

УДК 631.4

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ МОЛЕКУЛ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ФРАКТАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

© 2023 г. Г. Н. Федотов^а, *, Е. В. Шеин^а, Д. А. Ушкова^а, О. А. Салимгареева^а,
И. В. Горепекин^а, Д. И. Потапов^а

^аФакультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

При изучении водоустойчивости обнаружено, что при капиллярном контакте почв с водой в воду выделяются сферические частицы размером несколько сот нанометров. Проведенные исследования показали, что подобные частицы переходят в воду из любых содержащих гумус объектов: почв, торфов, гуминовых кислот, гуматов, фульвокислот. Элементный микроанализ подобных частиц, выделенных из дерново-подзолистой почвы, показал, что они состоят преимущественно из органического вещества. Частицы представляют собой ранее неоднократно обнаруживаемые надмолекулярные образования из специфического органического вещества почв. Известно, что гуминовые вещества почв фрактально организованы, и в воде они существуют в виде фрактальных кластеров размером несколько сот нанометров (Ф-кластеров), образованных частицами-молекулами гуминовых веществ размером около 10 нм. Это позволило предположить, что выделяемые из содержащих гумус образцов надмолекулярные образования представляют собой Ф-кластеры. Исходя из высокой устойчивости надмолекулярных образований гуминовых веществ к распаду на частицы-молекулы следует, что гуминовые вещества в почвах должны обладать фрактально-кластерной организацией.

Ключевые слова: Ф-кластеры, почвенные гели, рентгеновский микроанализ, пространственная организация гуминовых веществ

DOI: 10.31857/S0032180X22601608, **EDN:** OIAGUS

ВВЕДЕНИЕ

При изучении водоустойчивости почв обнаружено, что при капиллярном контакте почвенных агрегатов с водой их водоустойчивость постепенно снижается. Одновременно с этим из них выделяются и переходят в контактирующую с почвой воду сферические частицы размером 300–800 нм [14]. Исходя из гелевых представлений о структуре почв [10, 11], можно ожидать, что подобные сферические частицы являются фрагментами органо-минеральных гелей, но большее о них сказать было сложно.

Однозначной информации о природе этих частиц нет было, хотя их симметричность и отсутствие углов и ребер позволяли предположить их образование из значительно более мелких частиц, имеющих, вероятно, органическую природу. При этом на основе их размера и вытекающего из него огромной молекулярной массы [6] можно было предположить, что они представляют собой надмолекулярные образования (НМО) из гуминовых веществ [27]. Существование подобных НМО

(вторичных структур) из гуминовых веществ хорошо известно [2, 4, 6, 7, 13] и не вызывает сомнений. Однако информации о них накоплено не очень много, а их роль в образовании почвенной структуры целенаправленно не исследовали.

Цель работы — изучение возможности выделения надмолекулярных образований в воду из почв и почвоподобных объектов и исследование природы выделяющихся частиц (НМО).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали: гуминовую кислоту (ГК), выделенную из подзолистой почвы (ЦЛГБЗ Тверская область), фульвокислоту (ФК), выделенную из дерново-подзолистой почвы (окрестности поймы р. Яхромы), гуматы из бурого угля (ООО НВЦ “Агротехнологии”) и из торфа (Humic Land), а также образцы почв, отобранные из верхних горизонтов:

чернозема выщелоченного (Орловская область);
чернозема типичного (Саратовская область);

краснозема (Чаква);
темно-серой лесной почвы (окрестности г. Суздаль);
бурозема (Краснодарский край, пос. Дагомыс);
дерново-подзолистой почвы (окрестности поймы р. Яхромы);
горно-луговой почвы (Крым, Долгоруковская яйла),
а также верхового и низинного торфов, перегной и вермикомпоста.

Электронно-микроскопическое исследование проводили в лаборатории экологического почвоведения при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL-6060A (JEOL, Япония) с вольфрамовым катодом.

