

ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВЫ ПРИ ЗАФОСФАЧИВАНИИ

А. Ю. Кудеярова

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения Российской академии наук,
Пушино, Московская обл., 142290 Россия
e-mail: vnikolaevich2001@mail.ru*

Поступило в редакцию 20 мая 2012 г.

Выявлено участие фосфат-анионов в специфических (донорно-акцепторных) взаимодействиях с гуминовыми кислотами серой лесной почвы, приводящих к изменению их структуры и свойств. Показано образование в структуре молекул гуминовых кислот зафосфаченной почвы хелатных узлов, содержащих атомы алюминия и железа. Обсуждается поведение Р-модифицированных гуминовых кислот в полярных средах.

Ключевые слова: фосфат-анионы, гуминовые кислоты, Р-содержащие органические лиганды, хелаты металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Экологические последствия зафосфачивания почв принято ограничивать эвтрофированием природных вод. Не менее важным последствием следует считать тенденцию к ухудшению качества такого уникального природного образования, как почвенный гумус. Несмотря на наличие данных [1–3], указывающих на возможность трансформации почвенных гумусовых веществ (ГВ) под воздействием экзогенных неорганических соединений, должного внимания изучению межмолекулярных взаимодействий практически не уделяется. Принято считать, что первостепенная роль в межмолекулярных взаимодействиях принадлежит неспецифическим (ван-дер-ваальсовым) взаимодействиям, не оказывающим заметного влияния на свойства гумусовых молекул. Роль же специфических (донорно-акцепторных) взаимодействий, обладающих качественными атрибутами химической связи, недооценивается, хотя при определенных условиях она может быть превалирующей. В этом случае возможно существенное изменение свойств молекул гумусовых веществ, в частности, оптических.

Метод электронной спектроскопии позволяет выявлять особенности строения электронной оболочки молекул, от характера которых зависят

их спектры поглощения и эффективность участия во взаимодействиях той или иной природы [4, 5]. Он достаточно широко используется при сравнении оптических свойств ГВ природных почв разного типа [6, 7], однако практически не нашел применения при изучении их трансформации в отдельной конкретной почве.

В случае многоатомных макромолекул, какими являются почвенные гуминовые кислоты (ГК), изменения чаще всего затрагивают только отдельные структурные фрагменты. С помощью электронных спектров поглощения (ЭС) в органических молекулах выявляются фрагменты (хромофорные группировки), содержащие сопряженные С=C-связи и гетероатомные кратные связи [4, 8]. Области проявления двух типов кратных связей (основных функциональных групп органических молекул) приходится на интервалы длин волн: 210–230 нм (С=C-связи) и 250–280 нм (в основном С=О-связи, а также N=O, P=O, C=N и др.). При наличии в растворе комплексов металлов с органическими лигандами указанные хромофорные группировки относятся к лигандам [9].

В случае, когда химическая связь образуется из двух элементов с различной электроотрицательностью (способностью притягивать электроны), на их атомах в результате электронного

смещения возникают частичные (или долевые) эффективные заряды¹ [10, 11]. Так, например, в гетероатомных кратных связях или в простых связях типа С–ОН на более электроотрицательном атоме (О) концентрируется эффективный отрицательный заряд, тогда как на связанном с ним атоме С – положительный. Координация к электроотрицательному атому О атома металла способствует увеличению положительного заряда на атоме углерода. Неравномерное распределение электронной плотности ответственно за полярность указанных связей. В сравнении со связями углерод–кислород полярность связей фосфор–кислород выражена намного сильнее [10].

Наличие в органической молекуле полярных связей обуславливает возможность ее взаимодействий как с другими органическими, так и с неорганическими молекулами. Катионы и анионы неорганических соединений могут присоединяться (координироваться) соответственно к отрицательно и положительно заряженным органогенным атомам. Происходящее при этом перераспределение электронной плотности распространяется на всю органическую молекулу, способствуя структурному преобразованию хромофорных группировок. Если перераспределение электронной плотности незначительное, то хромофор остается практически неизменным. Однако, если перераспределение существенное, то координированные атомы могут войти в число “опорных атомов” хромофора [8]. Это будет означать его качественное изменение (точнее, образование нового хромофора), что найдет отражение в ЭС и в реакционной способности соединения.

При регистрации обычных ЭС растворов модифицированных гумусовых веществ (эталон сравнения – растворитель) относительно небольшие изменения в структуре могут маскироваться поглощением неизменных фрагментов макромолекул. Поэтому для выявления тонких структурных изменений более эффективен метод дифференциальной спектроскопии [4, 12, 13]. При регистрации дифференциального (разностного)

спектра модифицированных ГК в качестве эталонного раствора следует использовать не растворитель (как при записи обычных спектров), а соответствующий раствор ГК из почвы, служащий контролем [14]. В процессе регистрации такого спектра автоматически вычитается поглощение как растворителя, так и общих фрагментов сравниваемых гуминовых кислот. Это позволяет повысить точность определения оптической плотности, уточнить контур полос поглощения и обнаружить новые элементы их тонкой структуры, незаметные в обычных спектрах.

Целью данной работы являлось изучение: (1) спектральных свойств модифицированных фосфатами гуминовых кислот серой лесной почвы; (2) связи между спектральными свойствами Р-модифицированных гуминовых кислот и их химическими особенностями; (3) Р-инициированной трансформации гуминового макролиганда в комплексе железа.

Объекты и методы исследований

Объекты исследований – (1) образцы из гумусового и пахотного горизонтов соответственно целинной ($pH_{KCl} = 4.57$) и пахотной ($pH_{KCl} = 5.15$) серой лесной почвы, отобранные на территории экспериментальной станции ИФХиБПП РАН (г. Пушкино Московской области); (2) синтезированный железогуматный комплекс. В качестве исходной пахотной почвы использовали образец, отобранный на поле, где в течение 10 лет никакие удобрения не применялись (контрольный вариант стационарного полевого опыта [15]). Основные химические показатели исходных почвенных образцов приведены в работе [16].

