

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 631.4

ВЛИЯНИЕ pH НА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ
В РАСТВОРАХ ФУЛЬВОКИСЛОТ© 2023 г. Г. Н. Федотов^{1,*}, член-корреспондент РАН С. А. Шоба¹, И. В. Горепекин¹,
О. А. Салимгареева¹, А. И. Сухарев¹, Т. А. Грачева¹

Поступило 22.03.2023 г.

После доработки 18.04.2023 г.

Принято к публикации 26.04.2023 г.

В работе изучено влияние подщелачивания растворов фульвокислот (ФК) на увеличение их оптической плотности. Для объяснения наблюдаемого явления было проведено изучение частиц ФК, находящихся в растворах с разными pH, при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Установлено, что при повышении pH раствора наблюдается заметное уменьшение размеров наблюдаемых надмолекулярных образований из молекул ФК примерно с 200 до 100 нм, а при исследовании образцов ФК на СТМ было показано, что ФК в растворах существуют в виде надмолекулярных образований размером в несколько сот нанометров, образуемых частицами-молекулами ФК 10–20 нм. На основании существующих представлений о надмолекулярной фрактально-кластерной организации гуминовых веществ было предложено объяснение наблюдаемого явления, которое ранее отсутствовало. Оно заключается в том, что происходит распад верхнего слоя Ф-кластеров до частиц-молекул ФК с наблюдаемым уменьшением их размера. При этом частицы-молекулы ФК из-за их малого размера при помощи РЭМ не видны, но хорошо визуализируются при использовании СТМ.

Ключевые слова: надмолекулярные структуры фульвокислот, фрактальные кластеры, растровая электронная микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия

DOI: 10.31857/S2686953523600137, EDN: ATLHPO

В литературе приведены данные о более высокой оптической плотности щелочных растворов фульвокислот (ФК), по сравнению с их кислыми растворами, в интервале длин волн 410–460 нм [1]. Оптическая плотность щелочных растворов на 25–30% выше, чем у кислых. Подобный эффект был обнаружен также Т.А. Плотниковой [2]. При этом изменение окраски обратимо, т.е., влияя на pH растворов ФК, можно неоднократно менять их оптическую плотность. Объяснялось наблюдаемое явление “существованием по крайней мере двух форм ФК, способных обратимо переходить друг в друга” [1]. Однако особенности этих форм и механизмы взаимных переходов были не очень понятны. Мы повторили эксперименты Д.С. Орлова [1], используя ФК, выделенные из бурого угля. Результаты проверочного опыта по разным оптическим плотностям кислых и щелочных растворов ФК подтвердились (рис. 1).

Целью работы являлось выяснение природы обратимого изменения оптической плотности растворов фульвокислот при изменении их pH.

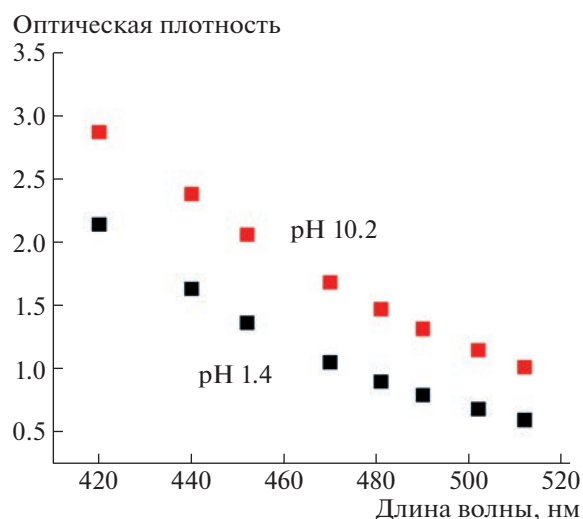


Рис. 1. Влияние длины волны на оптическую плотность растворов фульвокислот с различным pH.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет почвоведения, 119992 Москва, Россия

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

В качестве объекта исследования использовали ФК, выделенную из гумата калия (натрия), полученного из бурого угля, который фактически является смесью гуминовых кислот (ГК) и ФК (ООО НВЦ “Агротехнологии”, Россия). Из промышленного препарата готовили водный раствор с концентрацией 15 г л^{-1} . Затем pH раствора снижали до 1.3. После отстаивания раствора в течение 2 сут выпавшие в осадок ГК отделяли центрифугированием при 4000 об. мин^{-1} в течение 10 мин (центрифуга Eppendorf 5804, Германия). После центрифугирования для повышения pH до значения 10.2 в раствор ФК добавляли концентрированный аммиак. Оптическую плотность растворов ФК определяли на фотометре КФК-3 (Россия). Корректность подготовки проб образцов ФК (отсутствие сторонних примесей) подтверждается тем, что зависимость оптической плотности растворов ФК от pH аналогична полученной в работе [1].