При подготовке образцов 5 г почвы добавляли к 100 г воды и перемешивали в течение 20–30 мин. Полученную суспензию центрифугировали 10 мин при 4000 об./мин на центрифуге Eppendorf 5804. Полученную жидкость 1 мл или раствор ГК или гуматов 1 мл (концентрацией 10 г/л) разбавляли водой в 100, 1000, 10000 и 100000 раз, чтобы получить образец, на котором НМО, во-первых, находились на расстоянии друг от друга, во-вторых, на единицу обзорной площади их приходилось достаточно много. Задача исследования состояла в получении качественных представлений о наличии/отсутствии в образцах НМО. Из полученных разбавленных образцов отбирали аликваты объемом 5 мкл и наносили на столики для РЭМ, на которых на углеродном скотче закрепляли атомно-гладкие пластинки слюды размером 5 × 5 мм. Образцы высушивали, а перед исследованием напыляли золото, используя установку JFC-1600 (JEOL, Япония).

Для выяснения химического состава НМО, содержащий их раствор, наносили на поверхность золотой фольги, подсушивали каплю на воздухе, затем вновь наносили каплю раствора. Этот процесс продолжали до образования хорошо различимого слоя на поверхности пластинки. Затем проводили рентгено-локальный микроанализ при помощи энергодисперсионного спектрометра РЭМ JEOL-6060A.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки возможности возникновения НМО из ГК и ФК изучали образцы, полученные при нанесении на слюду растворов ГК и ФК из дерново-подзолистой почвы (рис. 1а, 1б). На полученной микрофотографии видны НМО разного размера от 100 нм и больше.

На следующем этапе исследования проводили проверку существования НМО в растворах гума-

тов из торфа и бурого угля (рис. 1с, 1д). Видно, что размер частиц соответствует уровню НМО. При этом гуматы из торфа в несколько раз крупнее гуматов из бурого угля.

Видно, что НМО выделяются также из торфов, перегной и вермикомпоста — из всех объектов, в которых содержатся гуминовых веществ (рис. 2). При изучении НМО растворимого органического вещества, выделяющихся из почв (рис. 2), отмечено, что в зависимости от типа почв их размеры меняются. Самые мелкие НМО характерны для краснозема и бурозема, а самые крупные — для горно-луговой почвы. Разные размеры НМО растворимого органического вещества, выделяющихся из почв различных типов, по-видимому, связаны как с изменением соотношения в них ГК, ФК и гумина, так и с разным содержанием многовалентных катионов в этих почвах и соответственно в НМО.

Для получения дополнительной информации о природе НМО изучали влияние на них свойств растворов и пробоподготовки почвенных образцов. Так, изменение pH растворов гуматов приводит к изменению размеров НМО в них (рис. 1е–1г). Наиболее мелкие НМО существуют в растворах гуматов с высокими pH, а наиболее крупные НМО в растворах с низкими pH. Можно предположить, что высокие значения pH уменьшают количество молекул гуминовых веществ, участвующих в создании НМО.

На микрофотографиях (рис. 3) представлены НМО, выделенные из образцов почв, подвергнутых высушиванию или нагреванию. Видно, что в этих случаях происходит увеличение размеров НМО.

При помощи рентгеновского микроанализа проводили полуколичественное определение элементного состава НМО, выделенных из дерново-подзолистой почвы. Они содержат примерно 95% углерода, а остальное приходится на оксиды кремния и алюминия¹, т.е. основой являются гуминовые вещества. Подобная оценка состава дает приблизительные результаты, но однозначно подтверждает предположение о преимущественно органической природе НМО.

Представленные результаты свидетельствуют, что в виде НМО существуют ГК, ФК, гуматы и гуминовые вещества почв, т.е. НМО наблюдаются везде, где присутствуют гуминовые вещества. Изучение растворов ГК различными методами

¹ При рентгеновском микроанализе элементы с атомным номером до натрия определяются плохо, поэтому с целью получения полуколичественной информации о составе надмолекулярных образований программный расчет проводили, принимая за 100% сумму элементов углерода, алюминия и кремния.