Изучали влияние $NH_4H_2PO_4$ на структуру и свойства ГК исходных целинной и пахотной почв. Целинную почву инкубировали 3 года без внесения (контроль) и с внесением $NH_4H_2PO_4$ (100 мг $P_2O_5/100$ г) во влажном (55% от полной влагоемкости) состоянии при комнатной температуре. Инкубацию пахотной почвы проводили в аналогичных условиях. Опыт включал 3 варианта: (1) без внесения каких-либо добавок (контроль), (2) с внесением $NH_4H_2PO_4$, (3) с внесением NH_4NO_3 . Количество внесенного в почву фосфора было таким же, как и в опыте с целинной почвой. Количество внесенного с NH_4NO_3 азота соответствовало содержанию его в $NH_4H_2PO_4$ и составляло 20 мг N/100 г почвы. Продолжительность инкубации

¹ Частичный (долевой) эффективный заряд – некоторая часть (доля) единицы элементарного заряда. Возникает на органогенных атомах вследствие асимметрии распределения электронной плотности в химической связи, образованной из двух элементов с различной электроотрицательностью [10, 11].

(3 г) обуславливалась тем, что (как показали ранее проведенные исследования [17]) для отчетливого проявления изменений в структуре ГК почвы требуется достаточно большой период времени.

Из высушенных на воздухе образцов почв извлекали (без предварительного декальцирования) ГВ с помощью 0.1 н. раствора NaOH (отношение почва:раствор = 1:50). Почвенные суспензии в закрытых пробками колбах встряхивали в течение 2 ч и оставляли до следующего дня, когда производили фильтрацию. Никаких реагентов с целью ускорения фильтрации в суспензии не добавляли. Из щелочных экстрактов путём их подкисления 1 н. раствором HCl или 1 н. раствором H_3PO_4 (при соотношении объёмов вытяжки и кислоты, 3:1) осаждали соответственно ГК(HCl) и ГК(H_3PO_4). Очистку ГК от минеральных примесей сознательно не производили. С целью определения выхода ГК осаждение их соответствующей кислотой производили из четырех равных алиquot щелочного экстракта. После добавления кислоты смеси выдерживали 15 мин в термостате при 50–55°C и оставляли на ночь. Отделение осадков ГК производили фильтрованием через взвешенные плотные (“синяя лента”) беззольные фильтры. Осадки ГК на фильтрах промывали H_2O и высушивали на воздухе до постоянного веса. Вычитанием массы исходных фильтров находили массу осаждённых ГК. Гуминовые кислоты растворяли в 0.1 н. NaOH и использовали для анализа.

В растворах ГК определяли содержание углерода методом бихроматного окисления [18]. Содержание металлов (Al, Fe) и фосфора определяли после озонения алиquot смесью (3:1) концентрированной H_2SO_4 и 57%-ного раствора $HClO_4$. Содержание металлов в озонлятах определяли методом плазменной спектрометрии. Фосфор определяли стандартным фотоколориметрическим методом с использованием аскорбиновой кислоты (метод Марфи-Райли) [19]. Этим же методом определяли P после добавления этанола в нейтрализованные озоненные алиquot растворы ГК.

Содержание C в растворах ГК, использованных для регистрации ЭС, варьировало в интервалах 6.6–7.6 и 4.8–5.2 мг/50 мл для целинной и пахотной почв соответственно. Обычные и разностные ЭС растворов ГК регистрировали в области 190–450 нм, используя спектрофотометр Hitachi-557

(Япония). В качестве эталона сравнения при регистрации обычных спектров использовали растворитель (0.1 н. NaOH), а при регистрации разностных ЭС – щелочной раствор ГК контрольной (исходной) почвы. Регистрацию спектров производили с использованием кюветы с малой толщиной слоя поглощающего вещества (0.5 мм) [14].

Сухой препарат ГК(HCl) с зольностью 22% был выделен из исходной пахотной почвы в соответствии с работой [20]. К 50 мг гуминовой кислоты добавляли 50 мл деионизированной воды (контроль) или 50 мл 1 М раствора KH_2PO_4 . Значения pH систем – 4.04 и 3.99 соответственно. После встряхивания в течение часа жидкие фазы анализировали на содержание Al, Fe и C.

В другом эксперименте гуминовую кислоту (50 мг) растворяли в 50 мл 0.1 н. раствора NaOH и к щелочному раствору (в отношении 1:1) добавляли раствор KH_2PO_4 с таким расчетом, чтобы концентрация P_2O_5 в системе составляла 0.25 мг на 1 мл раствора ГК. В течение часа регистрировали ЭС поглощения контрольной (без P) и фосфатной систем. Регистрацию производили на спектро-фотометре Specord UV VIS (Германия) при использовании 20 мм-кюветы.

Для получения железогуматного комплекса к щелочному раствору выделенных гуминовых кислот исходной пахотной почвы добавляли хлорное железо из расчета 300 мг Fe на 50 мг C (pH системы – 5.1). Выпавший в осадок комплекс отфильтровывали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Величина отношения C:Fe в полученном комплексе – 1:3.2. Комплекс обрабатывали в течение 3 и 5 недель раствором KH_2PO_4 (pH 4.01). Количество фосфора в системе комплекс–фосфатный раствор соответствовало величинам отношений C:P и Fe:P, как 1:18 и 1:5. Оно обеспечивало ту степень фосфатной нагрузки на комплекс, которая соответствует условиям, создающимся в тонком слое почвы, окружающем гранулу водорастворимого фосфорного удобрения [21, 22]. Сразу после добавления фосфатного раствора жидкая фаза системы приобретала коричневую окраску. Параллельно отмечалось появление белой мути и темно-коричневых хлопьев.

