

УДК 631.4

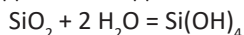
**РОЛЬ КРЕМНИЯ В ОРГАНИЗМАХ И ПОЧВАХ****Матыченков В.В., доктор биологических наук  
ИФПБ РАН, e-mail: vvmatichenkov@yandex.ru**

**Ключевые слова:** классификация, дефицит доступного кремния, почва, растение, цикл кремния.

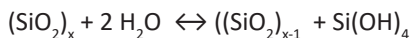
Представлен обзор литературы о роли кремния в системе почва-растение. Предложена классификация кремниевых соединений в почве, основанная на их биогеохимической активности. Описана методика определения содержания активных форм кремния, позволяющая оценить их актуальное и потенциальное количество. Разработана классификация почв по уровню дефицита активных форм Si. Определена интенсивность биогеохимического круговорота кремния в системе почва-растение и предложена принципиальная схема этого цикла.

**Введение.** 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 равен 29,5; массовое содержание в земной коре – 23,8%. 87% всей литосферы составляют кислородсодержащие соединения Si – кварц и силикаты.

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

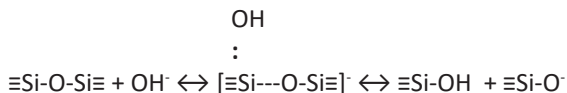


или



Однако более правильно процесс растворения силикатов рассматривать как процесс гидратации-дегидратации, где катализатором является OH- ион (1). Установлено, что процесс растворения диоксида кремния происходит по сложной схеме, так как необходимо расщепить

связь  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Предполагают, что при этом образуется неустойчивый промежуточный 5-и координационный комплекс кремния. Реакция расщепления этой связи относится к нуклеофильному типу замещения (2):



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

Большая часть работ, посвященных исследованиям кремния в почве, относится к изучению различных почвенных минералов, что является логичным, поскольку основная масса соединений кремния в почве представлена диоксидом кремния и различными алюмосиликатами (4, 5). Однако кроме твердых соединений, в почвенном растворе постоянно присутствуют растворимые формы Si – моно- и поликремниевые кислоты, кремний-органические соединения, обладающие высокой химической и биологической активностью (6, 7).

Анализ литературных и полученных нами данных позволил предложить новую классификацию соединений кремния в почве, в которой особое внимание уделено биогеохимически активным формам кремния (рис. 1).

Содержание растворимых соединений кремния, а также соединений, способных обеспечивать поступление кремния в почвенный раствор, является важной характеристикой кремниевого состояния почв. При изучении кремниевого состояния почв необходима оценочная шкала. Поскольку центральное место в цикле и балансе кремния в системе почва-растение занимает монокремниевая кислота, то содержание именно этого соединения должно быть в основе такой оценки. Необходимо также учитывать состояние почвы-момента и почвы-памяти. Содержание монокремниевой кислоты в данный момент, определяемое в водной вытяжке из свежей почвы, названо нами актуальным Si. Однако кроме этой формы, в почве находятся соединения кремния твердых фаз, которые со временем могут переходить в раствор. Этот кремний предложено назвать потенциальным Si. Это кремний, извлекаемый из почвы кислотной вытяжкой (0,1 n HCl).

Нами было показано, что существует тесная взаимосвязь между содержанием актуального и потенциального Si. Образование актуаль-



Рисунок 1 – Классификация кремниевых соединений в почве

ного Si или монокремниевой кислоты в почвенном растворе обеспечивается растворением потенциального Si. Для оценки уровня дефицита доступного для растений Si в почвах необходимо иметь информацию об обеих формах кремния, однако на практике более удобно пользоваться одним параметром. Таким комплексным параметром может быть содержание активного Si. Была предложена следующая формула определения активного кремния в почве:

$$\text{Активный Si} = 10 \times \text{Актуальный Si} + \text{Потенциальный Si}$$

Анализ полученных данных о содержании различных форм Si в почвах позволил составить и предложить следующую градацию почв по дефициту доступного для растений Si (табл. 1).

Отсутствие дефицита Si характерно для почв с высоким уровнем плодородия (пойменные, вулканические, некультивируемые чернозе-

**Таблица 1 — Градация почв по дефициту доступного для растений кремния**

Уровень дефицита Si в почве	Формы кремния, Si мг/кг		
	актуальный Si	потенциальный Si	активный Si
Нет дефицита	>40	>600	>1000
Низкий уровень дефицита	20-40	300-600	500-1000
Дефицит	10-20	100-300	200-500
Высокий уровень дефицита	0-10	0-100	0-200

мы). Кремниевые удобрения или почвенные мелиоранты на этих почвах могут быть использованы для оптимизации фосфорного и азотного питания растений.

Низкий уровень дефицита Si характерен для некультивируемых почв с высоким и средним уровнем плодородия (серая лесная, бурая лесная, серая почвы). К почвам, имеющим низкий уровень дефицита кремния, относятся также черноземы и другие почвы с высоким уровнем плодородия, но интенсивно используемые в сельском хозяйстве. Кремниевые удобрения и мелиоранты на этих почвах позволят увеличить обеспеченность растений Si и повысить эффективность применяемых минеральных и органических удобрений, а также средств защиты растений.

