

УДК 631.414

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЧВЕННЫХ ГЕЛЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2008 г. Г. Н. Федотов, Д. М. Иткис, В. И. Путляев,  
Г. Г. Омелянюк, М. В. Никулина

Представлено академиком Ю.Д. Третьяковым 03.03.2008 г.

Поступило 03.03.2008 г.

Экспериментами по изучению ряда химических и физических свойств почв и их изменения после добавления воды в сухие почвы, а также методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов установлено, что в почвах коллоидные частицы фиксированы на расстоянии друг от друга в студнеобразной матрице из органических веществ [1–3]. Сделан вывод о том, что органоминеральные гели почв, находящиеся на поверхности почвенных частиц, связывающие эти частицы и определяющие свойства почв, представляют собой почвенный гумус, находящийся в студнеобразном состоянии, армированный органическими и неорганическими коллоидными частицами.

В последнее время появились работы, в которых для исследования почвенных объектов использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [4–9]. Это позволило уточнить размеры частиц, существующих в почвенном растворе [4], оценить структуры, образующиеся при их взаимодействии [5], понять поведение фульвокислот и гуминовых кислот на поверхности минералов [6–8].

Настоящая работа предпринята с целью оценки возможности применения метода атомно-силовой микроскопии для изучения гелевых структур почв и проверки выдвинутых предположений о строении почвенных гелей.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы, отобранные из гумусово-аккумулятивных горизонтов кубанского выщелоченного чернозема, серой лесной почвы Владимирского ополья и дерново-подзолистой почвы из окрестностей поймы р. Яхромы. Свойства почв,

определенные по общепринятым методикам приведены в работе [3].

При приготовлении объектов для исследования воздушно-сухие почвенные частицы размером 0.1–2 мм помещали в чашки Петри, капиллярно увлажняли их, а затем поднимали уровень воды в чашке Петри. Это приводило к отделению от почвенных частиц и подъему на поверхность воды гелевых пленок. Затем гелевые пленки помещали на атомно-гладкую поверхность свежерасщепленной слюды. Для этого слюду приводили в контакт с водной поверхностью, на которой находилась пленка, затем высушивали при 40°C [10].

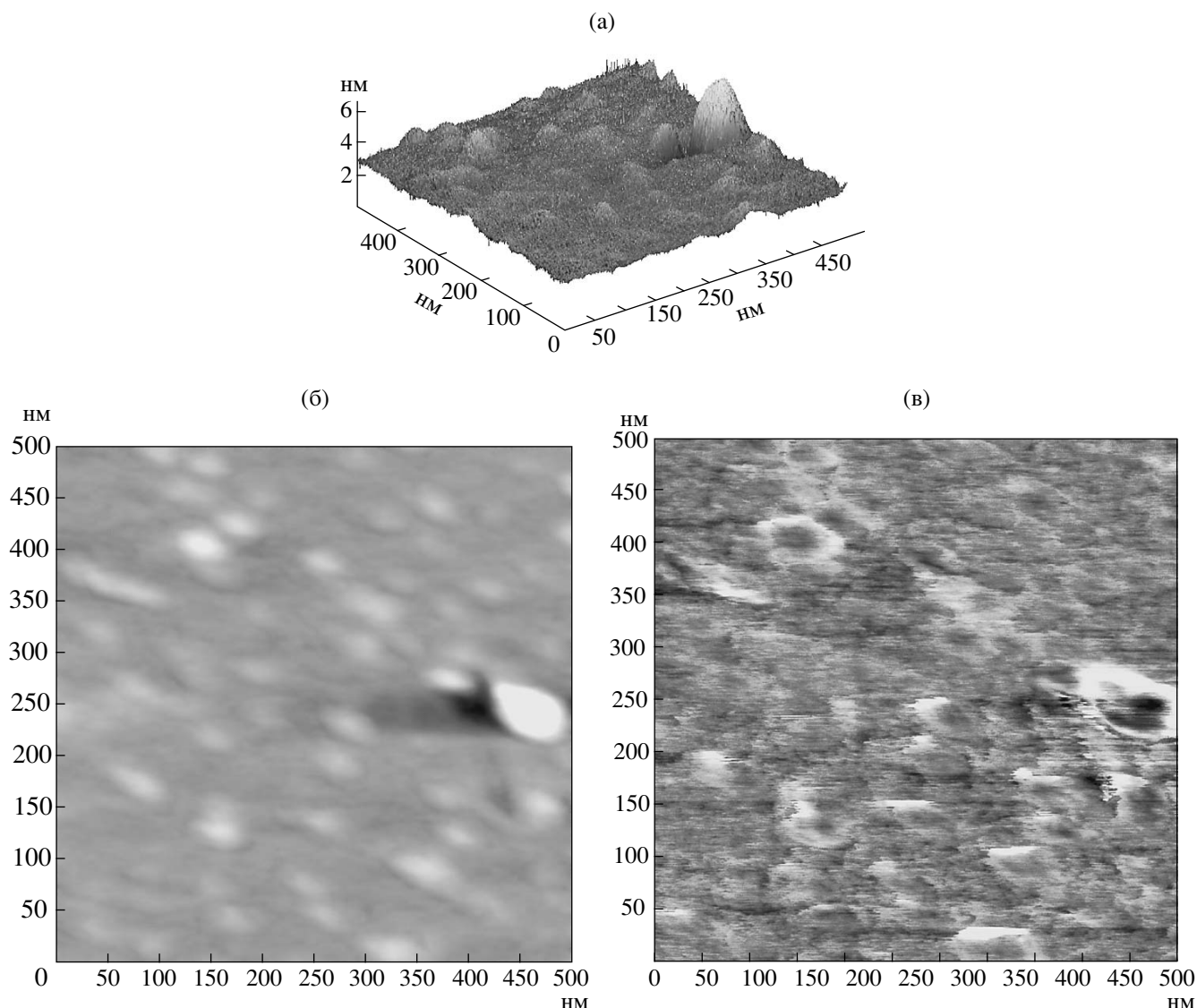
Топографию высушенных на слюде гелевых пленок изучали при помощи атомно-силового микроскопа N'Tegra Aura (фирма НТ-МДТ, Россия) в контактом и полуконтактном режимах кантилеверами марок NSC 21 и NSC 15 соответственно (кантилеверы фирмы "Mikromasch", Эстония).