В конце опыта (3 и 5 недель) отмечалась четкая дифференциация фаз: жидкость светло-коричневого цвета и два твердых (кристаллический и R-аморфный), хорошо отделяющихся друг от друга

Таблица 1. Содержание углерода, металлов и фосфора в ГК_{HCl} исходных и зафосфаченных целинной и пахотной почв (мг/100 г почвы и мг/г ГК)^{а,б,в}

Почва	С	Al	Fe	P		C/(Al + Fe)
				без этанола	с этанолом	
Целинная: Исходная	507 (230.5)	60.1 (27.3)	29.2 (13.3)	4.5 (2.1)	6.9 (3.1)	5.7
Зафосфаченная	346 (227.6)	63.4 (41.7)	31.7 (20.9)	6.7 (4.4)	Не опр.	3.6
Пахотная: Исходная	320 (367.8)	27.6 (31.7)	25.4 (29.2)	2.9 (3.3)	18.2 (20.9)	6.0
Зафосфаченная	320 (238.8)	54.2 (40.5)	42.1 (31.4)	5.7 (4.3)	Не опр.	3.3

^а Здесь и в табл. 2, 4: зафосфаченная почва – почва с внесением NH₄H₂PO₄ в количестве 100 мг P₂O₅/100 г.

^б Здесь и в табл. 4 в скобках приведены данные по содержанию химических элементов в расчете на 1 грамм ГК (см. табл. 2).

^в Здесь и в табл. 4: коэффициент вариации данных по содержанию углерода, металлов и фосфора не превышал соответственно 4% (n=3), 5% (n=3), 2% (n=3).

продукта. Все фазы были проанализированы на содержание С, Fe и P. Твердую (R-аморфную) темно-коричневую фазу (как содержащую больше С) исследовали с помощью ИК спектроскопии (KBr). Спектры интерпретировали в соответствии с работами [23, 24].

Все представленные в работе аналитические данные получены из 3–4 повторений. Коэффициенты вариации данных приведены в примечаниях к соответствующим таблицам в тексте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обычные ЭС (эталон – 0.1 н. NaOH) щелочных растворов ГК(HCl) из исходных целинной и

пахотной почв имели (рис. 1а) полосы поглощения в области 210–230 нм и (значительно менее интенсивные) в области 250–280 нм, приписываемые соответственно сопряженным С=C-связям и кратным гетероатомным (в основном С=O-) связям [4]. При этом интенсивность поглощения, судя по оптической плотности (D) растворов ГК исходных целинной и пахотной разновидностей серой лесной почвы, существенно различалась. Так, в сравнении с целинной почвой (рис. 1а, кривая 1) показатель D для ГК пахотной почвы значительно меньше и, соответственно, спектральная кривая (3) расположена ниже.

Оптическую плотность растворов ГК принято связывать с содержанием в них углерода [6, 7].

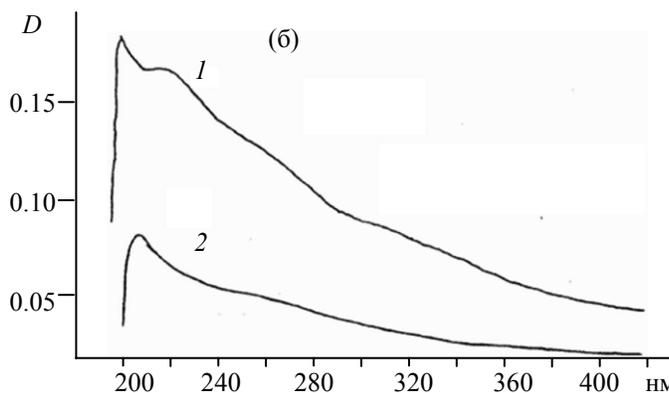
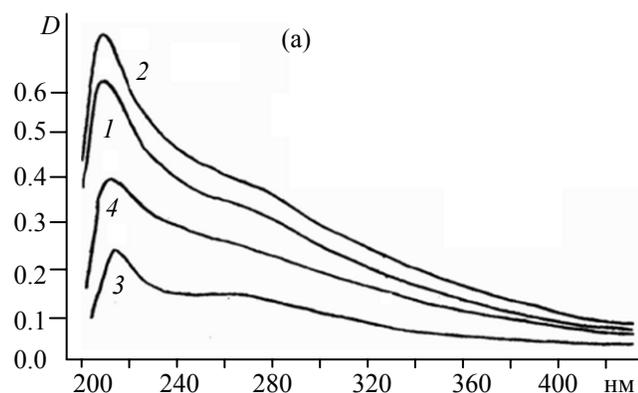


Рис. 1. Обычные и разностные электронные спектры поглощения гуминовых кислот [ГК(HCl)] исходных и зафосфаченных почв: (а) обычные электронные спектры (эталон – 0.1 н. NaOH): (1) исходная целинная почва, (2) то же, зафосфаченная, (3) исходная пахотная почва, (4) то же, зафосфаченная; (б) разностные электронные спектры ГК(HCl) зафосфаченных почв [эталон – ГК(HCl) соответствующей исходной почвы]: (1) пахотная почва, (2) целинная почва.

Таблица 2. Выход гуминовых кислот (ГК) из исходных и зафосфаченных почв (г/100 г почвы)^a

Почва	Осаждение ГК	
	1 н. HCl	1 н. H ₃ PO ₄
Целинная:		
исходная	2.20	3.98
зафосфаченная	1.52	2.57
Пахотная:		
исходная	0.87	1.53
зафосфаченная	1.34	1.95

^a Коэффициент вариации данных по выходу ГК не превышал 4% ($n = 4$).

Действительно, между значениями D растворов ГК исходных целинной и пахотной почв (рис. 1а, кривые 1, 3) и содержанием в них углерода (507 и 320 мг С/100 г почвы соответственно) (табл. 1) отмечена прямая зависимость. Однако такая зависимость не наблюдалась в зафосфаченных (с внесением NH₄H₂PO₄) целинной и пахотной почвах. Можно видеть, что при существенно меньшем содержании С в ГК(HCl) зафосфаченной целинной почвы (346 мг/100 г почвы) по сравнению с исходной (507 мг С/100 г почвы) (табл. 1) оптическая плотность раствора ГК не уменьшилась, а, напротив, увеличилась (рис. 1а, кривая 2). Оптическая плотность раствора ГК(HCl) зафосфаченной пахотной почвы увеличилась относительно контроля еще более значительно (рис. 1а, кривая 4) при равном содержании С в растворе ГК (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что растворы ГК(HCl) зафосфаченных почв содержали больше Al и Fe, чем растворы ГК исходных почв. Особенно это видно с учетом данных по выходу ГК (табл. 2), а именно при расчете содержания металлов на

