the form of N-fertilizer // J. Plant Dis. and Protection. 1989. V. 96. P. 154-172.
188. Li Y. Y., Liu S. Q., Ji J. H., Tong Y. X., Liu Y., Zhang M. Y. Effect of silicon fertilizer on nutrition and yield of rice under the condition of iron and manganese stress // Proc. 5th Int. Conf. Silicon in Agriculture. 2011. China. P. 107.
189. Lindsay W.L. Chemical Equilibria in Soil. N.Y.: John Wiley & Sons, 1979. 449 p.
190. Lou G., Huang P.M. Hydroxy-aluminosilicate interlayers in montmorillonite: implications for acidic environments // Nature. 1988. V. 335(6191). P. 625-627.
191. Ma J.F. Studies on beneficial effects of silicon on rice plants. Ph. D. Thesis. Kyoto University, 1990.
192. Ma J. F. Syndrome of aluminum toxicity and diversity of aluminum resistance in higher plants // Int. Review of Cytology. 2007. V. 264. P. 225-252.
193. Ma I.F., Takahashi E. Effect of silicate on phosphate availability for rice in a P-deficient soil // Plant and Soil. 1991. V.133. P. 151-155.
194. Ma J.F., Takahashi E. Soil, Fertilizer, and Plant Silicon Research in Japan. Netherlands: Elsevier, 2002, 281 p.

195. Malvick D.K., Percich J.A. Hydroponic culture of wild rice (*Zizania palustris* L.) and its application to studies of silicon nutrition and fungal brown spot disease // Can. J. Plant Sci. 1993. V. 73. № 4. P. 969-975.
196. Marsan F.A., Torrent J. Fragipan bonding by silica and iron oxides in a soil from northwestern Italy // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1989. V. 53. № 4. P. 1140-1145.
197. Mathai G., Paily P.V., Menon M.R. Effect of fungicides and silica in the control of sheath blight disease of rice caused by *Corticumsaskii* (Shirai) // Agr. Res. J. Kerala. 1978. V. 19. № 1. P. 79-83.
198. Matichenkov V.V. The using of silicon metal-industry wastes in environmental friendly agrotechnologies // XVI World Congress on Soil Science. Acapulco, Mexico. 1994. V. 9. P. 345-346.
199. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A. Silicon soil state and biogeochemical balance in forest and grass ecosystems // Sustainable development: the view from the less industrialized countries. San Jose: UNED press, 1994. P. 453-467.
200. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A., Snyder G.H. The management of heavy metal behavior and mobility in the soil-plant system // Proc. 31<sup>th</sup> Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conference. Atlantic-city, N.Y.: 1999. P. 614-623.
201. Matichenkov V. V., Bocharnikova E. A. The relationship between silicon and soil physical and chemical properties // Silicon in Agriculture / Eds. L.E. Datnoff, G.H. Snyder, G.H. Korndorfer. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 209-219.
202. Matichenkov V.V., Calvert D.V. Silicon as beneficial element for sugarcane // J. Am. Soc. Sugarcane Technol. 2002. V. 22. P. 21-30.
203. Matichenkov V.V., Calvert D., Snyder G.H., Bocharnikova E.A. Effect of Si fertilization on growth and P nutrition of Bahiagrass // Proc. Soil Crop Sci. Florida. 2001. V. 60. P. 30-37.
204. Matichenkov V., Bocharnikova E. Si in horticultural industry // Plant Mineral Nutrition and Pesticide Management. Amsterdam: Kluwer Academic Press, 2004. P. 217-239.
205. Matsuyama N. The effect of ample nitrogen fertilizer on cell-wall materials and its significance to rice blast diseases // Annals of the Phytopathological Soc. of Japan, 1975. V. 42. P. 56-61.
206. Maxwell F.G., Jenkons J.N., Parrott W.L. Resistance of plants to insects // Advan. Agron. 1972. V. 24. P. 187-265.
207. Maxwell W. Lavas and soils of the Hawaiian Islands // The American Naturalist. 1898. V. 32. № 378. P. 537-539.

