

УДК 631.417.2+631.417.8+541.18.05]:633.15

## ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОФУЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОСТУПЛЕНИЕ ФОСФОРА В ПРОРОСТКИ КУКУРУЗЫ

И. М. ЯШИН, В. А. ЧЕРНИКОВ, А. И. КАРПУХИН, А. С. ПЕЛЬЦЕР

(Кафедры физической и коллоидной химии, почвоведения, применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Изучено поступление фосфора в проростки кукурузы при наличии в водном растворе (метод водных культур) железозульватных комплексных соединений. Для синтеза последних использовалась предложенная нами методика, основанная на механизме сорбционного комплексообразования при взаимодействии в статических условиях препаративно выделенных фульвокислот с очищенным гидрогелем  $Fe(OH)_3$  в водном растворе.

Интенсивное улучшение плодородия почв Нечерноземья и повышение продуктивности сельскохозяйственных культур во многом зависят от рационального использования средств химизации [4, 7, 11]. В этой связи особого внимания заслуживают вопросы питания растений, в частности усвоение ряда химических элементов из среды с повышенной концентрацией водорастворимых органических веществ (ВОВ) и их органо-минеральных производных. Разноплановые исследования ряда авторов показывают, что в почвенных растворах, лизиметрических и природных водах в ареалах распространения подзолистых, болотно-подзолистых и болотных почв Русского Севера происходят исключительно динамичные и циклично повторяющиеся процессы мобилизации в растворимое состояние водорастворимых органических и органо-минеральных соединений, их пространственно-временная циркуляция и последующая трансформация в компонентах таежного ландшафта [3, 5, 6, 13, 16, 17]. Поэтому в таежно-лесной зоне, особенно в весенне-осенний, а нередко и в летний периоды [17], элементы питания поглощаются растениями на фоне устойчивой обогащенности почвенного раствора мобильными формами органических и органо-минеральных соединений кислотной природы [6].

Водорастворимые органические и органо-минеральные соединения (в том числе комплексные железоорганические), играя своеобразную и активную роль в современных процессах почвообразования и эволюции подзолистых почв, в той или иной мере принимают участие и в питании растений [2, 4, 7]. В этой связи в последние годы были получены интересные данные [3, 4, 10],

однако отдельные узловые проблемы методического характера, например лабораторное получение водорастворимых железофульватных комплексных соединений, все еще остаются недостаточно изученными. Весьма мало сведений о влиянии железофульватных комплексов на поступление в растения некоторых элементов питания, в частности фосфора. Эти вопросы и стали объектом наших исследований.

## Методика

В основу методики синтеза водорастворимых железофульватных комплексных соединений был положен подход, по аналогии приближенный к явлениям, которые имеют место в почвах подзолистого типа европейского Севера. Указанные почвы характеризуются высокой динамичностью состава [17], в растворах ВОВ постоянно присутствуют энергоемкие комплексообразователи и поверхностно-активные вещества (ПАВ) [5, 6, 13]. В то же время в твердой и жидкой фазах содержатся разнообразные по составу и свойствам соединения железа: оксиды, несиликатные формы (в том числе аморфные коллоидные системы), минеральные соли, органо-минеральные продукты и другие [2]. Поэтому в естественных условиях реализуются различные по направленности, скорости и стадийности процессы взаимодействия и превращения групп ВОВ и железосодержащих продуктов. Существующие методы диагностики групп и форм железа в ряде типов почв Земного шара позволили выявить некоторые особенности современных процессов почвообразования [2, 6, 17]. Однако нельзя не отметить определенную условность разработанных методов: во-первых, органические реагенты затрагивают, как правило, некоторые взаимосвязанные формы соединений железа; во-вторых, применительно к почвам процессы превращения последних изучены пока неполно [5, 6]. Например, по мнению С. В. Зонна, «...наименее ясен вопрос об участии гумусовых веществ в превращении аморфных соединений железа» [2, с. 22].