Для проведения электронно-микроскопических исследований на образцы после сушки напыляли углерод (термический испаритель Univex-300 фирмы "Leybold", Германия). Электронную микроскопию проводили на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA-50 VP (фирма "Carl Zeiss", Германия).

Как известно, исследование "мягких" образцов (в том числе полимеров, биомолекул и др.) в контактом режиме зачастую приводит к повреждению объекта. Проведенные авторами предварительные эксперименты на гелевых пленках, выделенных из чернозема, свидетельствуют, что взаимодействие зонда с поверхностью почвенных гелей в большинстве случаев приводит к нестабильному сканированию и повреждению поверхности, что не позволяет получать корректные результаты. Кроме того, полученные в контактом режиме данные зачастую не раскрывают всех топографических особенностей, которые можно наблюдать в полуконтактной моде, что скорее

*Российский федеральный центр  
судебной экспертизы при Министерстве юстиции,  
Москва*

*Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова*



**Рис. 1.** Изображение топографии поверхности гелевой пленки, выделенной из чернозема на подложке слюды, выполненное при помощи атомно-силового микроскопа: а – объемное изображение топографии поверхности, полученное полуконтактным методом; б – топография поверхности, полученная полуконтактным методом; в – изображение поверхности, полученное методом отображения фазы.

всего связано с присутствием неоднородных слоев адсорбатов на поверхности геля. В связи с этим исследования проводили полуконтактным методом при одновременной регистрации топографии и фазового изображения. Рабочая амплитуда колебаний кантилевера составляла от 10 до 50% свободной амплитуды.

Следует отметить принципиальные ограничения метода растровой электронной микроскопии при исследовании топографических особенностей пленок органоминерального геля. Повышение ускоряющего напряжения (свыше 5 кВ) для улучшения разрешения и усиления сигнала электронов с детектора типа SE2 наталкивается на

увеличение эффективной глубины анализа и, следовательно, потерю топографического контраста. Снижение ускоряющего напряжения ведет к усилению топографического контраста, но к потере разрешения минеральных частиц, инкапсулированных органической матрицей. Так, при использовании ускоряющего напряжения 5 кВ и детектора электронов типа InLens разрешение частиц органоминерального геля не более 10 нм. Таким образом, при увеличении порядка 100000 крат частицы в гелях можно наблюдать, но их границы уже достаточно размыты. Возможно разрешить частицы размером 40–50 нм, если они располагаются на расстоянии не менее 10 нм друг от друга, но

не представляется возможным различить их при нахождении в контакте в гелевом слое.

Данные, полученные для чернозема с помощью атомно-силового микроскопа в полуконтактном режиме, свидетельствуют (рис. 1), что этим способом удастся получать изображения топографии поверхности гумусового студня с разрешением в единицы нанометров. Отчетливо видно, что частицы размером 20–100 нм армируют гумусовый студень чернозема, причем перепад высот на топографической картине поверхности (рис. 1а) изменяется только на единицы нанометров. Аналогичные закономерности по соотношению размеров и высоты фиксированных в гумусовом студне минералов наблюдаются на образцах всех исследованных почв. Подобное однозначно свидетельствует, что гумусовый студень преимущественно армирован пластинчатыми наночастицами, по-видимому, глинистых минералов, которые ориентированы параллельно поверхности гелевых пленок, т.е. образуют текстуру.