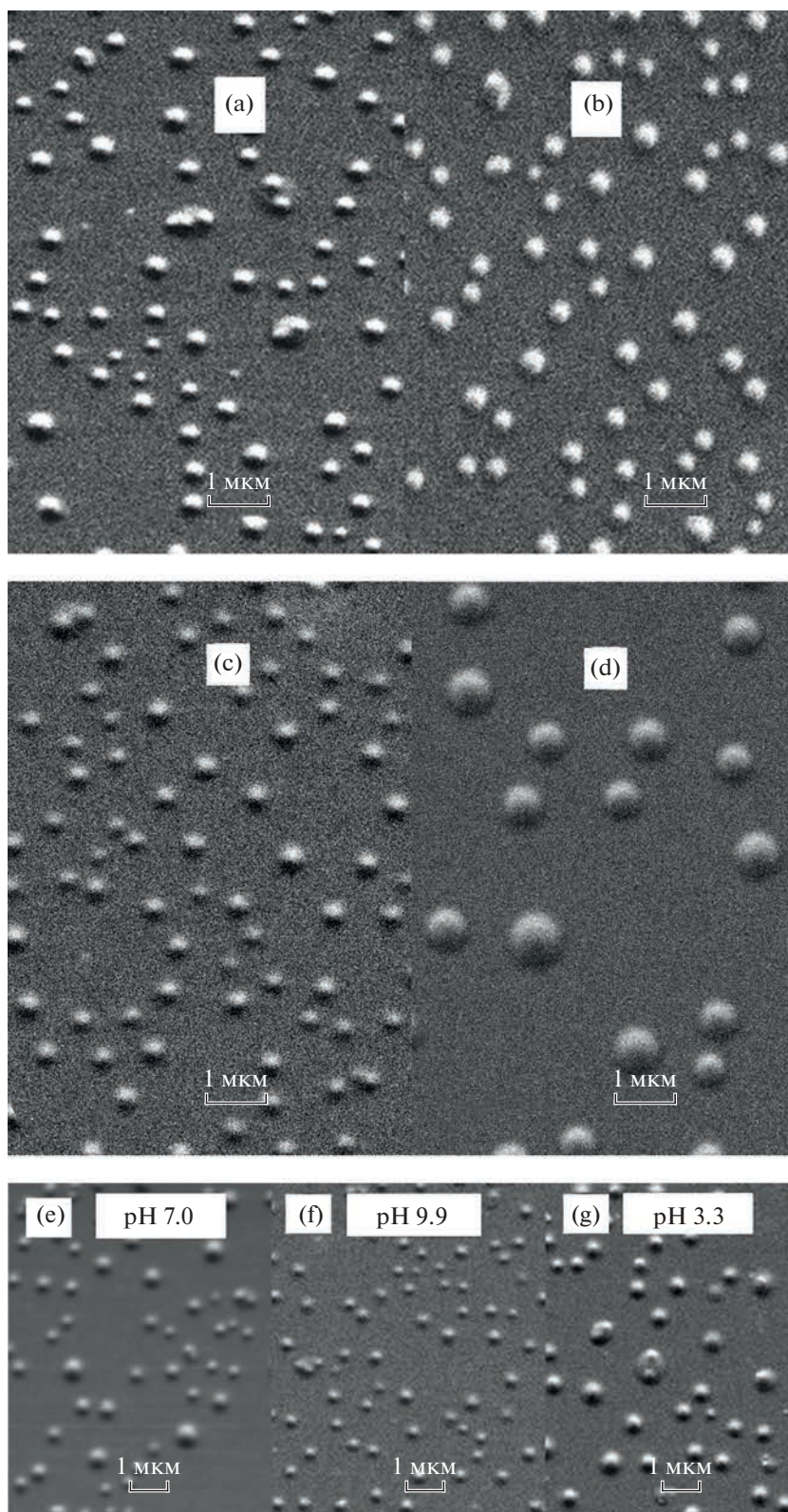


Рис. 1. Ф-кластеры гуминовой кислоты из подзолистой почвы (а) и фульвокислот из дерново-подзолистой почвы (b), а также гуматов из бурого угля (с) и торфа (d) при нейтральных рН и Ф-кластеры гуматов из бурого угля при различных рН (e–g).