Лабораторное получение водорастворимых железофульватных комплексных соединений включало следующие последовательные аналитические этапы: выделение малозольных

препаратов фульвокислот (ФК) по несколько измененной схеме Форсита [18] из горизонта  $A_0A_1$  сильноподзолистой тяжелосуглинистой почвы Белого Раста Московской области (стационар кафедры почвоведения Тимирязевской академии); синтезирование гидрозоля  $Fe(OH)_3$  и его очистку с помощью ионного обмена на слабоосновном анионите; собственно получение водорастворимых железофульватных комплексных соединений путем взаимодействия в статических условиях в течение 4—5 сут раствора ФК со свежим гидрокселем  $Fe(OH)_3$ . Ниже рассматриваются основные положения методики.

Способ выделения малозольных препаратов ФК подробно изложен в ряде исследований [9, 12, 15, 16]. Однако некоторые моменты аналитических работ совершенствуются и нуждаются в освещении: это подбор марки и зерна активированных углей (данный сорбент широко применяется как для поглощения тех или иных газов, так и для сорбции из водных растворов различных органических соединений в кислом и нейтральном интервале pH), а также рациональных массы и мощности рабочего слоя поглотителя; осуществление процессов сорбции и десорбции на угле водных растворов ФК в динамическом режиме с целью более полного использования сорбционной емкости сорбента; проведение сорбционно-десорбционных операций с оптимальной скоростью фильтрации ФК и вытеснителей через слой активированного угля и ионообменника.

Нами использовался животный активированный уголь марки «Карбонен» как малозольный и емкий для сорбции ВОВ из природных вод и почвенных растворов. Размер частиц угля — 0,5—0,25 мм, масса частиц

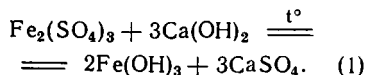
угля, вносимого в широкие короткие колонки со стеклянным фильтром, — 40—50 г, мощность рабочего слоя — 2,5—3,0 см. После сорбции фульво-соединений активированный уголь тщательно промывали 10 % раствором HCl до отрицательной реакции на ионы Fe<sup>3+</sup>, а затем дистиллированной водой от Cl<sup>-</sup>-ионов (реакция элюата с азотнокислым серебром). Последние две операции длительные по времени, но важные в химическом плане. Десорбцию собственно фульво-соединений с угля проводили 2 % водным раствором NH<sub>4</sub>OH, скорость потока вытеснителя — 1 мл/мин. Фульваты аммония, десорбированные с угля, упаривали до 200—250 мл в вакуум-испарителе при t~40 °C и фильтровали через узкую и длинную (1,9×17,0 см) сорбционную колонку с катионитом КУ-2 в H<sup>+</sup>-форме. Масса сорбента — 10—12 г, мощность слоя — 9,5—11,0 см, скорость фильтрации — 1 мл/мин. После очистки на КУ-2 значение pH ФК составляло 2,35, при этом катионит поглощал 9,5 % углерода ФК.

В последующих опытах применяли водные растворы ФК. Содержание углерода в них определяли по методу Тюрина, предварительно аликвоты упаривали. Повторность 2—4-кратная. Ионное железо (Fe<sup>3+</sup>) диагностировали до и после разрушения органических соединений 20 % перекисью водорода на атомно-адсорбционном спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer-503.

Получение лиофобного гидрозоля Fe(OH)<sub>3</sub> и его очистка. Гидрозоль Fe(OH)<sub>3</sub> получали методом гидролиза соли железа [14]. Для этого в химический стакан последовательно приливали 20 мл 1 % водного раствора Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 180 мл воды и порциями (по 25 мл) — насыщенный раствор Ca(OH)<sub>2</sub> с pH 12,45, всего 275 мл. Химический стакан с реагентами нагревали 1,5 ч на водяной бане при t 75—80 °C, затем охлаждали до комнатной температуры. В процессе нагревания происходило активное мицеллообразование: конденсация высокодисперсных частиц Fe(OH)<sub>3</sub> и последующая обратимая коагуляция. Формирование коллоидной гетерогенной системы — гидрозоля Fe(OH)<sub>3</sub> — завершилось

визуально после ее самопроизвольно-го охлаждения в течение 12—14 ч.