Сравнение АСМ изображений, полученных для чернозема, серой лесной и дерново-подзолистой почв, свидетельствует, что на масштабах  $500 \times 500$  нм гелевые структуры почв проявляют заметные морфологические различия. Для дерново-подзолистой почвы видно много отдельных мелких пиков высотой 1–1.5 нм. Размер входящих в гелевую пленку частиц составляет 100–150 нм. В серой лесной почве мелкие пики связаны друг с другом, поэтому наблюдается более сглаженная топография поверхности. Размер частиц, входящих в гелевую пленку, – порядка 50 нм. В черноземе мелкие пики имеют размеры долей нанометра. Это хорошо видно при изучении площадок размером  $100 \times 100$  нм. Частицы, входящие в гелевую пленку, имеют размеры 5–40 нм.

Оценка размеров частиц, входящих в гелевые пленки, подтверждает известное в почвоведении положение об увеличении доли мелких частиц в зональном ряду от дерново-подзолистых почв к черноземам. Эти закономерности были установлены для частиц микронных размеров, однако, как следует из полученных данных, они справедливы и для наночастиц.

Можно предположить, что мелкие пики характеризуют органическую матрицу. Наличие большого числа отдельных пиков в гелевых пленках дерново-подзолистой почвы, по-видимому, свидетельствует о меньшей связанности между собой блоков гумусового студня и, следовательно, их большей потенциальной подвижности. Увеличение содержания гумуса в серой лесной почве и особенно черноземе ведет к стабилизации гумусовых студней. Подобные результаты и их интер-

претация полностью согласуются с известными в почвоведении данными по свойствам изученных авторами почв.

Обращает на себя внимание большая четкость изображения частиц, получаемая в полуконтактной моде при фиксированной амплитуде (рис. 1б), по сравнению с изображением, построенным на основе фазового сдвига (рис. 1в). В этом случае для пленок из чернозема, как и для других исследованных образцов, граница между частицами становится размытой, а в ряде случаев ее вообще невозможно обнаружить. С учетом того, что построение изображения методом отображения фазы обладает заметно большей чувствительностью к силовым взаимодействиям с поверхностью, можно предположить, что поверхность гелевой пленки и находящихся в ней частиц, по-видимому, покрыта слоем гумусового студня меньшей плотности. В результате изображения, полученные более чувствительным методом отображения фазы, показывают структуру верхнего слоя гумусового студня, а топографическое изображение раскрывает особенности структуры нижнего, более плотного слоя, содержащего частицы минералов.

Такое предположение для полимерного геля достаточно обосновано, так как для идеального клубка средняя плотность звеньев [11] убывает от центра к периферии обратно пропорционально квадратному корню от числа звеньев в линейной цепи. В идеальном и хорошем растворителях для полимеров со степенью полимеризации около 1000 расчетное увеличение плотности от нулевой до половины максимальной наблюдается на расстояниях порядка 10 нм. В концентрированных растворах полимеров (концентрация больше 1%) и расплавах происходит взаимное проникание сегментов макромолекул в клубки и убывание плотности сегментов должно быть характерным только для границ полимерных образований.

Проведенное исследование подтверждает представление о почвенных гелях как об армированных наночастицами гумусовых студнях и свидетельствует, что использование атомно-силовой микроскопии для исследования почвенных гелей может быть достаточно перспективным, так как позволяет получать дополнительную информацию об их структурной организации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07–04–00144-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Путьяев В.И. и др. // ДАН. 2005. Т. 403. № 2. С. 205–207.

2. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Добровольский Г.В. и др. // ДАН. 2005. Т. 404. № 3. С. 352–354.
3. Федотов Г.Н. Гелевые структуры в почвах. Дис. д-ра биол. наук. М.: МГУ, 2006. 345 с.
4. Carlos M.P., Vaz, Paulo S.P. // Powder Technol. 2002. V. 126. P. 51–58.
5. Citeau L., Gaboriaud F., Elsass F. et al. // Colloids and Surfaces A. Physicochem. and Eng. Aspects. 2006. V. 287. P. 94–105.
6. Namjesnic-Dejanovic K., Maurice P.A. // Colloids and Surfaces A. Physicochem. and Eng. Aspects. 1997. V. 120. P. 77–86.
7. Plaschke M., Romer J., Klenze R., Kim J.I. // Colloids and Surfaces A. Physicochem. and Eng. Aspects. 1999. V. 160. P. 269–279.
8. Aiguo Lio, Rong Chang Wu, Elia Eschenazi, Kyriakos Papandopoulos // Colloids and Surfaces A. Physicochem. and Eng. Aspects. 2000. V. 174. P. 245–252.
9. Gerin P.A., Yves F. // Colloids and Surfaces B. Biointerfaces. 2003. V. 28. P. 295–305.
10. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. и др. // ДАН. 2006. Т. 411. № 2. С. 203–205.
11. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2006. 368 с.