208. Mays D.A., Anaele A. Wood ash utilization of fine turf liming and fertilization // Amer. Soc. Agron. Annual Meet. Cincinnati, 1993. P. 342.
209. Menzies J.G., Ehret D.L., Glass A.D.M., Helmer T., Koch C., Seywerd F. Effects of soluble silicon on the parasitic fitness of *Sphaerotheca fuliginea* on *Cucumis sativus* // Phytopathology. 1991. V. 81. P. 84-88.
210. Menzies N.W., Bell L.C., Edwards D.G. Effects of inoculation time and filtration technique on soil solution composition with particular reference to inorganic and organically complexed Al // Austr. J. Soil Res. 1991. V. 29(2). P. 223-238.
211. Miller W.P., Baharuddin M.K. Relationship of soil dispersibility to infiltration and erosion on Southeastern soils // Soil Sci. 1986. V. 142. P. 235-240.
212. Mitsui N., Takaton H. Nutritional study of silicon in graminaceous crops // Soil Sci. Plant Nutr., 1963, V. 9 (9). P. 49-50.
213. Moore D. The role of silica in protecting Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*) from attack by dipterous stem-boring larva (*Oscinella fruit* and other related species) // Ann. Apply. Biol. 1984. V. 104(1). P. 161-166.
214. Mortvedt I.I. Effects of calcium silicate slag application on sodium concentrations in plant tissues // Commun. Soil Sci. and Plant Anal. 1986. V. 17(1). P. 75-84.
215. Munk H. Zur bedeutung silikatisher stoffe bei der oungeung landwirtschaftlecker rulturpflanzen // Landwirt Forsch. 1982. V. 34. P. 264-277.
216. Munns R., Tester M. Mechanisms of salinity tolerance // Annu. Rev. Plant Biol. 2008. V. 59. P. 651-681.
217. Nanda H.P., Gangopadhyay S. Role of silicated cells of rice leaf on brown spot disease incidence by *Bipolaris Oryzae* // Int. J. Trop. Plant Dis. 1984. V. 2. P. 89-98.
218. O'Neill T.M. Investigation of glasshouse structure, growing medium and silicon nutrition as factors affecting disease incidence in cucumber crops // Med. Fac. Landbouw Rijksuniv Gent. 1991. V. 56. P. 359-367.
219. Norton L.D. Mineralogy of high calcium/sulfur-containing coal combustion by-products and their effect on soil surface sealing // Agriculture Utilization of Urban and Industrial by-products / Eds. D.L. Karlen, R.J. Wright, W.O. Kemper. 1995. P. 87-106.
220. Norton L.D., Hall G.E., Smeck N.E., Bigham J.M. Fragnap bonding in a late-Wisconsinian loss-derived soil in East-Central Ohio // Soil Sci. Soc. Am. J. 1984. V. 48. № 6. P. 1360-1366.

221. Ohata K., Kubo C., Kitani K. Relationship between susceptibility of rice plants to *Helmithosporium* blight and physiological changes in plants // Bull. Shikoku Agric. Exp. St. 1972. V. 25. P. 1-19.
222. Olivera M.G., Brada J.M., Jeles F.F. Silica and phosphorus reciprocal adsorption and discation in two Latosols from the Friangilo Mineiro area Brazil // Revista Ceres. 1986. V. 33. № 189. P. 441-448.
223. Osuna-Canizales F.J., DeDatta S.K., Bonman J.M. Nitrogen form and silicon nutrition effects on resistance to blast disease of rice // Plant & Soil. 1991. V. 135. P. 223-231.
224. Ota M., Kobayashi H., Kawaguchi Y. Effect of slag on paddy rice. 2. Influence of different nitrogen and slag levels on growth and composition of rice plant // Plant & Soil. 1957. V. 3. P. 104-107.
225. Panda N., Pradhan B., Samalo A.P., Rao P.S.P. Note on the relationship of some biochemical factors with the resistance in rice varieties to rice borer // Indian J. Agric. Sci. 1975. V. 45. P. 499-501.
226. Perry C.C., Keeling-Rucker T. Biosilicification: the role of the organic matrix in structure control // J. Biol. Inorg. Chem. 2000. V. 5. P. 537-550.
227. Ponamperyma F.N. Straw as a source of nutrients for wetland rice // Organic Matter and Rice. Los Banos, Philippines: Int. Rice Res. Inst., 1984. P.117-136.
228. Raid R.N., Anderson D.L., Ulloa M.F. Influence of cultivar and soil amendment with calcium silicate slag on foliar disease development and yield of sugarcane // Florida Agric. Exp. St. J. 1991. Ser. N R-01689.
229. O'Relly S.E., Sims J.T. Phosphorus adsorption and desorption in a sandy soil amended with high rates of coal fly ash // Com. Soil Sci. & Plant Anal. 1995. V. 26. № 17-18. P. 2983-2993.
230. Rothamsted Experimental Station Guide to the Classical Field Experiment. Norfolk: Lawes Agricultural Trust, 1991. 31 p.
231. Reichert J.M., Norton L.D. Fluidized bed bottom-ash effects on infiltration and erosion of swelling soil // Soil Sci.Soc. Am. J. 1994. V. 58. P. 1483-1488.
232. Reichert J.M., Norton L.D., Huang Chi-hua L.D. Sealing, amendment, and rain intensity effects on erosion of high-clay soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1994. V. 58. P. 1199-1205.
233. Reifenberg A., Buckwold S. J. The release of silica from soils by orthophosphate anion // Soil Science. 1954. V. 5. № 1. P. 106-115.