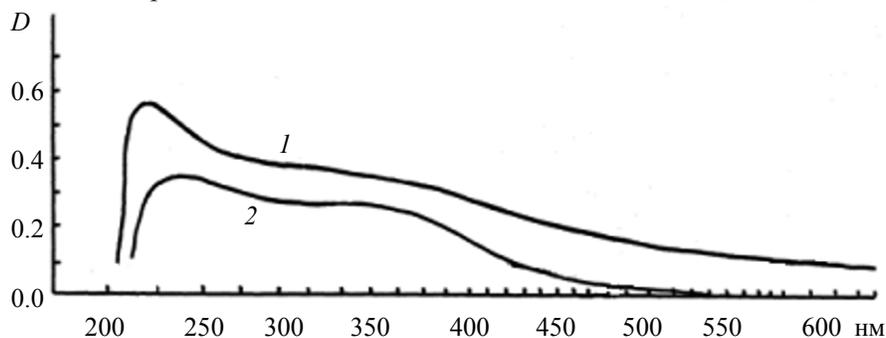


Рис. 2. Изменение электронного спектра щелочного раствора ГК под воздействием фосфат-анионов: (1) спектр исходной ГК (эталон — 0.1 н. NaOH), (2) спектр ГК после добавления фосфатного раствора (эталон — 0.1 н. NaOH + P-раствор в отношении 1:1).

Таблица 3. Отщепление металлов и углерода в жидкую фазу систем, % от исходного содержания в гуминовых кислотах (ГК)

Система	Al	Fe	C
ГК-H ₂ O	Следы	Следы	Следы
ГК-H ₂ O-P ₂ O ₅	31	33	14

1 грамм гуминовых кислот. Соответственно, величины отношений C/(Al + Fe) снижались, что свидетельствует о негативном изменении качества ГК при зафосфачивании (табл. 1).

Согласно данным табл. 3, под воздействием P-раствора от гуминовой кислоты отщеплялась и переходила в жидкую фазу существенная часть металлов и углерода. Изменения в характере ЭС P-модифицированных ГК (рис. 2, кривая 2) выражались в сильном снижении интенсивности поглощения во всем интервале длин волн, особенно в видимой части спектра (область более 350 нм), где поглощают в основном комплексы металлов. Можно предположить, что снижение интенсивности поглощения во всем спектре являлось следствием отщепления периферических металлосодержащих группировок заместителей при кратных связях, вносящих в спектр исходной ГК существенный вклад.

Рассмотренные данные (табл. 3, рис. 2), характеризующие начальные P-иницированные изменения в структуре ГК, в совокупности с данными табл. 1, позволяют предположить, что переходящие в раствор металлофосфатные комплексы могли встраиваться в структуру непосредственно органических хромофорных группировок гуминовых макролигандов, обуславливая их последующую трансформацию.

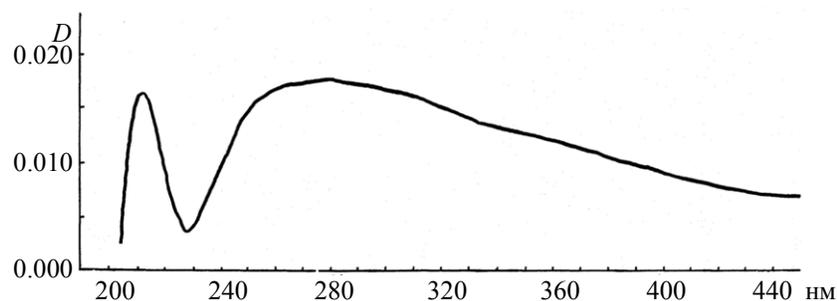


Рис. 3. Изменения в разностном электронном спектре ГК(НСl) пахотной почвы, обусловленные фосфатным компонентом $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [эталон — ГК(НСl) почвы с NH_4NO_3].

Металлы, содержащиеся в периферических фрагментах молекул почвенных гумусовых веществ, являются центрами координации экзогенных фосфат-анионов, имеющих электронодонорные атомы кислорода. При координации могут образовываться разнозаряженные металлофосфатные комплексы [16, 25, 26]. Отрицательно заряженные комплексы (металлофосфатные анионы) типа $[\text{Me}^{3+}(\text{HPO}_4)_2]^-$ способны переходить в жидкую фазу систем почва-Р-содержащий раствор, что установлено экспериментально [16].

О появлении в структуре Р-модифицированной ГК (рис. 2, кривая 2) металлофосфатных фрагментов, увеличивающих поглощение хромофоров с гетероатомными связями, может свидетельствовать bathochromное смещение полос поглощения двух типов кратных связей, обусловленное увеличением их полярности.

Металлофосфатные анионы [электронодонорные (нуклеофильные) реагенты более высокого порядка в сравнении с простыми фосфат-анионами] способны присоединяться к положительно поляризованным (электрофильным) органогенным атомам, в частности к атомам С кратных связей [10, 11, 27]. Вследствие этого в структуре гумусовых макролигандов возможно появление металлофосфатных (хелатных) узлов.

Полоса поглощения хелатных узлов в молекулах органических полимеров, как правило, проявляется в области 290–390 нм [28–30]. Наличие поглощения в указанной области не выявлено в обычных (эталон — растворитель) электронных спектрах ГК(НСl) исходных и зафосфаченных почв (рис. 1а), поскольку

маскируется поглощением основных органических хромофоров (группировок с кратными связями). Разностные же спектры {эталон — ГК(НСl) исходной [контрольной] почвы} (рис. 1б) позволили выявить в структуре гуминовых кислот зафосфаченных пахотной и целинной почв Р-модифицированные фрагменты. В Р-модифицированных фрагментах ГК(НСl) пахотной почвы (рис. 1б, кривая 1) просматривается наличие поглощения в области 310–370 нм, которое может быть приписано хелатным узлам. Особенно отчетливо поглощение их проявилось в спектре при вычитании вклада в него поглощения азотного компонента фосфатной соли (рис. 3). Наличие в спектральной кривой (рис. 3, область 230–430 нм) широкой полосы поглощения может указывать на участие в образовании хелатных узлов гетероатомных кратных связей (область 230–280 нм).