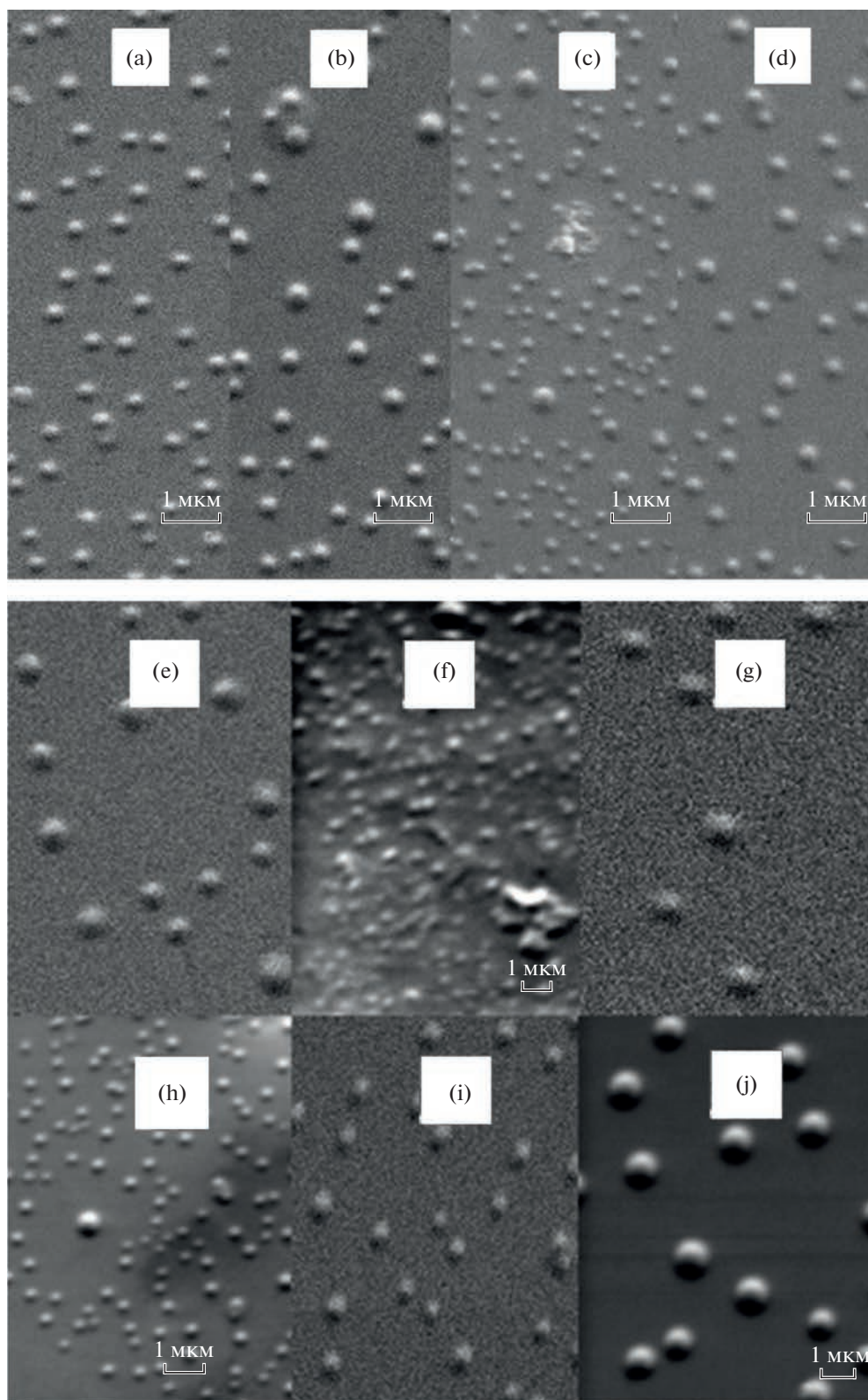


Рис. 2. Fe-кластеры, выделяющиеся из верхового (a) и низинного (b) торфов, перегноя (c), вермикомпоста (d) и различных почв: e – чернозема, f – краснозема, g – серой лесной, h – бурозема, i – дерново-подзолистой, j – горно-луговой.