Отметим, что отделение сторонних соединений возможно только в том случае, если наблюдается разница энергии связей примеси с ФК и энергией связи между самими частицами ФК. В противном случае отделить примеси (понять, что это примеси) не представляется возможным. Подобные воззрения характерны для макромолекулярной модели строения гуминовых веществ (ГВ) [1], из которой следует, что все части ФК связаны между собой ковалентными связями, а примеси сорбируются на этих молекулах за счет более слабых взаимодействий. Однако в настоящее время корректность этой модели вызывает сомнения и предложены супрамолекулярная комплементарная [3] или супрамолекулярная мицеллярная [4] модели, в которых молекулы ГВ состоят из низкомолекулярных веществ, образованных за счет слабых взаимодействий. Так, в теории мицеллярной модели считается, что ядро молекулы ГВ возникает за счет взаимодействия между гидрофобными молекулами и гидрофобными участками молекул, а периферия — за счет гидрофильных участков молекул, взаимодействующих с гидрофильными молекулами посредством водородных связей. Электронно-микроскопическое исследование проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL-6060A (JEOL, Япония) с вольфрамовым катодом.

Сложность исследования фрактальных кластеров (Ф-кластеров) методами электронной микроскопии состоит в их малой плотности и ажурности структуры (высокая пористость) [5]. Поэтому при изучении Ф-кластеры необходимо помещать на атомно-гладкую поверхность так, чтобы они находились на расстоянии друг от друга. Проводить исследование Ф-кластеров из-за их органической природы и малой плотности (высо-

кой пористости) следует при малых ускоряющих напряжениях 2–5 кВ.

При подготовке образцов растворы ФК разбавляли водными растворами соляной кислоты и гидроксидом натрия с pH 1.3 и 10.2 в 10000 и 100 000 раз соответственно. Из полученных образцов отбирали аликвоты объемом 5 мкл и наносили на столики для РЭМ, на которых на углеродном скотче были закреплены атомно-гладкие пластинки слюды размером $5 \times 5 \text{ мм}$. Образцы высушивали на воздухе, а перед исследованием напыляли золото, используя установку JFC-1600 (JEOL, Япония).

Обработку изображений, полученных при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) ФемтоСкан (ООО НПП “Центр перспективных технологий”, Россия), проводили в программном обеспечении ФемтоСкан Онлайн [6]. Отличие в приготовлении образцов для СТМ в сравнении с РЭМ заключалось в том, что после напыления золота образец дополнительно сушили инфракрасной лампой при температуре 90°C в течение 10 мин.

В связи с тем, что в литературе не найдено информации об изменении химической природы ФК в растворах с разными pH, было решено изучить морфологию частиц, из которых состоят ФК в растворах с разным pH при помощи РЭМ и СТМ. Результаты, полученные при помощи РЭМ, представлены на фотографиях (рис. 2), на которых хорошо видно, что при увеличении pH растворов ФК происходит уменьшение размеров микрочастиц ФК. Следует подчеркнуть, что данные РЭМ позволяют оценить только размеры и форму Ф-кластеров и не предназначены для изучения состава органического вещества. На изображении, полученном при помощи СТМ (рис. 3), можно различить, что эти микрочастицы состоят из более мелких наночастиц, которые, в свою очередь, равномерно покрывают пространство слюды между микрочастицами ФК.

Сравнение изображений, полученных нами при помощи растрового электронного и туннельного микроскопов, с ранее сделанными снимками ГК и ФК при помощи электронной микроскопии [7], а также с изображениями с атомно-силового микроскопа [8–10] свидетельствует о том, что микрочастицы ГВ имеют двухуровневую организацию. На первом уровне существуют наночастицы размером порядка 10–20 нм, из которых формируются надмолекулярные образования размером около 100 нм и более.