В спектре Р-модифицированных фрагментов ГК(НСl) целинной почвы (рис. 1б, кривая 2) проявление поглощения в области 310–370 нм не зафиксировано, но отмечено некоторое увеличение поглощения в области 370–440 нм, которое более проявилось в спектре ГК, осажденных 1 н. раствором H_3PO_4 (рис. 4, кривая 1). Полоса поглощения в области 340–440 нм (рис. 4, кривая 1) обычно приписывается электронным переходам во внутренней сфере атомов металлов, инициированным внедрением нового (в данном случае фосфатного) лиганда [9, 29]. Помимо полосы в указанной области, в спектре ГК(H_3PO_4) зафосфаченной целинной почвы (рис. 4, кривая 1) выявлено наличие второй полосы поглощения в области 270–350 нм, по-видимому, относящейся к поглощению параллельно встраивающихся в

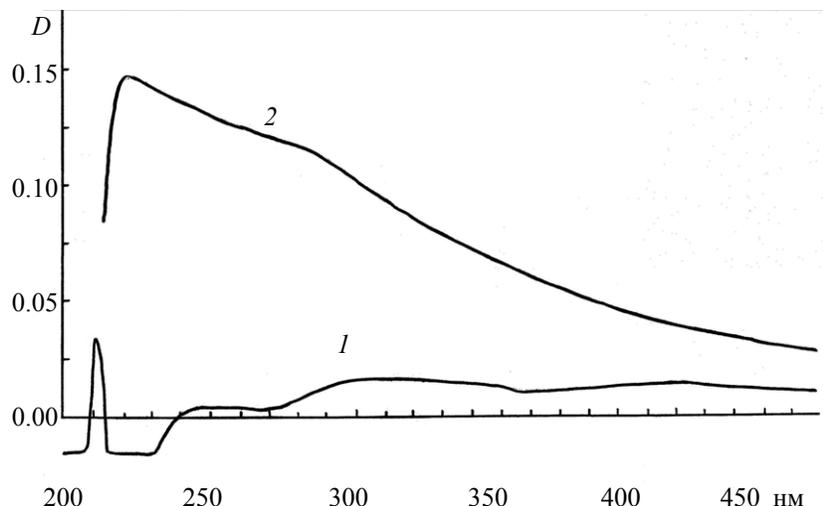


Рис. 4. Разностные электронные спектры ГК(H_3PO_4) зафосфаченных почв [эталон — ГК(H_3PO_4) соответствующей исходной почвы]: (1) целинная почва, (2) пахотная почва.

структуру ГК металлофосфатных группировок. Поскольку фосфатная обработка практически не повлияла на структуру органических хромофорных группировок (рис. 4, кривая 1, область 200–260 нм), то взаимодействия гуминовых кислот целинной почвы с фосфат-анионами ограничивались в основном, по-видимому, реакциями координации с металлами и с присоединением образующихся металлофосфат-ных комплексов к положительно поляризованным органогенным атомам гуминовых макролигандов.

Что же касается ГК(H_3PO_4) пахотной зафосфаченной почвы, то в этом случае спектральные данные (рис. 4, кривая 2) выявили существенные преобразования непосредственно в структуре органических хромофорных группировок, по-видимому, обусловленные изначальным наличием в гуминовом макролиганде металлсодержащих группировок. Как видим, дополнительная фосфатная обработка исходно Р-модифицированных гуминовых макролигандов пахотной почвы имела следствием более глубокое преобразование всей системы связей в ГК(H_3PO_4).

Согласно данным рис. 1б и рис. 4, Р-модифицированные гуминовые кислоты, осажденные из щелочных экстрактов двух почв разными минеральными кислотами (1 н. растворами HCl и H_3PO_4), различались по спектральным свойствам и, следовательно, по структуре. Аналогичные данные были получены ранее [14] при сравнении структуры ГК, осажденных 1 н. растворами HCl и

H_2SO_4 . В обоих случаях влияние анионов кислот было не столь существенным при осаждении ГК из щелочного экстракта целинной почвы, как при осаждении из соответствующего экстракта пахотной почвы.

Анионы минеральных кислот сильно влияли также на выход ГК из почв и их элементный состав (табл. 1, 2, 4). Выход ГК из пахотной почвы был меньше, чем из целинной, но фосфатная обработка пахотной почвы увеличивала выход гуминовых кислот вследствие накопления в них алюминия, железа и фосфора. Более сильное влияние неорганических анионов на структурные особенности ГК пахотной почвы, по-видимому, было связано с предшествующим сельскохозяйствен-

Таблица 4. Содержание углерода и металлов в ГК(H_3PO_4) исходных и зафосфаченных почв (мг/100 г почвы и мг/г ГК (в скобках))

Почва	C	Al	Fe	C/(Al + Fe)
Целинная:				
исходная	600 (150.8)	19.4 (4.9)	7.4 (1.9)	22.4
зафосфаченная	560 (217.9)	36.1 (14.1)	13.2 (5.2)	11.4
Пахотная:				
исходная	422 (275.8)	18.2 (11.9)	3.4 (8.8)	19.5
зафосфаченная	360 (184.6)	26.1 (13.4)	8.2 (4.2)	10.5