Оксидное сернокислое железо и гидроксид кальция (при некотором щелочном резерве) взаимодействовали по схеме



Синтезированный гидрозоль Fe(OH)<sub>3</sub> очищали в хроматографической колонке. В ее нижней части располагался стеклянный шарик (вместо обычно используемой пористой пластинки). Масса аннионита в колонке — 15,0 г, мощность рабочего слоя — 10,5 см, размер частиц аннионита — 0,5 мм, скорость фильтрации регулировали в пределах 1 мл/мин. Вытеснитель — бидистиллированная вода (pH 6,65). Гидрозоль Fe(OH)<sub>3</sub> вводили в колонку сверху порциями (по 25 мл). В процессе очистки высокодисперсные частицы его перемещались с потоком вытеснителя и сорбировались в приемном стакане. При этом реакция среды синтезированного гидрозоля Fe(OH)<sub>3</sub> изменялась с 2,6 до 3,6, а при последующей фильтрации гидрозоля через слой слабоосновного анионита АН-2Ф<sup>1</sup> в OH<sup>-</sup> форме наблюдались не только эффективное удаление из коллоидной системы ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (отрицательная реакция элюата с хлоридом бария), но и трансформация в той или иной мере гидратированных ионов железа в новообразованные высокодисперсные частицы Fe(OH)<sub>3</sub>, элюируемые водой из колонки. Подобное явление было детально исследовано в 60-х годах [8 и др.]. В приемном сосуде концентрация ионов железа в конце опыта составила 0,2 мг/л.

После суточного отстаивания надосадочный раствор осторожно сливали через сифон, в дальнейшем использовали свежий осадок гидрогеля.

Синтезирование водорастворимых железосульфатных комплексных соединений проводили в 2 вариантах лабораторного опыта: в 1-м (условно означает избыток ФК в коллоидной системе) в химические стаканы последовательно приливали по 15 мл очищенного гидрогеля Fe(OH)<sub>3</sub> и по

100 мл раствора ФК с концентрацией исходного сухого препарата 2 мг/мл, а по углероду — 79,2 мг на 100 мл растворителя (с учетом доли углерода ФК, сорбированного катионитом КУ-2 в  $H^+$ -форме); во 2-м варианте (избыток лиофиобного коллоида в системе) в химические стаканы приливали по 29 мл гидрогеля  $Fe(OH)_3$  и 100 мл раствора ФК той же концентрации. Время статического взаимодействия гидрогеля  $Fe(OH)_3$  с раствором ФК — 4—5 сут. Кинетика и характер реакции  $Fe(OH)_3$  с ФК в вариантах были неоднозначны. Так, во 2-м варианте в первые 4—5 ч раствор ФК почти полностью обесцвечивался и радикально изменялась окраска гидрогеля  $Fe(OH)_3$  (от красно-бурой до интенсивно темно-бурой). Однако уже через сутки раствор ФК приобретал буроватый оттенок, а затем становился желтовато-бурым. В 1-м варианте аналогичных контрастных визуальных изменений ФК не наблюдалось, но гидрогель  $Fe(OH)_3$  также уже в первые часы опыта приобретал бурую окраску.

После 4—5 сут прозрачные и окрашенные растворы, содержащие водорастворимые железосульфатные комплексные соединения, сливали через сифон в колбу, отбирали серию аликвотов (часть их упаривали) и определяли в них концентрации углерода ФК и  $Fe^{3+}$  до и после разру-

шения органических соединений перекисью водорода.

Синтезированные водорастворимые железосульфатные комплексные соединения с рН 2,8—3,2 использовали в последующем в вегетационном опыте (метод водных культур) при изучении поступления меченого фосфора в молодые растения кукурузы, которые выращивали на 1/4 смеси Кнопа. За сутки до опыта их помещали в стаканы с одной дистиллированной водой. Одиннадцатидневные проростки размещали в стаканы, заполненные последовательно водой и раствором, содержащим железосульфатные комплексы (по 20 мл). Затем к ним добавляли по 1 мл раствора  $KH_2PO_4$ , содержащего 2 мг меченого фосфора ( $a_v = 5 \mu C/мл$ ). Повторность вариантов в вегетационном опыте 3-кратная. Контроль — раствор меченого фосфора и вода. Растения 2 сут выдерживали на исследуемой смеси, затем их убирали и подготавливали вегетативные органы кукурузы (листья, стебли, корни и зерновки, из которых выросли растения) для радиометрии. Растительный материал измельчали и высушивали 2 сут в сушильном шкафу при  $t 105^\circ C$ , затем их дополнительно размалывали на шаровой мельнице фирмы Retsch (ФРГ), отбирали навески по 40 мг и определяли радиоактивность на установке РПС-2-03Т торцовым счетчиком Т-25-БФЛ.

