

УДК 631.4

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА И ВЯЗКОСТЬ ПОЧВЕННЫХ ПАСТ

© 2023 г. Г. Н. Федотов^{1,*}, член-корреспондент РАН С. А. Шоба¹, Д. А. Ушкова¹, И. В. Горепекин¹,
О. А. Салимгареева¹, Д. И. Потапов¹

Поступило 15.02.2023 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принято к публикации 20.03.2023 г.

В работе методом вибрационной вискозиметрии было изучено влияние содержания воды в почвенных пастах на их вязкость и объяснены изменения вязкости с позиций структурной организации гуминовых веществ (ГВ) почв. Было установлено, что вязкость паст, приготовленных из дерново-подзолистой почвы, при снижении содержания в них воды ниже 36% увеличивается до величин 4000–4200 мПа·с, а затем практически не изменяется. Это противоречило существующим представлениям о вязкости суспензий, которая должна непрерывно возрастать с уменьшением содержания в них воды. Данное явление было объяснено с позиций наличия в почвенной пасте, кроме воды и почвенных частиц (агрегатов и микроагрегатов), еще одного компонента надмолекулярных образований (НО) из ГВ почв, которые могут отделяться от почвенных гелей и переходить в дисперсионную среду. По литературным данным НО ГВ существуют в почвах в виде фрактальных кластеров (Ф-кластеров) из частиц-молекул. В связи с высокой устойчивостью Ф-кластеров можно предположить существование в пастах скольжения частиц почвы по Ф-кластерам, а изменение толщины слоя Ф-кластеров, по которому происходит скольжение, может значимо не менять вязкость почвенных паст. Полученные при изучении вязкости почвенных паст данные подтверждают значимость Ф-кластеров в возникновении почвенных свойств.

Ключевые слова: почвенные гели, надмолекулярные образования из гуминовых веществ, фрактальные кластеры из частиц-молекул гуминовых веществ (Ф-кластеры), вискозиметрия почвенных паст, механическое воздействие на пасты, содержание воды в пастах, электронная микроскопия Ф-кластеров из почвенных паст

DOI: 10.31857/S2686739723600285, EDN: RXRQHN

Изучение вязкости паст является одним из способов получения информации о дисперсной фазе — строении частиц [1, 2]. Для исследования почвенных частиц, которые являются сложными образованиями и состоят из более мелких частиц, покрытых и связанных между собой почвенными гелями [3], данный подход также используется в [4].

В основе объяснения поведения суспензий и паст лежит уравнение Эйнштейна [5]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi),$$

где

 η — вязкость суспензии; η_0 — вязкость растворителя; ϕ — объемная доля твердой фазы;

2.5 — коэффициент для сферических твердых частиц.

В количественной форме оно применимо только для неконцентрированных суспензий, но физический смысл его должен сохраняться и для паст. Из физического смысла этой формулы следует, что к увеличению вязкости суспензии приводят увеличение в ней объемной доли твердой фазы и уменьшение толщины прослоек жидкости между частицами твердой фазы.

Однако при исследовании влияния содержания воды в пастах на их вязкость были обнаружены результаты, которые не поддавались объяснению с классических позиций. Обратило на себя внимание то, что при малом количестве воды в пастах их вязкость имеет довольно высокие и примерно постоянные в определенном интервале содержания воды в пастах значения (рис. 1).

При увеличении содержания воды в пастах вязкость начинает падать и достигает постоянных низких значений (рис. 1). Ход правых участков кривых при среднем и высоком содержании воды в пастах ранее удавалось объяснить с позиций увеличения количества кинетически свободной воды между частицами в пасте [6]. Для этого ис-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