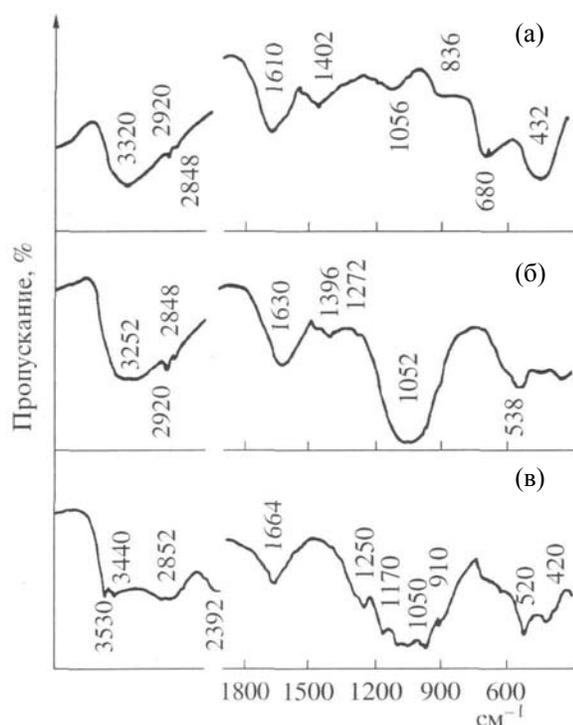


Рис. 5. ИК-спектры: (а) железогуматного комплекса (а), после 3-недельной обработки фосфатным раствором (б), после 5-недельной обработки (в).

ным использованием, в ходе которого в почву вносились фосфорные удобрения. Как показывают данные табл. 1, ГК пахотной почвы исходно были более обогащены фосфором, чем ГК целинной почвы, но значительная часть фосфора в них не обнаруживалась стандартным методом Марфи–Райли без предварительного расщепления Р-содержащих связей в среде этанола.

Выше было показано, что исходно Р-модифицированные гуминовые макролиганды пахотной

Таблица 5. Состав железогуматного комплекса и продуктов его трансформации в фосфатном растворе, % (среднее ± SD)

Комплекс	С	Fe	Р
Исходный	21.1± 1.1	66.7± 2.3	0.25±0.02
Р-трансформированный:			
темно-коричневый	5.1± 0.3	15.8± 0.9	11.8±0.27
светло-серый	2.2± 0.2	30.1± 1.6	13.9±0.31

почвы при последующей фосфатной обработке подвергались все большему преобразованию. Поскольку ГК являются продуктами трансформации разных почвенных металлгумусовых комплексов в растворе щелочи, то представлялось целесообразным изучить механизмы преобразования гумусовых макролигандов непосредственно в комплексах конкретного металла.

Последовательность трансформации макролиганда в фосфатном растворе изучали в опыте с синтезированным железогуматным комплексом. Начальная стадия трансформации комплекса под воздействием фосфат-анионов раствора заключалась в его распаде с выделением растворимых и двух твердых продуктов. Около 45% С и 7% Fe, содержащихся в исходном Fe-гуматном комплексе, были обнаружены в жидкой фазе системы Fe-комплекс–фосфатный раствор. Следовательно, координация фосфат-анионов к атомам железа сопровождалась замещением – отщеплением исходно координированных органических лигандных группировок гуминового макролиганда, которые наряду с новообразованными железофосфатными комплексами переходили в жидкую фазу. Переходящие в жидкую фазу соединения могли способствовать последующей трансформации твердых продуктов распада исходного комплекса (рис. 5).

Два твердых продукта распада Fe-гуматного комплекса (табл. 5) представляли собой комплексы железа с лигандами, содержащими фосфор и углерод. Содержание фосфора в них примерно в 2 и 7 раз превышало содержание углерода, что доказывает внедрение атомов Р в органические лиганды. ИК-спектры (рис. 5) позволяют судить о последовательности трансформации макролиганда темно-коричневого (с более высоким содержанием углерода) комплекса (спектр а) в фосфатном растворе. Спектры б и в показывают, что структура макролиганда после соответственно 3 и 5 недель взаимодействия с фосфатным раствором существенно различалась.

Наличие в спектре 3-недельного продукта интенсивной полосы поглощения при 1052 см⁻¹ указывает на присоединение фосфатных группировок (поглощению связи Р–О соответствует полоса при 538 см⁻¹) к положительно поляризованным атомам С связей С–О (спиртовых, фенольных, полисахаридных и других структурных компонентов макролиганда) с образованием

новых группировок С–О–Р, в которых эффективный положительный заряд сосредоточен уже на атоме Р [22, 23]. Следует отметить, что в ИК спектре 3-недельного продукта (рис. 5б) сохранились полосы поглощения, приписываемые валентным колебаниям ОН-групп, а также карбонильных групп, координированных атомами металла, которые имелись в исходном комплексе (спектр а, область 3320–1402 см⁻¹) [22].

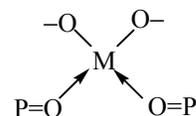
В ИК спектре 5-недельного продукта (рис. 5в) в указанных областях, а также в области более низких частот, выявлены весьма сильные изменения. Формирование дополнительных полос в области 1100–1000 см⁻¹, отвечающих колебаниям группировок Р–О–С [23], связано, по-видимому, с присоединением свободных органических лигандов раствора к положительно заряженным атомам Р ранее образовавшихся группировок С–О–Р. К атому Р (как можно предполагать) присоединялись также фосфатные группировки раствора. На это указывает поглощение при 910 см⁻¹, приписываемое пирофосфатной (Р–О–Р) группировке в органических молекулах [22]. Следовательно, находящиеся в жидкой фазе органические и фосфатные лигандные группировки были способны встраиваться в структуру макролиганда твердого комплекса, присоединяясь к положительно поляризованным (электрофильным) атомам Р модифицированного макролиганда.

Реакции у электрофильного атома Р всегда ведут к образованию соединений с Р=О-связью [31, 32]. Это соответствует наличию в ИК спектре (рис. 5в) двух полос, относимых к валентным колебаниям свободной Р=О-группы (при 1250 см⁻¹) и Р=О-группы, участвующей в образовании дополнительных (в том числе водородных) связей (при 1170 см⁻¹). Широкая полоса при 2392 см⁻¹ свидетельствует о вовлечении Р=О-группы в сильную внутримолекулярную водородную связь с ОН-группой [23]. Исчезновение в ИК-спектре 5-недельного продукта (рис. 5в) полос поглощения при 1630 и 1396 см⁻¹, имевшихся в спектре 3-недельного продукта (рис. 5б), и появление одной широкой полосы при 1664 см⁻¹ соответствует образованию внутримолекулярных хелатных циклов с вовлечением в них комплексов железа не только с Р=О-, но и с С=О-лигандными группировками [22].