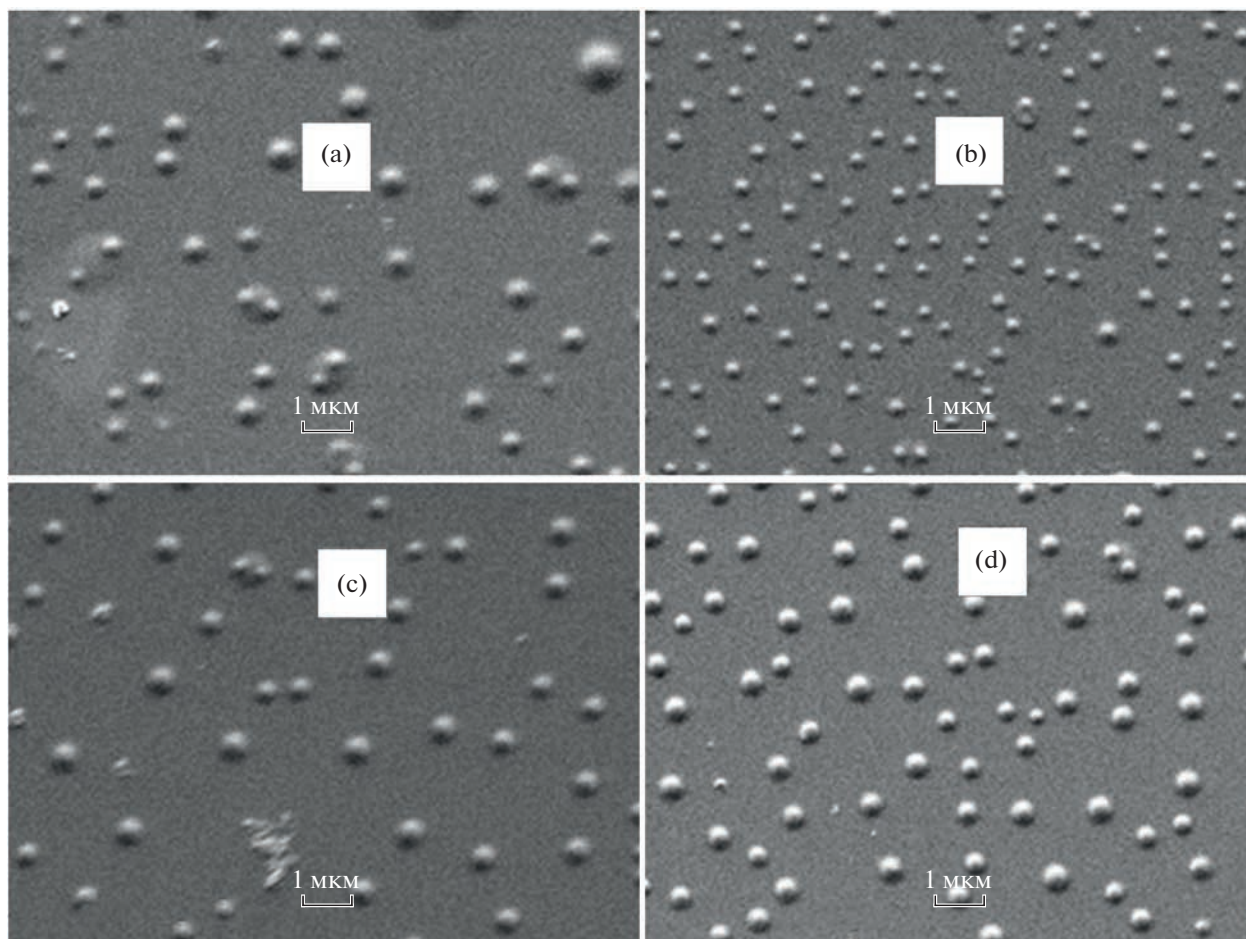


Рис. 3. Φ -кластеры, выделяющиеся из образцов дерново-подзолистой почвы с разной предысторией (а — воздушно-сухая, b — исходная, c — автоклавированная при 145°C, d — абсолютно-сухая).

[19, 23, 24, 26], включая малоугловое рассеяние нейтронов, показало, что НМО из частиц-молекул² ГК имеют фрактальную организацию [18] и представляют собой фрактальные кластеры размером 100–200 нм (Φ -кластеры). Схематичное изображение Φ -кластера представлено на рис. 4. Аналогичные результаты о фрактальной организации не только ГК, но и других гуминовых веществ (фульвокислот и гумина) получены в работах [17, 21, 22, 26]. Эти данные позволяют предположить, что наблюдаемые НМО гуминовых веществ являются Φ -кластерами.