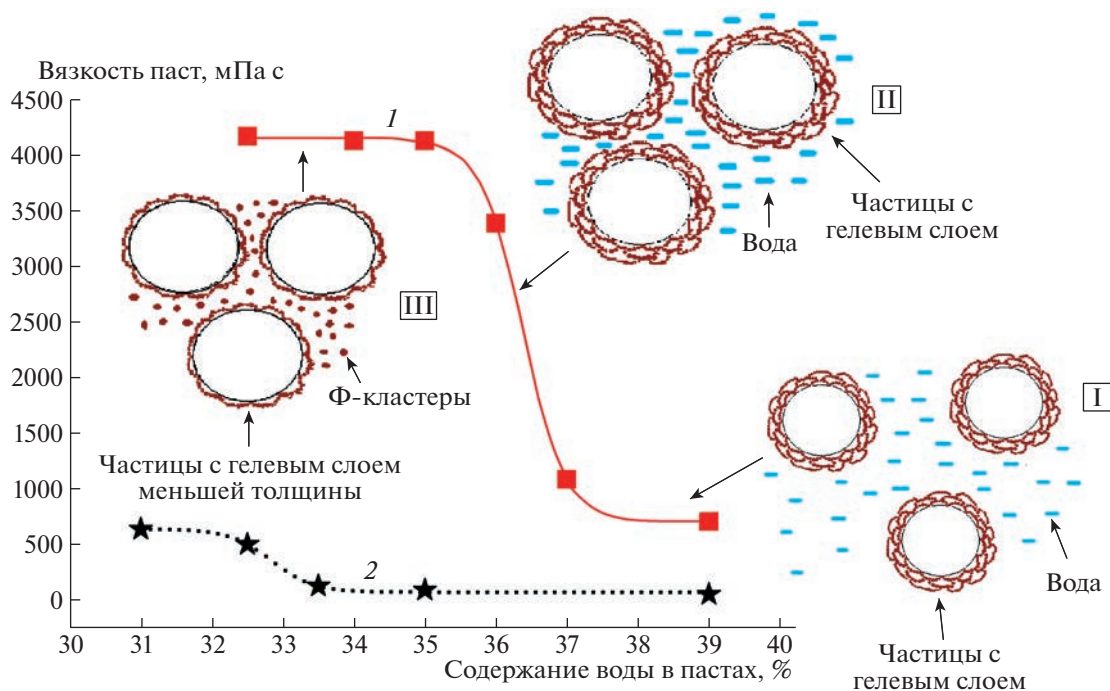


Рис. 1. Вязкость почвенных паст от содержания в них воды, приготовленных из разных образцов дерново-подзолистой (1) почвы (1 — Исх; 2 — ВС) с изображением существующих в пастах почвенных структур. I — участок паст с большим содержанием воды со значительными прослойками воды между почвенными частицами. II — переходный участок с уменьшением толщины прослоек воды между частицами. III — участок, на котором происходит замена контакта между почвенными частицами через воду на контакт через Ф-кластеры со снижением толщины ажурного гелевого слоя вокруг почвенных частиц.

пользовали трактовку для изменения вязкости почвенных паст с позиций поглощения свободной воды гелями, покрывающими почвенные частицы [3], и увеличения объемной доли твердой фазы, включающей в свой состав связанную гелями частиц пасты воду [6].

Однако фактическое постоянство вязкости почвенных паст (рис. 1) при малом содержании (32–35%) в них воды, когда частичная концентрация в пастах продолжает возрастать, невозможно объяснить с классических позиций увеличения прослоек свободной воды между частицами в пастах. Толщина прослоек при уменьшении содержания воды должна продолжать уменьшаться, а вязкость должна возрастать, но она увеличиваться перестала.

Целью работы было нахождение объяснения для наблюдаемого в почвенных пастах явления.

В качестве объекта исследования использовали почвенные образцы дерново-подзолистой почвы (Московская область) исходной влажности (примерно 0.7–0.8 наименьшей влагоемкости — Исх) и высушенные до воздушно-сухого состояния (ВС). Содержание органического вещества по углероду — 1.65%.

Почвенные пасты готовили, перемешивая почвы с необходимым количеством воды стек-

лянной палочкой 3–5 мин. Механическую обработку почвенных паст проводили в течение минуты при помощи мешалки MLW MR 25 (Германия), меняя число оборотов.