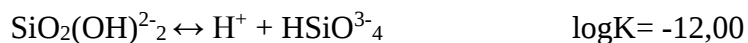
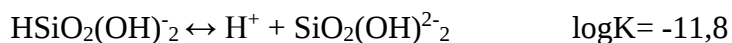
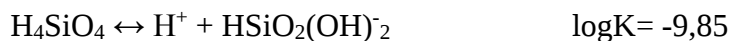
234. Rodgers-Gray B., Shaw M. Effects of straw and silicon soil amendments on some foliar and stem-base diseases in pot-grown winter wheat // Plant Pathol. 2004. V. 53. P. 733-740.
235. Salim M., Saxena R.C. Iron, silica, and aluminium stresses and varietal resistance in rice: effects on white-backed Planthopper // Crop. Sci. 1992. V. 32. P. 212-219.
236. Sang-Young N., Kyong M.K., Sang C.L., Jong C.P. Effects of lime and silica fertilizer application on grape cracking // Agric. Sci. Soil Fertil. 1996. V. 38. № 1. P. 410-415.
237. Sawant A.S., Patit V.H., Savant N.K. Rice hull ash applied to seedbed reduces deadhearts in transported rice // Inter. Rice Res. Notes. 1994. V. 19. P. 20-21.
238. Schindler P.W., Furst B., Dick R., Wolf P.O. Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{3+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  // Colloid and Interface Sci. 1976. V. 55(2). P. 469-475.
239. Semburg H., Raun N.R., Johnson G.V., Boman R.K. Effect of wheat straw inversion on soil water conservation // Soil Sci. 1995. V. 159. № 2. P. 81-89.
240. Sims J.T., Simard R.R., Joern B.C. Phosphorus loss in agricultural drainage: historical perspective and current research // J. Environ. Qual. 1998. V. 27. P. 277-293.
241. Singh K.P., Sarkar M.C. Phosphorus availability in soil as affected by fertilizer phosphorus, sodium silicate and farmyard manure // J. Indian Soc. Soil. Sci. 1992. V. 40. № 4. P. 762-767.
242. Song A., Li Z., Zhang J., Xue G., Fan F., Liang Y. Silicon-enhanced resistance to cadmium toxicity in *Brassica chinensis* L. is attributed to Si-suppressed cadmium uptake and transport and Si-enhanced antioxidant defense capacity // J. Hazardous Materials. 2009. V. 172. P. 74-83.
243. Snyder G.H., Jones D.B., Gascho G. Silicon fertilization of rice on Everglades Histosols // J. Soil Sci. Soc. Am. 1986. V. 50. P. 1259-1263.
244. Snyder G.H., Matichenkov V.V., Datnoff L.E. Silicon // Handbook of Plant Nutrition / Eds. A. V. Barker and D. J. Pilbeam. Massachusetts University, 2006. P. 551-568.
245. Stenicka S., Narovec V. The effect of amphibolite rock meal from the stone mine at Marcovice village on selected physical and chemical properties of podzolic forest soils in the laboratory test // Zpravy Leshicheho Vyzkumy. 1994. № 3. P. 13-16.
246. Su Y. H., McGrath S. P., Zhao F. J. Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley // Plant & Soil. 2010. V. 328. № 1-2. P. 27-34.
247. Suntheim R.W.L. Significance of silicon in plant nutrition // Archiv fuer. Acherund Pflanzum und Boden. 1986. V. 30. № 12. P. 737-744.