Дефицит Si характерен для деградированных сельскохозяйственных угодий, почв с низким уровнем плодородия (дерново-подзолистые почвы). Si удобрения и мелиоранты обеспечат снижение скорости деградации или эрозии сельскохозяйственных почв, а также необходимый уровень кремниевого питания растений.

Высокий уровень дефицита Si характерен для сильно деградированных почв, песчаных почв. Недостаток активных форм Si существенно снижает урожайность сельскохозяйственных культур и эффективность вносимых агрохимикатов.

Кремний является неотъемлемым компонентом растений. Его содержание в золе колеблется от 0,16 до 8,4% и выше (8). Наибольшее количество Si содержится в злаках, зольность которых достигает 8-16% (9). Установлено, что кремний поглощается растениями в форме монокремниевой кислоты в виде гидрата  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , так как монокремниевая кислота  $\text{H}_3\text{SiO}_3$  не стабильна [10]. В растениях монокремниевая кислота

аккумулируется и полимеризуется либо в эпидермальных тканях (коре, листьях, корнях), либо трансформируется в различные виды фитолитов [11]. Транспорт кремния по растительным тканям осуществляется, предположительно, с помощью специальных транспортных белков (12).

Наиболее изученным прямым действием кремния на растения является повышение их устойчивости к биогенным и абиогенным стрессам (13, 14). В настоящее время выделяют несколько механизмов такого влияния. В 20 веке наиболее популярным объектом исследований было влияние кремния на механическое укрепление как самого стебля (устойчивость к полеганию растений), так и его участие в формировании двойного кутикулярного слоя листовых пластин, что предотвращает растение от избыточного испарения влаги и повышает устойчивость к заболеланиям и насекомым-вредителям (8, 15).

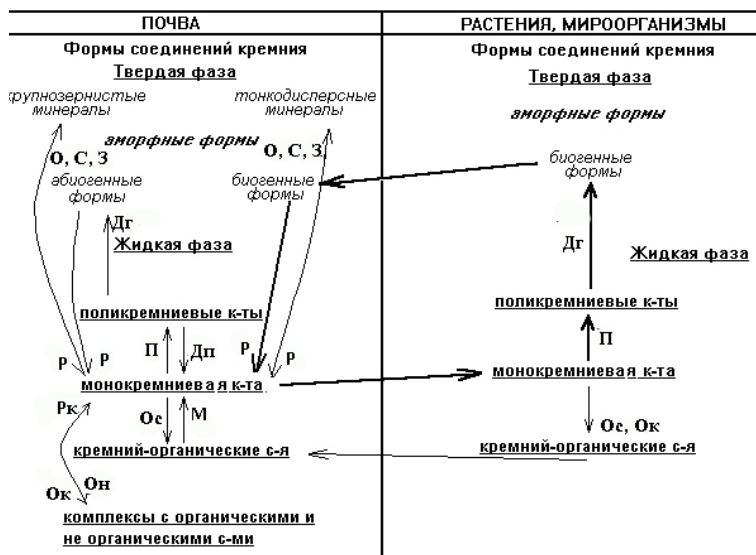
Ряд исследований показал, что оптимизация кремниевого питания приводит к увеличению стабильности как отдельных органелл (митохондрий, микропластов, хлоропластов), так и молекул (хлорофилла, ДНК, РНК) (16). Данный эффект усиливается при наличии стресс-фактора (17). Этот механизм может быть определён как молекулярный.

В последнее время большое внимание уделяют возможности снижать негативное влияние тяжелых металлов и металлоидов на растения с помощью кремниевых удобрений или кремнийсодержащих почвенных мелиорантов (18). Предполагают, что положительное действие кремния в первую очередь обусловлено химическими свойствами монокремниевой кислоты, которая способна осаждать эти элементы и тем самым снижать их токсичность (19).

К биохимическому механизму влияния кремниевых соединений на устойчивость растений к стресс-факторам можно отнести снижение интенсивности окислительных процессов, инициированных этими факторами (20). Доказательством существования подобного механизма служит увеличение содержания ряда стресс-ферментов при внесении соединений кремния (21).

Современные тенденции развития науки свидетельствуют о необходимости системного подхода при исследовании природных объектов и процессов, поэтому важно определить место и функции кремния не только отдельно в почве и отдельно в растениях, но и 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 (22). У высших растений процесс поглощения происходит как через корни, так

и листья. Это первоначальное звено биогеохимического цикла кремния в системе почва-растение. Поглощенный кремний распределяется по растению неравномерно, в соответствии с потребностями организма.



**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**

Внутри растений монокремниевая кислота может полимеризоваться и участвовать в формировании кремний-органических соединений

(рис. 2). В свою очередь, поликремниевые кислоты в растениях способны дегидратировать с образованием фитоцитов – аморфного диоксида кремния сложной конфигурации. Эти новообразования локализованы внутри растительных клеток и в межклеточном пространстве (23).