Для определения вязкости паст использовали вибрационный вискозиметр SV-10 фирмы “AND” (Япония). Принцип работы прибора основан на поддержании амплитуды вынужденных колебаний чувствительного элемента (камертона), помещенного в вязкую среду, за счет изменения силы тока. Время измерения — 15 с. Амплитуда колебаний камертона 2 мм.

Электронно-микроскопическое исследование проводили при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL-6060A (фирмы “JEOL”, Япония) с вольфрамовым катодом при ускоряющем напряжении 2–5 кВ. На образцы перед исследованием напыляли золото, используя установку JFC-1600 (фирмы “JEOL”, Япония).

При приготовлении образцов для электронно-микроскопических исследований 2 г пасты с содержанием воды 37% взбалтывали в 50 г воды, затем полученную суспензию разбавляли еще в 100 раз. Получали разбавление жидкости, содержащейся в пасте, примерно в 15000 раз. После этого 5 мкл суспензии наносили на атомно-гладкую поверхность слюды. Делали снимки с 5 обла-

стей слюды для каждого изучаемого образца. Подсчитывали количество частиц (Φ -кластеров) на каждом снимке и определяли среднее значение.

На начальном этапе работы было проведено исследование вязкости почвенных паст, приготовленных из образцов дерново-подзолистой почвы с применением механического воздействия при помощи вибрационного вискозиметра.

Было установлено (рис. 2), что при малом числе оборотов мешалки, осуществляющей механическое воздействие на пасту, вязкость пасты остается примерно постоянной на относительно низком уровне (1-й участок кривой).

После преодоления определенного предела по числу оборотов (рис. 2) начинается практически линейный рост вязкости (2-й участок кривой) с выходом на плато, когда вязкость перестает возрастать (3-й участок кривой).

Объяснение для наблюдаемых результатов является достаточно очевидным. До достижения определенной величины числа оборотов мешалки (граница между 1 и 2 участками кривой, рис. 2) отделения мелких частиц от более крупных почвенных частиц (агрегатов и микроагрегатов) в значимых количествах не происходит, суммарная концентрация частиц в пасте меняется мало, поэтому вязкость пасты остается постоянной. После преодоления барьера по величине механического воздействия (числу оборотов) начинается отделение мелких частиц от более крупных. Общее количество частиц в пасте нарастает, что приводит к увеличению ее вязкости. После отрыва от агрегатов и микроагрегатов основной массы способных отделиться мелких частиц увеличение вязкости пасты от роста числа оборотов мешалки прекращается, и вязкость паст достигает постоянных значений.

Из предложенного объяснения следует, что почвенную пасту следует рассматривать как систему, которая состоит не из двух компонентов (почвенные частицы и вода), а из трех качественно отличающихся компонентов — агрегаты и микроагрегаты (1), мелкие почвенные частицы (2) и вода (3). Однако было непонятно, чем мелкие почвенные частицы качественно отличаются от почвенных агрегатов и микроагрегатов, так как с позиций общепринятой трехфазной физической модели почв (твердая, жидкая и газообразная фазы) таких отличий быть не должно.

Из изложенного выше следовало, что использование для объяснения полученных данных традиционной трехфазной модели почв не дает результата, и необходимо перейти к гелевой модели [3], которая последние десятилетия активно развивалась. С этих позиций наряду с частицами почвы в пасте можно предположить существование частиц-молекул гуминовых веществ (ГВ) и надмолекулярных образований (НО) из них.

