

УДК 631.414

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В ГУМУСОВЫХ СИСТЕМАХ

© 2009 г. Г. Н. Федотов, академик Г. В. Добровольский,
член-корреспондент РАН С. А. Шоба,
Т. Ф. Рудометкина, М. С. Черич, В. С. Шалаев

Поступило 29.07.2009 г.

Наличие в почвах коллоидной составляющей и ее определяющее влияние на свойства почв известны с начала прошлого века [1]. Следует отметить, что при изучении коллоидной составляющей почв использовали в основном аналитические методы. В результате представления о наноструктурной организации почв весьма ограничены.

Было показано [2], что почвенные гели — армированный микро- и наночастицами гумусовый студень. При этом в почвах существуют гелевые структуры нескольких типов [3, 4]. Одни из них легче выделяются из почв и представляют собой глино-гумусовые системы, другие обогащены полуторными оксидами и прочнее удерживаются почвами.

Все полученные данные свидетельствовали о том, что основой коллоидной составляющей почв в гумусово-аккумулятивных горизонтах является гумус. Однако представления о его наноструктурной организации и об изменении этой организации под влиянием различных факторов в почвоведении отсутствуют.

Цель работы — исследование наноструктурной организации гумусовых систем с позиций изменений, которые могут происходить с гумусовым студнем.

В качестве образцов гумусовых систем изучали щелочные вытяжки из низинного торфа — торфяные клеи, которые получали из образцов торфяной почвы, отобранных в пойме р. Яхромы. Использовали растворы КОН при соотношении торф:КОН = 1:10. Полученную суспензию кипятили в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры, настаивали еще 1 ч и отделяли щелочную вытяжку от осадка центрифугированием. Затем проводили обработку полученного раствора катионитом КУ-2 в Н-форме. Модификатор вво-

дили либо перед обработкой гумусовых систем катионитом, либо после обработки. Содержание гумуса в торфяных клеях определяли по методу Тюрина [5]. Использовали системы с концентрацией гумуса 10 г/л.

Электронно-микроскопические исследования проводили, используя растровый электронный микроскоп JEOL-6060A (фирма JEOL, Япония) с вольфрамовым катодом.

При изучении взаимодействия гумусовых систем с каолинитом было обнаружено образование периодических коллоидных структур (рис. 1). Природа этих систем и причины их образования неизвестны.

Трудно было предположить, что частицы каолинита размером десятки и сотни микрон, полученные при перетирании каолинита в ступке, под влиянием гумуса превращаются в неорганические наночастицы размером порядка 20 нм, располагающиеся на расстоянии друг от друга. Следует отметить, что подобные структуры возникали при добавлении избытка каолинита в гумусовые системы вне зависимости от их pH.

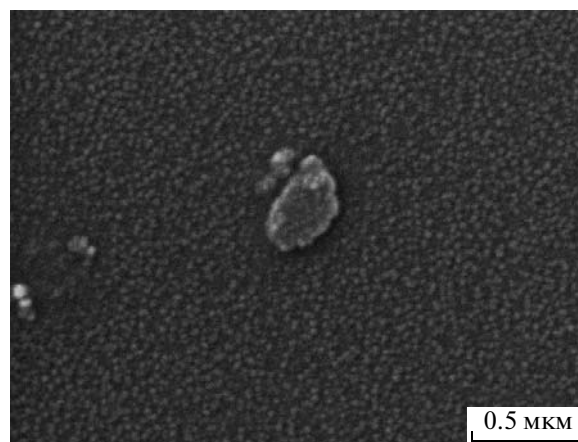


Рис. 1. Микрофотография торфяного клея после взаимодействия с каолинитом.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Московский государственный университет леса,
Мытищи Московской обл.

Проведенный химический анализ показал, что внесение в гумусовые системы каолинита с последующим отделением его частиц центрифугированием изменяет их состав незначительно. Несколько возрастало содержание алюминия — с 0.25 до 1%, а кремниевая кислота в торфяной клей практически не переходила. Это совпадало с данными по разложению минералов органическими кислотами [6, 7].