## Результаты

Имеющийся фактический материал свидетельствует как о прямом, так и об опосредованном влиянии водорастворимых железосульфатных комплексных соединений на развитие растений [5—7]. Некоторые вопросы, связанные с питанием растений при наличии в растворе железосульфатных комплексных соединений, уже изучены [4, 10]. В нашей работе основное внимание уделялось методике выделения этих соединений и исследованию их влияния на проростки кукурузы<sup>1</sup>. Если исходить из чисто химических позиций, то данные соединения можно получить путем прямого взаимодействия водных растворов конкретной соли железа и ФК [4, 12, 16]. Однако в этом случае остается упущенной интересная информация о свойствах коллоидных систем, позволяющая, в частности, уточнить «защитную роль» ФК по

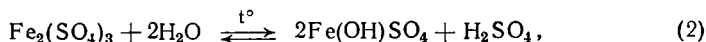
<sup>1</sup> В работе принимали участие аспирантка С. Блащенкова и студентка Е. Пельтцер.

отношению к гидрозолю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в растворе, пептизирующее влияние ФК на свежий осадок гидрогеля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и, наконец, комплексообразующую способность ФК применительно к ионам железа, в той или иной мере гидратированных и, главное, пространственно разобщенных в коллоидной системе.

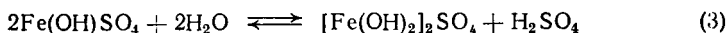
При коллоидно-химическом подходе к синтезированию железофульватных комплексных соединений, который обладает отмеченными выше достоинствами, появляется возможность выявить сорбционные свойства гидрогеля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  по отношению к лиофильным органическим веществам естественного генезиса, входящим в состав ФК и образующим группу соединений, неоднородную по молекулярным массам и устойчивости к осаждению катионами металлов. Последнее обстоятельство важно для почвоведов, поскольку оно позволяет уточнить состояние и превращение ряда типоморфных химических элементов почв подзолистого типа (Fe, Si, Al и др.), что, в свою очередь, способствует более объективной диагностике природы и направленности современных процессов почвообразования. Именно поэтому при синтезировании водорастворимых железофульватных комплексных соединений нами и был применен коллоидно-химический подход. Его ключевая особенность состоит в том, что очищенные реагенты — лиофобный гидрогель  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и ФК, обладающие лиофильными и лиофобными свойствами, активно взаимодействуют, при этом формируются группы новообразований. Благодаря реакциям комплексообразования в раствор из осадка гидрогеля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  мобилизуется ровно столько гидратированных ионов железа, сколько различные функциональные группы и молекулярные структуры ФК способны их связать, исходя из заданных концентраций ФК и гидрогеля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а также значений pH и разбавленности раствора. Таким образом, предлагаемый коллоидно-химический метод синтеза железофульватных комплексных соединений может быть использован для изучения ряда свойств как комплексообразователя — природных ФК, так и многообразных переходных состояний железа. Это касается и соединений железа, содержащихся в земной коре. Реакции трансформации железосодержащих продуктов нередко рассматриваются гео- и гидрогеохимиками без учета присутствия и активного специфичного влияния естественных углеродсодержащих органических веществ биогенного генезиса, в том числе и почвенных фульвосоединений. В этой связи целесообразно исследовать механизм синтеза железофульватных комплексных соединений с коллоидно-химических позиций путем анализа основных стадий взаимопревращения соединений железа.

Отметим, что реакция (1) протекает в условиях приливания к раствору соли железа гидроксида кальция (порциями по 25 мл) и перемешивания реагентов; она направлена в сторону образования высокодисперсных частиц гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  как

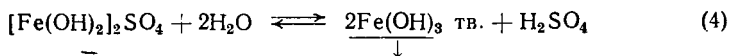
более труднорастворимого соединения, нежели сульфат кальция. Глубина гидролиза  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  определяется его исходной концентрацией, температурой и другими факторами. Реакция (1) проходит ряд стадий:



или в ионной форме  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$



и, наконец,

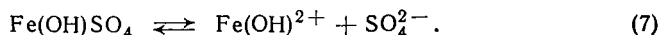
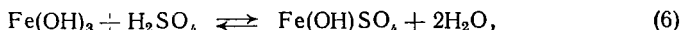


Величина pH исходного водного раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  составляла 2 (1-я стадия), а в конце гидролиза — 3,6.