Следует отметить, что определение размера частиц и образований из них не является принципиально новым направлением в области изучения органического вещества почв. Такие исследования проводят, в частности, методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [5]. С его

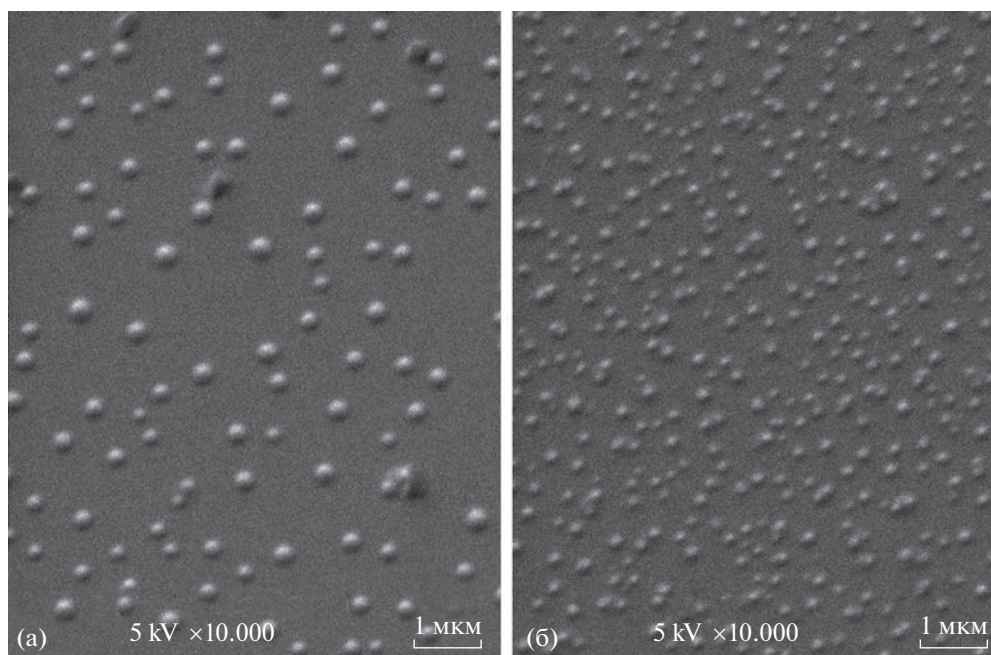


Рис. 2. Изображения Φ -кластеров из растворов фульвокислот на слюде: pH 1.4 (а), pH 10.2 (б). Изображения получены при помощи растрового электронного микроскопа.

помощью был не только установлен размер надмолекулярных образований ГК, составляющий 100–200 нм, но и показана их фрактальная организация. Позднее это было подтверждено при изучении растворов ГК и другими методами [11, 12]. В дальнейшем при помощи метода МУРН фрактальная организация была показана и для других ГВ почв различных типов [12]. Причем ее размерный диапазон был близок размеру кластеров ГК, определенному в исследовании Р. Остерберга [2]. Это подтвердило предположение о том, что основой почвенных гелей являются Φ -кластеры, образованные из частиц-молекул ГВ [14] за счет гидрофобных связей благодаря мозаичной гидрофильно-гидрофобной поверхности частиц ГВ, показанной в работе [15].

На основе представленных экспериментальных и литературных данных можно предположить два механизма влияния pH растворов фульвокислот на их оптическую плотность. Во-первых, при повышении pH раствора ФК может происходить распад Φ -кластеров до частиц-молекул и образование из них Φ -кластеров меньшего размера.

Второй механизм состоит в частичном распаде верхнего слоя Φ -кластеров на частицы-молекулы ФК, которые не видны при помощи РЭМ. Это объясняет уменьшение размера Φ -кластеров, наблюдаемое при помощи РЭМ. На изображении (рис. 3) хорошо видно, что Φ -кластеры состоят из более мелких частиц-молекул, равномерно по-

крывающих поверхность слюды между Φ -кластерами.

Таким образом, предположение Д.С. Орлова о существовании двух форм ФК [1] в целом подтвердилось, только речь идет о преобразовании надмолекулярных структур – Φ -кластеров из ФК – их частичном распаде при увеличении pH.