Обращало на себя внимание, что процесс образования наноструктур наблюдался в гумусовых системах в течение примерно 2 нед после их приготовления и прекращался по прошествии 3–4 нед. Было выдвинуто предположение о старении торфяных клеев. Для того чтобы понять, в чем оно заключается, провели потенциометрическое титрование, а также сняли ИК-спектры свежих торфяных клеев и полученных при обработке катионитом через 1 и 2 мес после приготовления вытяжки из торфа. Из полученных данных следовало, что со временем в гумусовых системах возрастало количество карбоксильных групп. Был сделан вывод об окислении гумуса при хранении, что совпадало с ранее полученными данными о фотоокислительной деструкции гуминовых кислот [8].

Таким образом, при переходе небольшого количества алюминия из каолинита в гумусовые системы наблюдается возникновение периодических наноструктур, однако они не образуются при повышении концентрации карбоксильных групп в гумусе торфяных клеев.

Компоненты торфяного клея: макромолекулы гумуса, являющиеся основой клея, различные органические олигомерные и низкомолекулярные вещества, а также неорганические ионы, гидроксополимеры и наночастицы. Макромолекулы гумуса содержат большое число функциональных групп. Это вещества амфифильной природы [9]. Между собой и с другими органическими молекулами они взаимодействуют, в первую очередь, с образованием слабых связей, давая супрамолекулярные ансамбли [10, 11]. Неорганические ионы, гидроксополимеры и коллоидные частицы входят в состав этой системы, по-видимому, за счет взаимодействия с кислотными группами, уменьшая гидрофильность гумуса. Фактически мы имеем дело с полиэлектролитной амфифильной системой, в которой вводимые добавки изменяют гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. Как хорошо известно, в подобных системах при незначительном изменении условий наблюдаются перестройка наноструктуры и микрофазное расслоение [12, 13]. Возникают, в частности, и структуры, подобные тем, которые были обнаружены нами.

Влияние старения торфяных клеев на процесс микрофазного расслоения, вероятно, связано с тем, что увеличение концентрации карбоксиль-

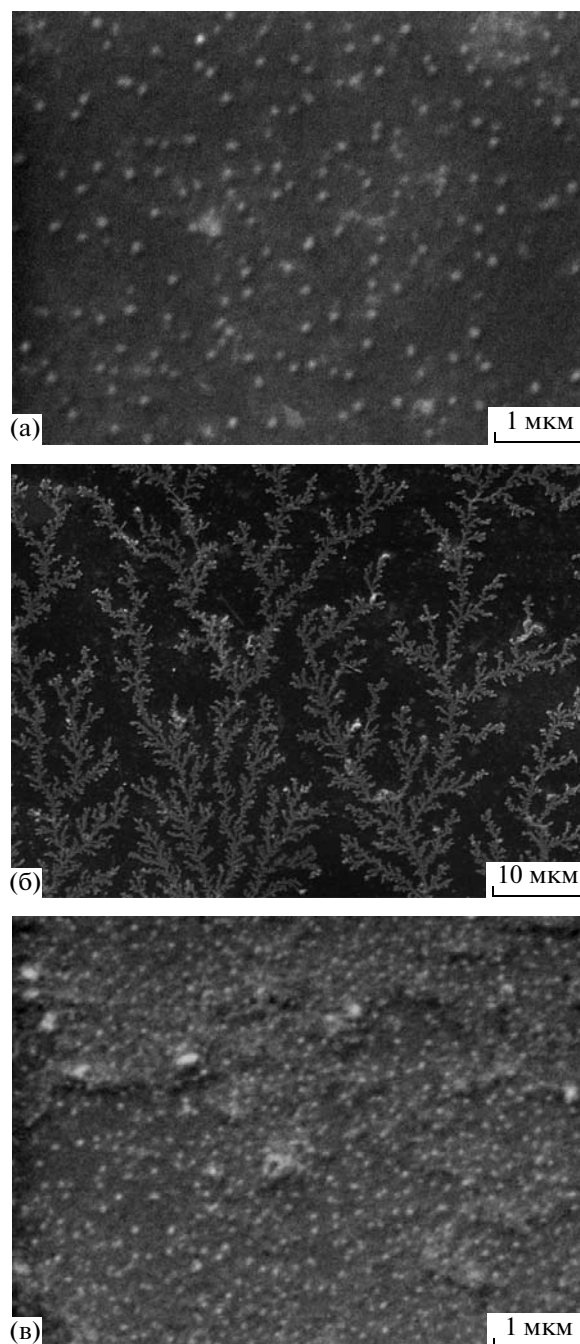


Рис. 2. Влияние концентрации алюминия в торфяных клеях на вид наноструктур, образующихся при микрофазном расслоении гумуса. Содержание алюминия, мас. %: а — 2.3, б — 3.1, в — 5.0.