Согласно полученным данным, Р-модифицированный гуминовый макролиганд в комплексе

железа последовательно трансформировался с участием свободных потенциальных лигандов, присутствовавших в жидкой фазе и включавших (помимо фосфатных) отщепленные в процессе координации фосфат-анионов металлофосфатные и органические лигандные группировки. В основе механизма качественной трансформации, приводившей к образованию новых лигандных группировок с Р=О-связью, лежали реакции, происходившие у положительно заряженного атома Р.

Данные ИК спектров (рис. 5) в совокупности с данными табл. 1, 4 позволяют предположить появление в структуре Р-модифицированных гуминовых кислот пахотной почвы металлофосфатных хелатных фрагментов типа:



Подобные фрагменты при наличии водородных связей имеют циклическое строение и, тем самым, увеличивают систему сопряжения связей в молекулах [9, 22]. Это, по-видимому, нашло отражение в форме спектральных кривых Р-модифицированных гуминовых кислот (рис. 1б, кривая 1, рис. 4, кривая 2). Так, особенностью спектра ГК(Н₃Р₄) (рис. 4, кривая 2) является наличие широкой полосы поглощения, перекрывающей полосы поглощения всех хромофорных группировок. Наличие такой полосы может указывать на образование донорно-акцепторного комплекса (комплекса с переносом заряда), частным случаем которого является образование внутримолекулярных водородных связей [4, 9]. Можно предположить, что увеличение интенсивности поглощения хромофоров с С=О-связями и гипсохромное расширение соответствующей полосы обусловлены примыкающей группировкой НО–Р=О, обладающей сильно выраженной способностью к образованию внутримолекулярной водородной связи [23, 32]. В молекулах, имеющих такие группировки, группа ОН выступает в качестве донора протона, а группа Р=О – в качестве его акцептора.

Вследствие способности Р=О-группировок образовывать сильные водородные связи [что нашло отражение в ИК спектре (рис. 5в)] хелаты металлов подвержены стабилизации в полярных средах [23, 32, 33]. Это наглядно проявляется на

Таблица 6. Растворимость почвенных соединений фосфора, мг P/100 г почвы

Почва (исходная)	0.2 н. HCl	0.1 н. NaOH	
		Всего (сумма минерального и органического)	в том числе P _{орг}
Целинная	0.8	34.7	31.4
Пахотная	2.2	15.0	10.3

примере ГК(H₃PO₄) (табл. 4). Несмотря на содействие фосфатов накоплению в гуминовых кислотах Al и Fe (табл. 1, 4), содержание металлов в ГК(H₃PO₄) (табл. 4) было меньше, чем в ГК(HCl) (табл. 1). По-видимому, под воздействием H₃PO₄ стабилизировались те фрагменты ГК, в составе которых имелись металлофосфатные группировки. В таких группировках химические реакции могут протекать у положительно заряженного атома P с участием разных электронодонорных группировок, включая фосфатные. Следствием таких реакций может быть (как показано выше) образование в P-модифицированном макролиганде группировок, имеющих связи P=O.

Стабилизация в полярных средах связана с высокой степенью разделения зарядов (электронной плотности) в P-содержащих органических молекулах, которая тем выше, чем больше фосфора содержит молекула [5, 33]. Увеличенным количеством полярных связей можно объяснить более выраженную способность ГК пахотной почвы вступать в специфические донорно-акцепторные взаимодействия с неорганическими молекулами. Это связано с исходно более высоким содержанием P в ГК пахотной почвы (табл. 1).

Ранее [17, 34] отмечалось, что о наличии изменений в структуре молекул гумусовых веществ может свидетельствовать изменение кислотно-основных свойств P-содержащих фрагментов. Данные табл. 6 показывают, что экстрагируемость фосфора 0.1 н. NaOH из исходной пахотной почвы была значительно меньше экстрагируемости из исходной целинной почвы, несмотря на большее его валовое содержание (0.14% в сравнении с 0.11% в целинной почве). Напротив, экстрагируемость фосфора 0.2 н. HCl была выше из пахотной почвы. Согласно этим данным, P-содержащие фрагменты гумусовых веществ пахотной почвы имели больше основных

(электронодонорных), чем кислотных (электроноакцепторных) групп. По-видимому, это объясняется изменениями в лигандном окружении атомов металлов, обеспечивающими насыщенность их внешних оболочек электронами.

Изменения в свойствах лигандов связаны с изменением свойств комплексов металлов в целом [35]. В работе [36] показано, что при определенном уровне зафосфачивания пахотной почвы экстрагируемость как P, так и Fe 0.1 н. NaOH сильно уменьшалась, а экстрагируемость этих элементов 0.2 н. HCl несколько увеличивалась относительно контрольной почвы. В целом же экстрагируемость железа и фосфора снижалась при зафосфачивании почвы, что указывает на тенденцию к стабилизации P-содержащих соединений пахотной почвы в полярных средах.

Таким образом, различия в спектральных и химических свойствах ГК целинной и пахотной почв обусловлены их разной способностью к специфическим взаимодействиям с неорганическими анионами соединений, как вносимых в почву, так и используемых при выделении ГК. Более выраженная способность ГК пахотной почвы к специфическим взаимодействиям, усиливающаяся при внесении фосфатов, обусловлена их большей поляризацией вследствие накопления в молекулах атомов P, Al, и Fe.