Железо в водном растворе реакций (1) — (4) может находиться и в форме аквакомплексов



При этом пентааквагидроксиферрат-ионы (5) на окончательной стадии гидролиза трансформируются в триакватригидроксиферраты — коллоидные высокодисперсные частицы. В том случае, когда в растворе были явный избыток щелочи и иной порядок смешения реагентов, поверхность частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  заряжалась отрицательно. Характерно, что ионным стабилизатором для гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  являются молекулы  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ , образующиеся в результате реакций



Молекулы стабилизатора диссоциируют (7), образуя ионные оболочки двойного электрического слоя коллоидной частицы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Из реакций (2) — (5) следует, что при связывании ионов  $\text{OH}^-$  ионами железа в растворе образуется избыток положительно заряженных ионов гидроксония. Этим определяются, с одной стороны, очень сильноокислая реакция раствора, с другой — торможение процесса гидролиза. Химическая реакция (1) задерживается на стадии (2), в связи с чем необходим некоторый щелочной резерв — избыток  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Глубина гидролиза интенсифицируется путем нагревания коллоидной системы до 75—80°C, а также за счет уменьшения исходной концентрации соли железа. С коллоидно-химической позиции частицы гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  термодинамически и агрегативно неустойчивы, что обусловлено значительной удельной поверхностью и склонностью к агрегации. Поэтому они конденсируются, образуя мицеллы, которые состоят из множества высокодисперсных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Высокая свободная энергия поверхности гидрозоля

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , как это вытекает из положений 2-го закона термодинамики [1], стремится к минимуму. В рассматриваемой гетерогенной коллоидной системе данный процесс реализуется либо путем сорбции ионов, входящих в состав гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , либо за счет специфического взаимодействия ионов с коллоидными частицами осадка (гидрогеля) и раствора (гидрозоля). Отметим, что на поверхности ядра мицеллы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в зависимости от характера гидролиза  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  будут сосредотачиваться положительные одно-, двух- и трехвалентные в той или иной мере гидратированные ионы железа:  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Положительный поверхностный заряд ядра в той или иной мере компенсируется (что связано с рН) эквивалентным зарядом противоионов, в данном случае сульфат-ионами, а после их удаления из системы — органическими соединениями ФК. Мицеллы гидрофобного коллоида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , следовательно, могут иметь различные по величине и знаку заряды. В какой-то момент времени положительный знак заряда может компенсироваться отрицательными ионами ФК в процессе их диссоциации [15, 16], в результате мицеллы гидрогеля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  становятся электронейтральными в изоэлектрической точке при рН 5—7; коллоидные частицы в этом состоянии наименее устойчивы.

Определенную информацию о состоянии коллоидных систем можно составить на основании электрофоретических исследований [1].

При очистке синтезированного гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  на слабоосновном анионите АН-2Ф в  $\text{OH}^-$ -форме в коллоидной системе наблюдается нейтрализация избытка ионов — гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  — реакции (2) — (5) с образованием труднодиссоциирующего соединения — воды. Сульфат-ионы диффузного слоя коллоидных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в эквивалентных количествах замещаются ионами  $\text{OH}^-$  из анионита. При этом ионы железа потенциалоопределяющего слоя активно гидратируются, что приводит к формированию высокодисперсных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [8].

Следовательно, удаление из коллоидной системы массы компенсирующих ионов с отрицательным зарядом стабилизирует уровень рН, затормаживает процесс коагуляции, способствует синтезированию частиц гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  преимущественно с положительным знаком заряда (электрофоретическое измерение).