248. Takahashi Y. Nutritional studies on development of *Helminthosporium* leaf spot // Proc. Symp. on Rice Diseases and Their Control by Growing Resistance Varieties and Other Measures. Tokyo, Japan, 1967. P. 157-170.
249. Takahashi K., Nonaka K. Available silicates in paddy soils. Part 2. Development of method of measuring available silicates and its application to soil silicate analysis // Bull. Shikoku Agric. Exp. St. 1986. № 47. P. 16-39.
250. Takijima Y.H., Wijayaratna M.S., Soneviratne C.J. Nutrient deficiency and physiological disease of lowland rice in Ceylon. 3. Effect of silicate fertilizers and dolomite for increasing rice yield // Soil Sci. Plant Nutr. 1970. V. 16. P. 11-16.
251. Tan K.H. The effect of interaction and adsorption of silica on structural changes in clay minerals // Soil Sci., 1982, v. 134(5), p. 300-307.
252. Tanaka A., Park Y.D. Significance of the absorption and distribution of silica in the rice plant // Soil Sci. 1966. V. 12. P. 191-195.
253. Telysheva G., Shulga G. Silicon-containing polycomplexes for protection against wind erosion of sandy soil // J. Agric. Engin. Res. 1995. V. 62. № 4. P. 221-228.
254. Thomas G. W., Peaslee D. E. Testing soils for phosphorus // Soil Testing and Plant Analysis. 1973. P. 115-132.
255. Tokunaga Y. Potassium silicate: A slow release potassium fertilizer // Fert. Res. 1991. V. 30. P. 55-59.
256. Ukwungwu M.N. Effect of silica content of rice plants on damage caused by the larvae of *Chilo zacconius* (Lepidoptera: Pyralidae) // WARDA Tech. Newsletter. 1984. V. 5. P. 20-21.
257. Van Kauwenbergh S. J. World phosphate rock reserves and resources. IFDC Publications. Alabama. 2010, 59 p.
258. Verma T.S., Minhas R.S. Effect of iron and manganese interaction on paddy yield and iron and manganese nutrition in silicon-treated and untreated soils // Soil Sci. 1989. V. 147. № 2. P. 107-115.
259. Volk R.J. Silicon content of the rice plant as a factor influencing its resistance to infection by the blast fungus *Piricularia oryzae* // Phytopathology. 1958. V. 48. P. 179-184.
260. Volker H., Nudling W., Adam K. Verfahren zur herstellung eines mehrnahrstoffduners // Felswerke Peine-Salzgitter GmbH, Pat. 3538411.5 Germany. Patent pending 29.10.1985.
261. Wadham M.D., Parry P.W. The silicon content of *Oryza sativa* L. and its effect on the grazing behaviour of *Agriolimax reticulatus* Muller // Annals of Bot. 1981. V. 48. P. 399-402.