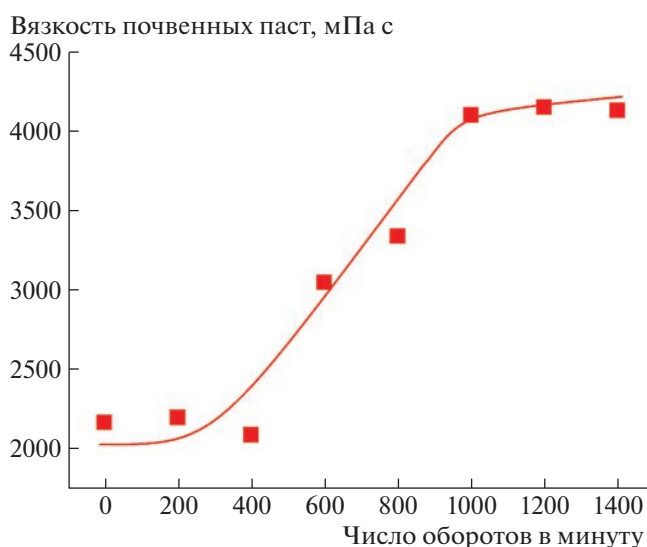


Рис. 2. Вязкость почвенных паст из Исх дерново-подзолистой почвы (1) с содержанием воды 37% после обработки в течение минуты при разной скорости вращения мешалки.

Проведенные ранее исследования [7–10] свидетельствуют о высокой прочности связей между частицами-молекулами ГВ в НО. Отмечено, что изменения, связанные с самоассоциацией молекул ГВ в НО, были заметны уже при концентрациях 1 мг/л, а завершение данной стадии агрегирования происходило при концентрациях, не превышающих 10–30 мг/л.

При исследовании методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) растворов гуминовых кислот (ГК), содержащих НО, было обнаружено, что НО фрактально организованы. То есть частицы-молекулы ГК существуют в виде фрактальных кластеров (Φ -кластеры) размером 100–200 нм [11]. Позднее это было подтверждено при изучении растворов ГК и другими методами [10, 12]. При проведении опытов с почвами при помощи метода МУРН была обнаружена фрактальная организация для коллоидной составляющей почв различных типов в размерном диапазоне, близком размеру Φ -кластеров ГК [13]. Это дало возможность сделать вывод, что основой почвенных гелей являются Φ -кластеры¹ из частиц молекул гуминовых веществ (ГВ) [13], которые образуют Φ -кластеры за счет гидрофобных связей благодаря мозаичной гидрофильно-гидрофобной поверхности частиц ГВ [14].

Можно предположить, что механизм вязкости почвенных паст [5] должен быть связан с суще-

¹ Терминологическая разница между надмолекулярными образованиями (НО) и Φ -кластерами состоит в том, что НО не предполагает четкой структурной организации в отличие от Φ -кластера. Поэтому последний термин является более точным.