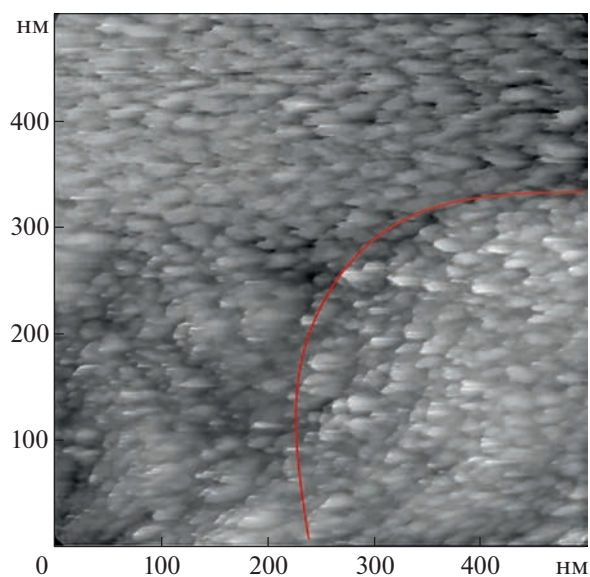


Рис. 3. Изображение фрактального кластера фульвокислоты (выделен красной линией) и прилегающих к нему частиц-молекул (pH 10.2, исходная концентрация ФК 6.44 г л⁻¹, разбавление $\times 10000$, область сканирования 500 $\times$ 500 нм).

Полученные результаты позволяют выдвинуть предположение о том, что в верхнем слое Ф-кластеров располагаются более гидрофильные молекулы ФК. Это хорошо объясняет уменьшение размеров Ф-кластеров, а не их полный распад.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке работы РНФ (проект № 22-14-00107) “Методологические основы оценки продукционного потенциала почв на федеральном, региональном и локальном уровнях”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
2. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Л.: Наука, 1980. 222 с.
3. Piccolo A. // *Soil Sci.* 2001. V. 166. № 11. P. 810–832. <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007>
4. Sutton R., Sposito G. // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 23. P. 9009–9015. <https://doi.org/10.1021/es050778q>
5. Osterberg R., Mortensen K. // *Eur. Biophys. J.* 1992. V. 21. № 3. P. 163–167. <https://doi.org/10.1007/BF00196759>
6. Яминский И.В., Ахметова А.И., Мешков Г.Б. // *Наноиндустрия*. 2018. Т. 11. № 6 (85). С. 414–416. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2018.11.6.414.416>
7. Дударчик В.М., Смычник Т.П. // *Почвоведение*. 2003. № 11. С. 1335–1341.
8. Balnois E., Wilkinson K.J., Lead J., Buffle J. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. № 21. P. 3911–3917. <https://doi.org/10.1021/es990365n>
9. Ge X., Zhou Y., Lü C., Tang H. // *Sci. China Ser. B.* 2006. V. 49. № 3. P. 256–266. <https://doi.org/10.1007/s11426-006-0256-1>
10. Da Costa Saab S., Carvalho E.R., Bernardes F.R., de Moura M.R., Martin-Neto L., Mattoso L.H.C. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2010. V. 21. P. 1490–1496. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000800012>
11. Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 1997. V. 127. № 1–3. P. 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03949-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03949-0)
12. Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. V. 60. № 6. P. 1613–1678. <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.036159950060000600023x>
13. Biophysical chemistry of fractal structures and processes in environmental systems. Senesi N., Wilkinson K.J. (Eds.). John Wiley & Sons Ltd., 2008. 342 p.
14. Федотов Г.Н., Добровольский Г.В. // *Почвоведение*. 2012. № 8. С. 908–920.
15. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.

EFFECT OF pH ON MOLECULAR ASSOCIATIONS IN FULVIC ACID SOLUTIONS

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

^aLomonosov Moscow State University, Faculty of Soil Science, 119992 Moscow, Russian Federation

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

The effect of alkalization of fulvic acids (FA) solutions on an increase in their optical density is studied. To explain the observed phenomenon, the investigation of FA particles in solutions with different pH was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and scanning tunneling microscopy (STM). It was found that with an increase in pH, there is a noticeable decrease in the size of the observed supramolecular formations from FA from about 200 to 100 nm, and when studying FA samples on STM, it was shown that FA in solutions exist in the form of supramolecular formations several hundred nanometers in size, formed by particles-molecules of FA 10–20 nm. An explanation of the observed phenomenon was proposed based on existing ideas about the supramolecular fractal-cluster organization of humic substances (HS). It consists in the fact that the upper layer of F-clusters disintegrates into particles-molecules of FA with a decrease in their size observed with the help of SEM. At the same time, particles-molecules of FA due to their small size are not visible with the help of SEM, but they are well visualized when using STM.

Keywords: molecular associations of fulvic acids, fractal clusters, scanning electron microscopy, scanning tunneling microscopy