² Ввели термин частица-молекула гуминовых веществ, так как при употреблении термина молекула гуминовых веществ, в первую очередь, возникают представления о структурной организации гуминовых веществ — расположении в молекуле атомов и связей, а также о молекулярном весе. При этом на второй план отходит то, что молекулы гуминовых веществ представляют собой коллоидные частицы, имеют размер, форму, поверхность раздела фаз и определенные свойства этой поверхности.

Следует отметить, что исследование образцов почв различной зональности, проведенное при изучении образцов почв методом малоугловое рассеяние нейтронов [12], показало, что для них всех характерно существование фрактальной организации коллоидной составляющей почв — почвенных гелей, находящихся в почвах, в том же размерном диапазоне. Причем информация по строению ГК в растворах (по фрактальной размерности и интервалу существования фрактальности в системе) совпадала с этой информацией по строению гуминовых веществ в почвах. Из этого следовало, что Φ -кластеры из гуминовых веществ могут являться основой почвенных гелей.

Исследования были проведены примерно 15–20 лет назад, в основном, химиками и практически не нашли применения в почвоведении. Прежде всего, это связано с тем, что не ясно, сколько гуминовых веществ существует в почвах в виде Φ -кластеров, а сколько в виде отдель-

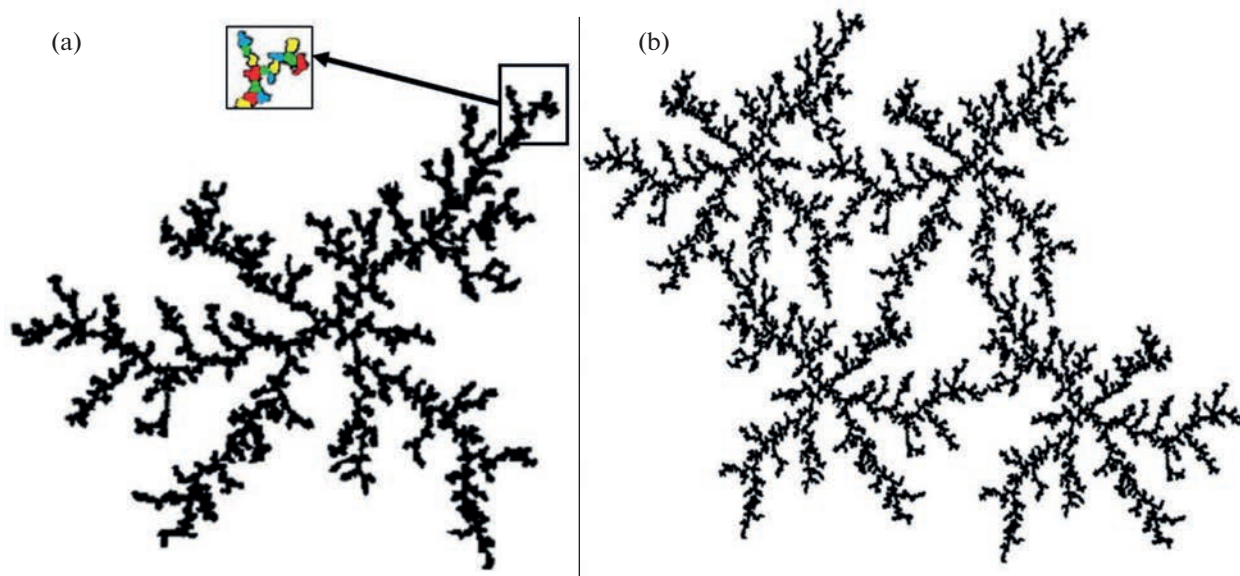


Рис. 4. Схема Φ -кластера, созданного из 2000 частиц (а), с выделенным участком, состоящим из нескольких частиц-молекул гуминовых веществ, и группа из нескольких взаимопроникающих Φ -кластеров (б).

ных частиц-молекул. Данный вопрос является важным, так как существование частиц-молекул гуминовых веществ в виде НМО и высокая прочность связей между частицами-молекулами гуминовых веществ в НМО свидетельствовало бы о заметном изменении их химической активности.