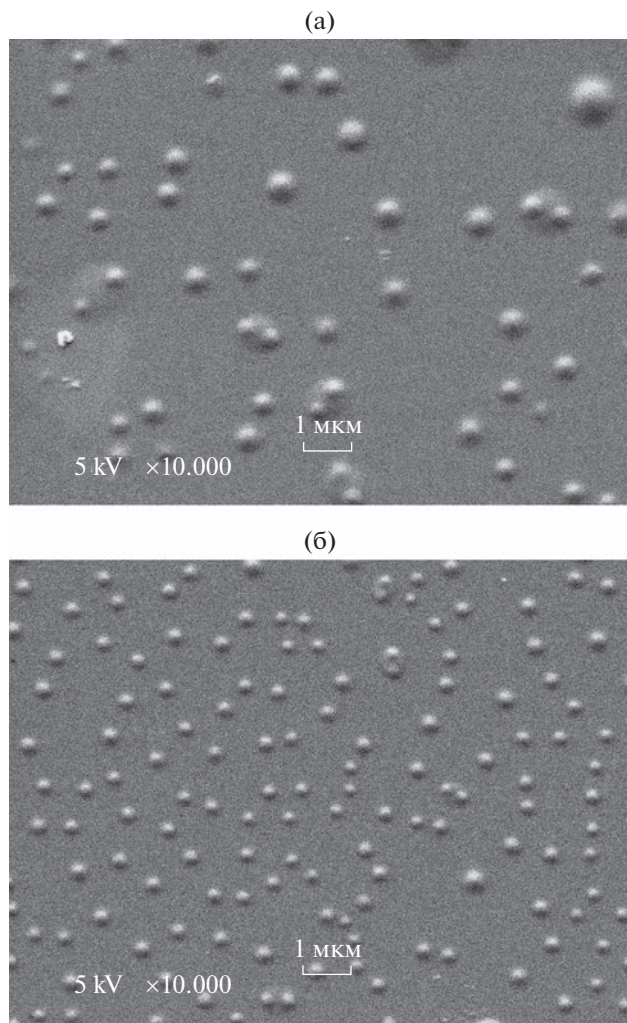


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии частиц из суспензий, полученных из паст воздушно-сухой (а) и исходной (б) дерново-подзолистых почв (1), нанесенных на подложку слюды.

ствованием в почвах Φ -кластеров, как основы почвенных гелей [13], которые, по-видимому, и являются искомыми мелкими почвенными частицами, отделяющимися от агрегатов и микроагрегатов.

Предполагаемое нами существование в почвенных пастах еще одного компонента — Φ -кластеров позволяло объяснить наблюдаемые результаты. По-видимому, в области низких влажностей почвенных паст (рис. 1) их дисперсионной средой является не чистая вода, а вода с Φ -кластерами. В пастах с высокой концентрацией почв свободной воды остается очень мало и частицы с гелевыми оболочками (основу которых составляют Φ -кластеры) начинают взаимодействовать между собой через эти оболочки и отделившиеся от гелей свободные Φ -кластеры. Дальнейшее снижение количества воды в пастах приводит к частичному

распаду ажурных гелевых оболочек до Φ -кластеров и увеличению толщины слоя Φ -кластеров между почвенными частицами, покрытыми ажурными почвенными гелями. Уменьшение содержания воды ведет к увеличению доли Φ -кластеров, располагающихся между частицами, покрытыми гелями, а не в самих гелях. То есть от контакта покрытых гелями частиц через воду с небольшим количеством Φ -кластеров при большом и среднем ее содержании в пасте происходит переход к контакту покрытых гелями частиц через слой Φ -кластеров (рис. 2). По-видимому, изменение толщины слоя Φ -кластеров (из-за их высокой устойчивости и способности вращаться) мало влияет на вязкость паст², поэтому и наблюдается ее выход на примерно постоянные значения.

Обращает на себя внимание, что вязкость почвенных паст при больших механических воздействиях (рис. 2) примерно совпадает с вязкостью высококонцентрированных паст (рис. 1). Это является косвенным подтверждением того, что механические воздействия и снижение содержания воды в пасте приводят к образованию близких по строению структур — почвенных частиц, покрытых ажурными почвенными гелями, которые отделены друг от друга слоем необъединенных Φ -кластеров.

Для проверки этих предположений было решено провести электронно-микроскопические исследования. Из представленного графика (рис. 1) хорошо видно, что вязкость почвенных паст, приготовленных из воздушно-сухих почв, намного ниже вязкости паст, которые готовят из почв, не подвергавшихся высушиванию. Связано это может быть с возникновением более прочных связей между коллоидными образованиями (Φ -кластерами) при высушивании почв и затруднением их перехода в дисперсионную среду пасты. Из этого следует, что концентрация (объемная доля) Φ -кластеров в суспензиях, приготовленных из паст из воздушно-сухих образцов почв, должно быть заметно ниже в сравнении с суспензиями из паст из образцов почв, не подвергавшихся высушиванию.

Полученные результаты (рис. 3) это подтверждают — на электронно-микроскопической микрофотографии (рис. 3 а), где использовали суспензии на основе паст из воздушно-сухих почв, количество частиц заметно меньше, а их размер больше, в сравнении с суспензиями на основе паст из почв, не подвергавшихся высушиванию (рис. 3 б). По-видимому, при высушивании происходит упрочнение связей между Φ -кластерами, и они не отделяются друг от друга при приготовлении почвенных паст. В результате размер на-

² Механическая аналогия — движение предмета по твердым шарикам, расположенным на твердой поверхности.