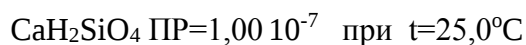
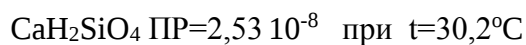
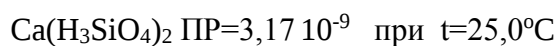
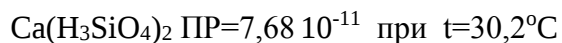
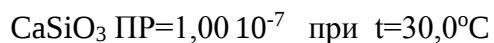
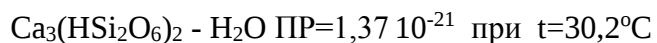
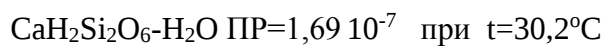
262. Wallace A. Relationships among nitrogen, silicon, and heavy metal uptake // *Soil Sci.* 1989. V. 147. № 6. P. 457-460.
  263. Wallace A. Participation of silicon in cation-anion balance as a possible mechanism for aluminum and iron tolerance in some gramineae // *Plant Nutr.* 1993. V. 16. P. 547-553.
  264. Wallace A., Romney E.M., Mueller R.T. Nitrogen-silicon interaction in plants grown in desert soil with nitrogen deficiency // *Agron.* 1976. V. 68(3). P. 529-530.
  265. Werner D., Roth R. Silicon metabolism // *Inorganic Plant Nutrition* / Eds. A. Lauch, R.L. Bielsky. N.Y.: Springer-Verlag, 1983. V. 15b. P. 682-694.
  266. Winslow M.D. Silicon, disease resistance and yield of rice genotypes under upland cultural conditions // *Crop. Sci.* 1992. V. 32. P. 1208-1213.
  267. Wolly J.T. Sodium and silica as nutrients for the tomato plants // *Plant Physiol.* 1957. V. 32(4). P. 317-321.
  268. Yamauchi M., Winslow M.D. Effect of silica and magnesium on yield of upland rice in humid tropics // *Plant Soil.* 1987. V. 113. № 2. P. 265-269.
  269. Yang X. J., Zhu C. Y., Du Y. X., Ruan H. C., Guan R. F., Chen F. R. Effects of nitrogen, potassium and silicon fertilizer on growth and resistance of rice seedlings against *Magnaporthe grisea* (rice blast disease) // *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 1, 002, 2008. P. 2-8.
  270. Yoshida S. Chemical aspects of the role of silicon in physiology of the rice plant // *Bull. Nat. Inst. Agric. Sci.* 1965. Ser. B. № 15. P. 1-58.
  269. Yoshida S. The physiology of silicon in rice // *Food Fert. Tech. Centr. Bull.* 1975. № 25.
  271. Yoshida S. The availability of silicon in paddy soil // *Paddy Soil Science* / Ed. Kawagushi. Kodansha, Tokyo, Japan, 1978. P. 293-299.
  272. Yoshida S., Javaseo S.A., Ramirez E.A. Effect of silica and nitrogen supply on some leaf characters of the rice plant // *Plant & Soil.* 1969. V. 31. P. 48-56.
  273. Zhang Z. An analysis of effect of yield increase by returning wheat straw to the fields from soil betterment // *Agr. Res. in Arid Areas.* 1991. № 1. P. 52-58.
  274. Zippicotte J., Zippicotte J. Fertilizer. Pat. USA N238240. Publ. Official Gazette of the Anted States Patent Office, 1881. V.19. № 9. P. 496.
- [http://www.eplantscience.com/index/plant\\_nutrition/beneficial\\_elements/silicon/references.php](http://www.eplantscience.com/index/plant_nutrition/beneficial_elements/silicon/references.php)

## Приложения

Диссоциация кремниевой кислоты



Некоторые произведения растворимости силикатов кальция (Справочник по растворимости солевых систем т. IV, М., Госхимиздат, 1963. с. 2469-2470



Некоторые константы растворимости фосфатов и силикатов:

|                                                                                                                                         | Log K  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $\beta\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                      | 13,27  |
| $\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                           | 14,23  |
| $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                                  | 39,62  |
| $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                                       | 37,82  |
| $\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$                                                          | -9,71  |
| $\text{H}_3\text{SiO}_4^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$                                                     | -11,80 |
| $\text{H}_2\text{SiO}_4^- \leftrightarrow \text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}^+$                                                              | -12,00 |
| $\text{HSiO}_4^- \leftrightarrow \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}^+$                                                                        | -12,00 |
| $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$      | 30,39  |
| $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 12\text{H}^+ = 6\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$     | 61,75  |
| $\text{FeSiO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                           | 14,79  |
| $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                                      | 19,79  |
| $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{FeH}_2\text{PO}_4^+$                                                                  | 2,70   |
| $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{FeHPO}_4 + \text{H}^+$                                                                | -3,60  |
| $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$                                                               | 5,43   |
| $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{FeHPO}_4^+ + \text{H}^+$                                                              | 3,71   |
| $\text{MnSiO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                           | 10,25  |
| $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                                      | 24,45  |
| $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = 2\text{Zn}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                                      | 13,15  |
| $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$ | 3,80   |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{Zn}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$                                                         | 1,60   |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{Zn}_2\text{HPO}_4^+ + \text{H}^+$                                                     | -3,90  |
| $\text{PbSiO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                           | 5,94   |
| $\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Pb}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$                                 | 18,45  |
| $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{PO}_4^-$                                                       | -9,85  |
| $\text{PbHPO}_4 + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$                                                                | -4,25  |
| $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}^+ = 3\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{PO}_4^-$                                                | -5,26  |
| $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}^+ = 4\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$                   | 2,24   |