Свойство, характеризующее прочность связей между частицами-молекулами гуминовых веществ в НМО, для растворов ГК хорошо изучено при исследовании значений критических концентраций агрегирования [3, 15]. Отмечено, что изменения, связанные с самоассоциацией молекул ГК, были заметны уже при концентрации 1 мг/л, а завершение данной стадии агрегирования происходило при концентрациях, не превышающих 15–20 мг/л. Агрегирование в растворах гуминовых кислот при концентрации 10–30 мг/л наблюдали и другие исследователи³ [21, 23], считая, что формирование кластеров из ГК происходит посредством нековалентных взаимодействий [3, 16, 20, 25].

По-видимому, образование Φ -кластеров связано с тем, что частицы-молекулы гуминовых

веществ имеют мозаичную дифильную поверхность [5] и, взаимодействуя между собой через гидрофобные участки поверхности, образуют Φ -кластеры. Именно дальное действие гидрофобных взаимодействий [1] обеспечивает столь высокое сродство между частицами гуминовых веществ, что заставляет проявляться агрегацию при столь малых концентрациях.

В почвенных растворах концентрация гуминовых веществ на много порядков выше критических концентраций (10–30 мг/л) образования из частиц-молекул ГК Φ -кластеров. Данные для ГК по критическим концентрациям агрегации и единство строения частиц гуминовых веществ позволяют предположить, что все гуминовых веществ должны существовать в гелях почв и в почвенных растворах практически исключительно в виде Φ -кластеров, а воздействия на почвы, меняющие Φ -кластеры, могут менять почвенные гели, что должно приводить к изменению свойств почв [8, 9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя данные по НМО и фрактальности гуминовых веществ, можно сказать, что

- все гуминовые вещества существуют в почвах и растворах в виде НМО,
- наблюдаемые НМО являются Φ -кластерами,
- коллоидная составляющая почв (гели) фрактально организована, и, по-видимому, основой

³ Косвенно информация о высокой прочности НМО из гуминовых веществ подтверждается нашими экспериментальными данными. При приготовлении образцов для РЭМ разбавляли растворы, содержащие НМО в 10000 и в 100000 раз, но при этом на слюду из раствора переходили НМО. Если бы они не обладали высокой прочностью, то при разбавлении они бы распадались на частицы-молекулы гуминовых веществ и становились бы невидимыми для РЭМ.