Миграция кремния внутри растения скорее всего осуществляется преимущественно в форме поликремниевой кислоты с помощью специальных транспортных ферментов. 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, 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 растениями.

**Заключение.** Оценки объемов и интенсивности кремниевого цикла в природных и антропогенных системах позволяют сделать вывод, что во многих случаях нехватка доступного для растений кремния является лимитирующим фактором продуктивности экосистемы и ее экологической устойчивости.

*Библиографический список:*

1. Iler R. The chemistry of silica, Wiley, 1979
2. Борисов М.В. Экспериментальное исследование форм нахождения кремнекислоты в растворах // Автореф., кан. дисс. 1976, МГУ.
3. Князькова И.С. Исследование состояния кремнезема в водных растворах // Автореф. канд. дисс. 1974, МГУ.
4. Костина А. И. Минералы как основа почвы // Образование, Экология, Практика, 2018. С. 179-181.
5. Nakamura S. et al. Platy layer silicate minerals for controlling residual strength in landslide soils of different origins and geology //Geology, 2010. Т. 38. №. 8. С. 743-746.

6. Матыченков И. В. и др. Подвижные кремниевые соединения в системе почва-растение и методы их определения // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение, 2016. №. 3.
7. Babu T. et al. Release and sorption pattern of monosilicic acid from silicon fertilizers in different soils of Louisiana: a laboratory incubation study // Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2016. Т. 47. №. 12. С. 1559-1577.
8. Epstein E. Silicon // Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol, 1999. V.50. P.641-664.
9. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц А.Ю. Кремний и жизнь. Рига, Zinatne, 1978.
10. S. Yoshida. The physiology of silicon in rice // Food Fert. Tech. Centr., Tech. Bull. Taipei, Taiwan, 1975. №.4.
11. S. Mann, G.A. Ozin. Synthesis of inorganic materials with complex form // Nature, 1996. V.382. P.52-57.
12. Gaur S. et al. Fascinating impact of silicon and silicon transporters in plants: A review // Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020. Т. 202. С. 110885.
13. Козлов А. В., Куликова А. Х., Яшин Е. А. Роль и значение кремния и кремнийсодержащих веществ в агроэкосистемах // Вестник Мининского университета, 2015. №. 2 (10).
14. Meharg C., Meharg A. A. Silicon, the silver bullet for mitigating biotic and abiotic stress, and improving grain quality, in rice? // Environmental and Experimental Botany, 2015. Т. 120. С. 8-17.
15. Winslow M. D. Silicon, disease resistance, and yield of rice genotypes under upland cultural conditions // Crop science, 1992. Т. 32. №. 5. С. 1208-1213.
16. Бочарникова Е. А. и др. Влияние оптимизации кремниевого питания на устойчивость ДНК ячменя // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение, 2014. №. 2.
17. Ghassemi-Golezani K., Lotfi R. The impact of salicylic acid and silicon on chlorophyll a fluorescence in mung bean under salt stress // Russian journal of plant physiology, 2015. Т. 62. №. 5. С. 611-616.
18. Adrees M. et al. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of heavy metal toxicity in plants: a review // Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015. Т. 119. С. 186-197.
19. Bhat J. A. et al. Role of silicon in mitigation of heavy metal stresses in crop plants // Plants, 2019. Т. 8. №. 3. С. 71.
20. Garg N., Bhandari P. Interactive effects of silicon and arbuscular mycor-



- rhiza in modulating ascorbate-glutathione cycle and antioxidant scavenging capacity in differentially salt-tolerant *Cicer arietinum* L. genotypes subjected to long-term salinity // *Protoplasma*, 2016. Т. 253. №. 5. С. 1325-1345.
21. Balakhnina T. I. et al. Effects of silicon on growth processes and adaptive potential of barley plants under optimal soil watering and flooding // *Plant Growth Regulation*, 2012. Т. 67. №. 1. С. 35-43.
22. Bocharnikova E. A. et al. Influence of plant associations on the silicon cycle in the soil-plant ecosystem // *Applied Ecology and Environmental Research*, 2012. Т. 10. №. 4. С. 547-560.
23. Гольева А.А. Биогеохимия аморфного кремнезема в растениях и почвах // *Почвы, биогеохимические циклы и биосфера*. М.: Товарищество научных изданий КМК. (Ред.) Глазовский Н.Ф., 2004. С. 137–159.

## THE ROLE OF SILICON IN ORGANISMS AND SOILS

*Matichenkov V. V.*

**Key words:** *classification, available silicon deficiency, soil, plant, Si cycle.*

*An overview is present about the role of silicon (Si) in the soil-plant system. The classification of soil Si compounds based on their biogeochemical activity is proposed. The method to determine active forms of Si is described that allows their actual and potential amounts to be evaluated. The soil classification by the level of deficiency of active Si forms is developed. The intensity of the biogeochemical Si cycle in the soil-plant system is assessed and the cycle scheme is presented.*