Заканчивая обсуждение экспериментальных данных, следует отметить, что трансформацию ГВ в почве принято связывать исключительно с деятельностью микробиоты. Роль абиотических химических реакций сильно недооценивается. Однако, учитывая высокое давление техногенных соединений на ГВ в микроочагах их сосредоточения в почве, значение абиотических реакций может быть весьма существенным. Это показано на примере фосфатов, давление которых на гумусовые вещества было приближено к условиям, имеющим место в непосредственной близости от места расположения гранулы водорастворимого фосфорного удобрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что с помощью разностных электронных спектров поглощения можно выявлять тонкие структурные изменения в хромофорных группировках молекул

гуминовых кислот, инициированные взаимодействиями с неорганическими анионами. Межмолекулярные взаимодействия в значительно большей степени влияли на структуру гуминовых кислот пахотной почвы, чем целинной. Степень влияния прямо зависела от содержания фосфора в гуминовых кислотах этих двух разновидностей серой лесной почвы. Выявлен большой вклад анионной составляющей неорганических молекул во взаимодействия с гуминовыми кислотами, проявляющийся в изменении их спектральных свойств, а также выхода и химического состава. Особо подчеркивается значение в изменении свойств гуминовых кислот специфических (донорно-акцепторных) взаимодействий с участием фосфат-анионов. Согласно спектральным и химическим данным, в структуре гуминовых кислот зафосфаченной почвы образуются хелатные узлы, содержащие атомы трехвалентных металлов (Al, Fe) и фосфора. Предполагается, что образование их связано с встраиванием в структуру гуминовых кислот анионных металлофосфатных комплексов, образующихся при координации простых фосфат-анионов к атомам Al и Fe гумусовых молекул. Установлено, что Р-модифицированные фрагменты гумусовых молекул при последующих взаимодействиях с фосфат-анионами подвергаются глубокому преобразованию. Появление группы Р=О сильно увеличивает способность гумусовых макролигадов к образованию хелатов металлов и их стабилизации в полярных средах. Это следует иметь в виду при анализе зафосфаченных почв на содержание металлов и фосфора с помощью стандартных аналитических методик.

Автор выражает большую благодарность Н.В. Перфиловой, В.Е. Остроумову, Г.А. Булаткину за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований РАН № 4, раздел 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черников, В.А., Старых, С.Э., Кончиц, В.А., Хлыстовский, А.Д., Птицина, О.А., *Изв. ТСХА*, 1988, № 4, С. 52.
2. Кудеярова, А.Ю., *Фосфатогенная трансформация почв*, М.: Наука, 1995, 288 с.
3. Филон, В.И., *Агрохимия*, 2004, № 8, С. 61.
4. Свердлова, О.В., *Электронные спектры в органической химии*, Л.: Химия, 1985, 248 с.
5. *Спектроскопия взаимодействующих молекул*,. Ред. М.О. Буланин, Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1970, 192 с.
6. Кононова, М.М., *Органическое вещество почвы (его природа, свойства и методы изучения)*. М.: Изд-во АН СССР, 1963, 315 с.
7. Орлов, Д.С., *Гумусовые кислоты почв*, М.: Изд-во МГУ, 1974, 335 с.
8. *Органические фотохромы*, Ред. А.В. Ельцов, Л.: Химия, 1982, 286 с.
9. Саввин, С.Б., Кузин, Э.Л., *Электронные спектры и структура органических реагентов*, М.: Наука, 1974, 278 с.
10. Ингольд, К., *Теоретические основы органической химии*, М.: Мир, 1973, 1055 с.
11. Нейланд, О.Я., *Органическая химия*, М.: Высшая школа, 1990, 752 с.
12. Бахшиев, Н.Г., *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий*, Л.: Наука, 1972, 263 с.
13. Комарь, Н.П., Самойлов, В.П., *ЖАХ*, 1975, Т. 30, С. 465.
14. Кудеярова, А.Ю., *Почвоведение*, 2008, № 9, С. 1079.
15. Булаткин, Г.А., *Эколого-энергетические основы оптимизации продуктивности агроэкосистем*, М.: НИИ-Природа, 2008, 366 с.
16. Кудеярова, А.Ю., *Экологическая химия*, 2009, Т. 18, № 4, С. 202.
17. Кудеярова, А.Ю., *Изв. РАН. Сер. биол.*, 2003, № 6, С. 754.
18. Аринушкина, Е.В., *Руководство по химическому анализу почв*, М.: Изд-во МГУ, 1970, 488 с.
19. Murphy, J., Riley, J.P., *Anal. Chim. Acta.*, 1962, vol. 27, p. 31.
20. Орлов, Д.С., Гришина, Л.А., *Практикум по химии гумуса*, М.: Изд-во МГУ, 1981, 272 с.
21. Кудеярова, А.Ю., *Педогеохимия орто- и полифосфатов в условиях применения удобрений*, М.: Наука, 1993, 240 с.
22. Kudayarova, A.Yu., *Eurasian Soil Sci.*, 2004, vol. 37, Suppl. 1, p. 85.
23. Беллами, Л., *Инфракрасные спектры сложных молекул*, М.: ИЛ, 1963, 590 с.
24. Корбридж, Д., *Фосфор: (Основы химии, биохимии и технологии)*, М.: Мир, 1982, 680 с.
25. Ван Везер, Д.Р., *Фосфор и его соединения*, М.: ИЛ, 1962, 688 с.
26. Лапина, Л.М., Гришина, И.А., *Минеральные удобрения и серная кислота*, М.: НИУИФ, 1973, Вып. 221 (комплексные удобрения), С. 56.

27. Несмеянов, А.Н., *Исследования в области органической химии*, М.: Наука, 1971, С. 81.
28. Перри, Р., *Химия координационных соединений*, М.: ИЛ, 1960, С. 185.
29. Брестед, Р., Кули, В., *Химия координационных соединений*, М.: ИЛ, 1960, С. 474.
30. Попов, Ю.П., Литвинов, В.П., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, № 1, С. 64.
31. Хадсон, Р., *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*, М.: Мир, 1967, 362 с.
32. Нифантьев, Э.Е., *Химия фосфорорганических соединений*, М.: Изд-во МГУ, 1971, 352 с.
33. Гольдштейн, И.П., Петров, Э.С., *Успехи химии*, 1993, Т. 62 (7), С. 667.
34. Кудеярова, А.Ю., *Почвоведение*, 2000, № 5, С. 557.
35. *Реакционная способность координационных соединений*, под ред. Р.Н. Щелокова, М.: Наука, 1976, 200 с.
36. Кудеярова, А.Ю., *Агрохимия*, 2005, № 6, С. 66.