почвенных гелей являются надмолекулярные образования из гуминовых веществ (Ф-кластеры).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке работы РНФ (проект № 22-14-00107).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградова О.И.* Особенности гидродинамического и равновесного взаимодействия гидрофобных поверхностей. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., 2000. 175 с.
2. *Глебова Г.И.* Определение размера и формы частиц гумусовых кислот с помощью электронной микроскопии // Почвоведение. 1972. № 7. С. 115–117.
3. *Евдокимов И.П., Лосев А.П.* Природные нанообъекты в нефтегазовых средах М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. 104 с.
4. *Лактионов Н.И., Рыбакова Ю.А., Сысоев Л.А., Чаплыгин В.И.* Особенности строения гидрозолей гуминовых кислот и гуматов натрия // Почвоведение. 1992. № 7. С. 129–133.
5. *Милановский Е.Ю.* Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
6. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.
7. *Орлов Д.С., Глебова Г.И.* Электронномикроскопические исследования гумусовых кислот // Агрохимия. 1972. № 7. С. 131–136.
8. *Потапов Д.И., Шваров А.П., Горепекин И.В., Салимгареева О.А., Федотов Г.Н.* Влияние пробоподготовки почвенных образцов на их теплогидрофизические свойства и аллелотоксичность // Почвоведение. 2022. № 3. С. 315–325.
9. *Савченко Е.Г.* Воздействие высушивания и нагревания почв на подвижность питательных веществ // Почвоведение. 2004. № 3. С. 322–331.
10. *Тюлин А.Ф.* Органно-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 52 с.
11. *Федотов Г.Н., Добровольский Г.В.* Возможные пути формирования нано- и микроструктур в гумусовых веществах почвенных гелей // Почвоведение. 2012. № 8. С. 908–920.
12. *Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Иванов В.К., Ку克林 А.И., Пахомов Е.И., Исламов А.Х., Початкова Т.Н.* Фрактальные коллоидные структуры в почвах различной зональности // Докл. АН РФ. 2005. Т. 405. № 3. С. 351–354.
13. *Ширишова Л.Т.* Полидисперсность гумусовых веществ почв. М.: Наука, 1991. 85 с.
14. *Шоба С.А., Шеин Е.В., Уикова Д.А., Грачева Т.А., Салимгареева О.А., Федотов Г.Н.* Физико-химические аспекты водоустойчивости почв // Доклады РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 508. № 1. С. 139–143.
15. *Fasurova N., Cechlovska H., Kucerik J.* A comparative study of South Moravian lignite and standard IHSS humic acids' optical and colloidal properties // Petroleum and Coal. 2006. V. 48. № 2. P. 24–32.
16. *Langford C.H., Melton J.R.* When should humic substances be treated as dynamic combinatorial systems // Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation N.Y.: Taylor & Francis, 2005. P. 65–78.
17. *Malekani K., Rice J.A., Lin J.S.* Fractal character of humin and its components // Fractals. 1997. V. 5. P. 83–100.
18. *Mandelbrot B.B.* The fractal geometry of nature. N.Y.: W.H. Freeman & Co, 2000. 468 p.
19. *Osterberg R., Mortensen K.* Fractal dimension of humic acids. A small angle neutron scattering study // European Biophysics J. 1992. V. 21. № 3. P. 163–167.
20. *Reid P.M., Wilkinson A.E., Tipping E., Jones M.N.* Aggregation of humic substances in aqueous media as determined by light-scattering methods // Eur. J. Soil Sci. 1991. V. 42. № 2. P. 259–270.
21. *Rice J.A., Lin J.S.* Fractal nature of humic materials // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 413–414.
22. *Rice J.A., Tombacz E., Malekani K.* Applications of light and X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter // Geoderma. 1999. V. 88. № 3–4. P. 251–264.
23. *Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P.* Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time // Soil Sci. Soc. Am. J. 1996. V. 60. № 6. P. 1613–1678.
24. *Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P.* Fractal humic acids in aqueous suspensions at various concentrations, ionic strengths, and pH values. Colloids and Surfaces A. // Physicochem. Engineer. Aspects. 1997. V. 127. № 1–3. P. 57–68.
25. *Sutton R., Sposito G.* Molecular structure in soil humic substances: the new view // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. № 23. P. 9009–9015.
26. *Wilkinson K.J., Senesi N., Senesi N., Wilkinson K.J.* Biophysical chemistry of fractal structures and processes in environmental systems. England: John Wiley & Sons, 2008. 323 p.
27. *Zavarzina A.G., Danchenko N.N., Demin V.V., Artemyeva Z.S., Kogut B.M.* Humic substances: hypotheses and reality (a review) // Eurasian Soil Science. 2021. V. 54. № 12. P. 1826–1854.

Supramolecular Formations of Humic Substance Molecules and Their Fractal Organization

**G. N. Fedotov^{1, *}, E. V. Shein¹, D. A. Ushkova¹, O. A. Salimgareeva¹,
I. V. Gorepekin¹, and D. I. Potapov¹**

¹Faculty of Soil Science of Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com*

When studying water stability, it was found that when capillary contact of soils with water, spherical particles of several hundred nanometers in size are released from them into the water. Studies have shown that such particles pass into water from any humus-containing objects - soils, peat, humic acids, humates, fulvic acids. Elemental microanalysis of such particles isolated from sod-podzolic soil showed that they consist mainly of organic matter. These particles are previously repeatedly detected supramolecular formations (SF) from specific organic matter of soils. It is known that humic substances of soils are fractally organized, and in water they exist in the form of fractal clusters several hundred nanometers in size (F-clusters) formed by particles-molecules of humic substances about 10 nm in size. This allowed us to assume that the supramolecular formations isolated from humus-containing samples are F-clusters. Based on the high resistance of supramolecular formations of humic substances to decomposition into particles-molecules, it follows that humic substances in soils should have a fractal-cluster organization.

Keywords: F-clusters, soil gels, X-ray microanalysis, fractal cluster organization of humic substances