ных групп в торфяных клеях приводит к росту гидрофильности гумуса и алюминия из каолинита становится недостаточно для осуществления расслоения.

Для проверки таких предположений были получены гумусовые системы с содержанием алюминия 1–5% путем введения алюмината калия в торфяной клей перед обработкой катионитом и

проведено их электронно-микроскопическое исследование.

Обнаружено, что в интервале концентраций 2.3–3.1% наблюдается отчетливо выраженный переход от двухфазной системы, в которой выделение более плотной фазы (светлые области) носит хаотический характер (рис. 2а), к дендритным структурам (рис. 2б). При дальнейшем повышении концентрации алюминия начинают образовываться палочкообразные частицы, которые выделяются отдельно и входят в состав дендритных структур. При концентрации алюминия 5% и выше дендритные структуры исчезают, возникают периодические коллоидные структуры с большой концентрацией частиц плотной фазы (рис. 2в).

Наличие упорядоченности в расположении наночастиц выделяющейся фазы при взаимодействии гумусовых систем с каолинитом и меньший размер выделяющихся частиц, по-видимому, связаны с образованием при обработке торфяных клеев катионитом в Н-форме сначала клубков гумуса, в которые затем поступает алюминий из каолинита. Микрофазное расслоение наблюдается внутри каждого такого клубка. Об этом свидетельствует увеличение расстояний без нарушения порядка в упаковке между элементами периодических коллоидных структур в процессе разбавления торфяных клеев, полученных при взаимодействии с каолинитом.

В результате введения в щелочные торфяные клеи алюминия в виде алюмината калия меняется порядок процессов, происходящих при ионообменной обработке. Вероятно, сначала выделяется фаза, обогащенная алюминием, а затем начинают образовываться клубки гумуса, что и приводит к неупорядоченному расположению обогащенной алюминием фазы.

Следует отметить, что микрофазное расслоение в гумусовых системах, обусловленное изменением их гидрофильно-гидрофобных свойств, должно происходить под влиянием не только многозарядных катионов, но и многих других частиц. Поэтому исследовали торфяные клеи при различном содержании в них полиэтиленгликоля. В этих системах тоже наблюдалось микрофазное расслоение с образованием периодических коллоидных структур.

Проведенные эксперименты свидетельствуют, что микрофазное расслоение в гумусовых системах широко распространено и должно вносить большой вклад в их наноструктурную организацию.

Почвенный гель, основой существования которого является гумус, — система, способная к перестройке наноструктуры путем микрофазного расслоения. Изменение наноструктурной организации должно влиять на свойства почвенных гелей и, как следствие, на свойства почв.

Проведенные нами эксперименты показали, что использование торфяных клеев с микрофазным расслоением позволяет в 2 раза снизить дозу их внесения для повышения водоустойчивости агрегатов дерново-подзолистой почвы до водоустойчивости агрегатов чернозема. Особенно эффективными оказались торфяные клеи, в которых образовывались дендриты.

Таким образом, использование микрофазного расслоения в почвенных гелях может явиться эффективным приемом управления свойствами почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гедройц К.К.* Учение о поглотительной способности почв. Петроград: РИКНКЗ, 1922. 56 с.
2. *Федотов Г.Н.* Гелевые структуры в почвах. Дис. д-ра биол. наук. М.: Изд-во МГУ, 2006. 345 с.
3. *Тюлин А.Ф.* Органо-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 52 с.
4. *Федотов Г.Н., Быстрова О.Н., Мартынкина Е.А.* // ДАН. 2009. Т. 425. № 4. С. 492–496.
5. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. М.: Геос, 2006. 400 с.
6. *Кононова М.М., Александрова И.В., Титова Н.А.* // Почвоведение. 1964. № 10. С. 1–12.
7. Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. М.: Наука, 1968. 177 с.
8. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
9. *Милановский Е.Ю.* Гумусовые вещества как система гидрофобно-гидрофильных соединений. Автореф. дис. д-ра биол. наук. М.: Изд-во МГУ, 2006. 94 с.
10. *Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. М.: Академкнига, 2007. Т. 1. 480 с.
11. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
12. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* // УФН. 1997. Т. 167. № 2. С. 113–128.
13. *Халатур П.Г.* // Сорос. образоват. журн. 2001. Т. 7. № 4. С. 36–43.