блюдаемых в этом случае при помощи РЭМ Ф-кластеров больше, а число меньше.

Полученные при изучении почвенных паст данные свидетельствуют, что Ф-кластеры являются важным и неотъемлемым компонентом почв. Они способны объединяться друг с другом и образовывать гели, включающие в свой состав воду. При избытке воды они могут практически самопроизвольно при легком перемешивании переходить в дисперсионную среду паст.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания МГУ № 122011800459-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л.: ЛГУ, 1981. 172 с.
2. Фролов Ю.Г. Структурообразование в дисперсных системах. Реологические свойства структур. М.: МХТИ, 1980. 63 с.
3. Тюлин А.Ф. Органно-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. М.: АН СССР, 1958. 52 с.
4. Горбунов Н.И., Аbruкова Л.П. Реологические свойства и минералогический состав слитых почв // Почвоведение. 1974. № 8. С. 74–85.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Химия. 1982. 463 с.
6. Шоба С.А., Потанов Д.И., Горепекин И.В., Ушкова Д.А., Грачева Т.А., Федотов Г.Н. Состояние почвенных гелей при разной пробоподготовке к вискозиметрии образцов дерново-подзолистей почвы // Доклады РАН. Науки о жизни. 2022. Т. 504. С. 240–244.
7. Евдокимов И.П., Лосев А.П. Природные нанообъекты в нефтегазовых средах М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. 104 с.
8. 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. 48(2): 24–32.
9. Rice J.A., Lin J.S. (1993). Fractal nature of humic materials // Environ. Sci. Technol. 1993. 27. P. 413–414.
10. 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 Science Society of Am. J. 1996. V. 60. № 6. P. 1613–1678.
11. 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.
12. 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. // Physicochemical and Engineering Aspects. 1997. V. 127. Iss. 1–3. P. 57–68.
13. Федотов Г.Н., Добровольский Г.В. Возможные пути формирования нано- и микроструктур в гумусовых веществах почвенных гелей // Почвоведение. 2012. № 8. С. 908–920.
14. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.

HUMIC SUBSTANCES AND VISCOSITY OF SOIL PASTES

G. N. Fedotov^{a, #}, Corresponding Member of the RAS S. A. Shoba^a, D. A. Ushkova^a, I. V. Gorepekin^a, O. A. Salimgareeva^a, and D. I. Potapov^a

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: gennadiy.fedotov@gmail.com

In the work, the influence of water content in soil pastes on their viscosity was studied by the method of vibrational viscometry and changes in viscosity were explained from the standpoint of the structural organization of humic substances (HS) of soils. It was found that the viscosity of pastes prepared from sod-podzolic soil, with a decrease in their water content below 36%, increases to values of 4000–4200 MPa sec, and then practically does not change. This contradicted the existing ideas about the viscosity of suspensions, which should continuously increase with a decrease in the water content in them. This phenomenon was explained from the standpoint of the presence in the soil paste another component in addition to water and soil particles (aggregates and microaggregates) – supramolecular formations (SF) from soil HS, which can separate from soil gels and pass into a dispersion medium. According to the literature data, SF of HS exist in soils in the form of fractal clusters (F-clusters) consisting of particles-molecules. Due to the high stability of F-clusters, it is possible to assume that soil particles sliding along F-clusters in pastes, and a change in the thickness of the F-cluster layer through which sliding occurs may not significantly influence the viscosity of soil pastes. The data obtained during the study of the viscosity of soil pastes confirm the importance of F-clusters in the occurrence of soil properties.

Keywords: soil gels, supramolecular formations of humic substances, fractal clusters (F-clusters) of particles-molecules of humic substances, viscometry of soil pastes, mechanical effect on pastes, water content in pastes, electron microscopy of F-clusters from soil pastes