При последующем контакте синтезированного и очищенного гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с водным раствором ФК происходят сложные стадийные превращения коллоидно-химического характера. С одной стороны, наблюдается сорбционное модифицирование поверхностных слоев лиофобного коллоида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , благодаря чему коллоидные частицы лиофилизуются (резко возрастает гидратация коллоидов) поверхностно-активными веществами, входящими в состав ФК. Образующиеся продукты реакций —

Взаимодействие водного раствора ФК в статических условиях с синтезированным гидрогелем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 

Вариант опыта	До взаимодействия ФК + гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$		После взаимодействия ФК + гидрогеля $\text{Fe}(\text{OH})_3$		Сорбция ФК $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , %
	pH раствора	CФК	pH раствора	CФК	
Раствор ФК + гидрогель $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; избыток в сис- теме:					
ФК	4,76	79,2	2,75	38,8	51,0
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,46	79,2	3,20	15,1	80,9

водорастворимые железосульфатные комплексные соединения — приобретают черты, свойственные лиофильным коллоидам, в частности термодинамическую и агрегативную устойчивость [1, 14]. При этом гидрогель  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  сорбирует 51—81 % углерода ФК (табл. 1), а его сорбционная емкость в статических условиях составляет 1,99—2,43 г углерода ФК на 1 г коллоида. С другой стороны, ФК можно рассматривать и как своеобразные стабилизаторы лиофобных коллоидных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Блокируя путем сорбции места сцепления частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , лиофильные ионы и молекулы органических веществ ФК препятствуют их сближению — конденсации и коагуляции, предохраняя появление новых коллоидно-химических свойств у продуктов реакций — значительную устойчивость в растворе и их миграционную активность.

При сорбционном модифицировании исходных коллоидных систем гидрогеля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с помощью ФК происходит частичная пептизация неорганических коллоидных частиц, благодаря чему часть ионного железа из осадка переходит в растворимое состояние. Этот процесс, очевидно, контролируется комплексобразующей активностью ФК. Именно поэтому способ синтеза в лабораторных условиях водорастворимых железосульфатных комплексных соединений и назван методом сорбционного комплексобразования.

На наш взгляд, в рассматриваемых процессах взаимодействия гидрофобного коллоида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с ФК заметный интерес представляют также частные реакции, например дифференциация (фракционирование по молекулярным массам) структур самих ФК, протекающая не только при их сорбции в объеме гидрогеля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , но и, по-видимому, в результате комплексобразования с ионными формами железа. При этом в водном растворе остаются наиболее устойчивые группы ФК. В составе синтезированных железосульфатных комплексных соединений имеется 55—65 % железа, прочно связанного с ФК, а диагностируется оно в растворе лишь после полного разрушения ФК 20 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (табл. 1 и 2).



Трансформация и мобилизация железа при взаимодействии в статических условиях в водном растворе ФК с гидрогелем Fe(OH)<sub>3</sub>

Вариант опыта	Fe <sup>3+</sup> до взаимодействия ФК + гидрогель Fe(OH) <sub>3</sub> , мг	Fe <sup>3+</sup> после взаимодействия ФК + гидрогеля Fe(OH) <sub>3</sub> , мг			Мобилизовано Fe <sup>3+</sup> из Fe(OH) <sub>3</sub> в растворе, %	Связано Fe <sup>3+</sup> в растворе на 1 мг СФК, мг
		до разрушения ФК	после разрушения ФК	прочное связанное с СФК		
Раствор ФК + гидрогель Fe(OH) <sub>3</sub> ; избыток в системе:						
ФК	16,65	1,64	3,64	21,9	55,0	0,052
Fe(OH) <sub>3</sub>	32,20	2,08	5,96	18,5	65,1	0,257

Важными биохимическими характеристиками ВОВ, в частности ФК, в подзолистых, болотно-подзолистых и болотных почвах таежно-лесной зоны являются их устойчивость к микробиологическому воздействию, а также значительная комплексообразующая активность [6]. Последний показатель может быть оценен по способности водного раствора ФК определенной концентрации за конкретный интервал времени мобилизовать из осадка гидроксида металла, допустим гидрогеля Fe(OH)<sub>3</sub>, в растворимое состояние то или иное количество ионных форм железа и удерживать их в растворе. По полученным данным (табл. 2), комплексообразующая способность ФК в отношении свежего гидрогеля Fe(OH)<sub>3</sub> составляет 18,5—21,9 %.

Характерно, что железо, мобилизованное в растворимое состояние из осадка свежего гидрогеля Fe(OH)<sub>3</sub>, не полностью комплексуется ФК. Часть ионного железа (35—45 %), согласно результатам опытов, находится в растворе не в виде комплексов, а в иных формах, являющихся, по-видимому, одним из ближайших резервов формирования железосульфатных комплексных соединений.

Подчеркнем, что комплексообразующая активность ФК зависит от ряда факторов: количества фракций и их молекулярной массы; набора функциональных групп; состава органических веществ, входящих во фракции ФК; констант ионизации ФК [5, 6, 15, 16].

Синтезированным железосульфатным комплексным соединениям свойственна неоднозначная насыщенность железом; при условном избытке в системе Fe(OH)<sub>3</sub> в их составе диагностировано в 4,9 раза больше железа, чем при доминировании ФК. В то же время в грунтовых водах, например, дренирующих подзолистые почвы северной территории Подмосковья, насыщенность ФК железом значительно меньше (в 21—103 раза), чем в вариантах настоящего опыта [13]. Очевидно, подобное соотно-

## Содержание меченого фосфора (Бк/мл) в растворах (вегетационные сосуды)\*

Активность исходного раствора меченого Р (до опыта)	Активность растворов после проведения опыта		
	контроль (вода + меченый Р)	** (ФК + Fe(OH) <sub>3</sub> ) + меченый Р	*** (ФК + Fe(OH) <sub>3</sub> - ФК) + меченый Р
567,0	167,7	189,9	217,9
512,0	174,7	201,1	216,2
524,7	216,5	166,6	210,9
N <sub>ср</sub> 534,6	183,6	185,9	215,0

\* Бк—единица активности (Беккерель).

\*\* Железофульватный комплекс, синтезированный при избытке в системе реагентов (ФК + гидроксид Fe(OH)<sub>3</sub>) железа.

\*\*\* Избыток в системе реагентов ФК.

шение в природных водах железозульватных комплексов металла и углерода органических веществ и обеспечивает как их устойчивость, так и высокую миграционную способность. При насыщении ФК железом (и другими металлами) происходят прежде всего уменьшение величины заряда того или иного знака до 0 с потерей устойчивости соединений железа в водных растворах и их коагуляции. Осаждение различных соединений железа из растворов, как отмечают специалисты [1, 14], возможно и при перезарядке высокодисперсных коллоидных частиц ПАВ, изменении в системе концентрации реагентов, появлении в коллоидной системе электролитов, заметных колебаниях температуры, рН и т. д.

Результаты вегетационного опыта, поставленного нами с молодыми растениями кукурузы, показали, что в присутствии разноразряженных железозульватных комплексных соединений усвоение проростками меченого фосфора из водной среды в вариантах опыта и в контроле было практически одинаковым —

Таблица 4

Распределение меченого фосфора (Бк в расчете на всю массу) по вегетативным органам проростков кукурузы (N<sub>ср</sub>)

Вегетативные органы	Контроль (вода + меченый Р)	(ФК + Fe(OH) <sub>3</sub> ) + меченый Р	(ФК + Fe(OH) <sub>3</sub> - ФК) + меченый Р
Листья	5148,9	3881,9	2812,6
Стебли	4678,0	4004,6	3281,4
Старые зерновки	752,1	564,0	665,0
Корни	12112,1	10597,2	11972,2

59,8—65,2% (табл. 3).

По-видимому, железозульватные комплексные соединения в условиях эксперимента не оказывают ингибирующего влияния на развитие проростков кукурузы и отрицательно воздействуют на доступность фосфора растениям. Исследуемые железозульватные комплексы, очевидно, не столько индифферентны для растений, сколько, напротив, в какой-то мере необходимы и полезны им, ибо они выполняют после

усвоения биокаталитические или иные функции [3, 5, 10]. В нашем опыте проростки кукурузы наряду с фосфором достаточно эффективно поглощали и органические компоненты в составе ФК комплекса. При избытке гидрогеля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  было поглощено 42 % углерода, а при избытке ФК — 65 %.

По распределению и накоплению меченого фосфора вегетативные органы проростков кукурузы можно расположить в следующем порядке: корни > листья > стебли > старые зерновки (табл. 4). Часть меченого фосфора (от 16,1 до 17,4 %) не усвоилась растениями, что, по-видимому, связано с образованием малодоступных (труднорастворимых) фосфатов железа.

### Выводы

1. Предложена методика синтеза железосульфатных комплексных соединений, основанная на механизме сорбционно-го комплексобразования при взаимодействии в статических условиях водного раствора ФК с очищенным гидрогелем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

2. Синтезированный гидрогель  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при взаимодействии с ФК поглощает 51—81 % углерода ФК.

3. Водные растворы ФК при взаимодействии в статических условиях со свежим гидрогелем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  мобилизуют в растворимое состояние 18,5—21,8 % ионного железа, часть которого (55—65 %) образует с ФК устойчивые водорастворимые железосульфатные комплексные соединения разного знака заряда.

4. Синтезированные железосульфатные комплексные соединения активно усваиваются корнями проростков кукурузы, при этом они не препятствуют и поглощению фосфора из водного раствора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. — М.: Наука, 1986. — 2. Зонн С. В. Железо в почвах. — М.: Наука, 1982. — 3. Ибрагимов К. Ш., Фоккин А. Д. Поступление в растения индивидуальных органических веществ в условиях естественного лесного ценоза на почвах подзолистого типа. — Изв. ТСХА, вып. 4, с. 71—76. — 4. Карпунин А. И., Столба П. Д. Действие металлоорганических соединений на прорастание семян кукурузы. — Актуальные вопросы генезиса и плодородия почв. М.: ТСХА, 1983, с. 78—83. — 5. Карпунин А. И. Функции комплексных соединений в генезисе и плодородии почв. — Изв. ТСХА, 1989, вып. 4, с. 54—61. — 6. Кауричев И. С.,

Карпунин А. И. Водорастворимые железоорганические соединения в почвах таежно-лесной зоны. — Почвоведение, 1986, № 3, с. 66—72. — 7. Лархер В. Экология растений. — М.: Мир, 1978. — 8. Муромцева Г. В., Ольшанова К. М. О влиянии свойств раствора на сорбцию неорганических ионов анионитами. — Теория ионного обмена и хроматографии / В. В. Рачинский. М.: Наука, 1968, с. 62—67. — 9. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. — М.: Изд-во МГУ, 1969. — 10. Островская Л. К., Зайцева Н. А. Фотохимическая активность хлоропластов при дефиците в растениях железа. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 5. — 11.

- Пельтцер А. С., Хегай Т. А., Рачинский В. В. Зависимость необратимой сорбции меченой  $^{14}\text{C}$  двуокиси углерода от различных факторов. — *Агрохимия*, 1980, № 3, с. 125—135. — 12. Пономарева В. В., Николаева Г. А. Некоторые особенности взаимодействия гетерогенной системы гумусовых веществ с  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . — *Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов*. М.: Наука, 1964, с. 157—165. — 13. Фокин А. Д., Аргунова В. А., Кауричев И. С., Яшин И. М. Состав органического вещества, состояние полуторных окислов и фосфатов в водах, дренирующих подзолистые почвы. — *Изв. ТСХА*, 1973, вып. 2, с. 99—105. — 14. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1984. — 15. Черников В. А., Окорков В. В. Константы ионизации фракций фульвокислот некоторых типов почв. — *Изв. ТСХА*, 1972, вып. 6, с. 139—147. — 16. Яшин И. М. Некоторые свойства соединений фульвокислотного характера дерново-подзолистых почв. — *Органическое вещество и плодородие почв*. М.: ТСХА, 1983, с. 43—56. — 17. Яшин И. М., Кауричев И. С. Превращение растительных остатков и формирование групп гумусовых соединений в подзолистых почвах. *Изв. ТСХА*, 1989, вып. 4, с. 42—53. — 18. Forsyth W. G. C. — *Biochem. J.*, 1947, vol. 41, N 2, p. 176.

*Статья поступила 6 октября 1989 г.*

#### SUMMARY

Entering phosphorus into corn sprouts in the presence of ferrofulvate complex compounds in water solution (method of water cultures) was studied. For synthesis of these compounds the technique that we suggested was used; it is based on sorption complex-formation mechanism with interaction under static conditions of preparatively isolated fulvoacids with purified hydrogel  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in water solution.