

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 631.445.11:631.415.1(571.1)

DOI: 10.17223/24135542/5/1

**Т.С. Минакова¹, С.В. Лойко¹,
Ю.Г. Слизов¹, И.А. Екимова^{1,2}, А.С. Горбунова¹**

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

²*Сибирский государственный медицинский университет (г. Томск, Россия)*

Физико-химические свойства поверхности минеральных горизонтов под торфяными залежами в Западной Сибири

Исследовано шесть образцов почвенных горизонтов, отобранных из-под торфяной залежи талых и мерзлых болот Западной Сибири. Характер кислотности поверхности почв изменяется от кислого ($pH_{\text{инс}}=4$) до почти нейтрального ($pH_{\text{инс}}=6,1$), удельная поверхность – от 0,2 до 65 м²/г. Эти различия должны отражаться в сорбционном потенциале минеральных горизонтов, подстилающих торфяную залежь, их способности к сорбции органических веществ из радиально мигрирующих почвенных растворов.

Ключевые слова: *почвы; Западная Сибирь; болота; удельная поверхность; кислотность поверхности.*

Кислотность и кислотно-основная буферность почв в значительной мере являются продуктами почвообразования и представляют собой фундаментальные характеристики, контролирующие подвижность химических элементов, в том числе многих элементов питания и поллютантов в почвах и ландшафтах. Показатели кислотности почв оценивают при решении проблем химии почв, агрохимии, при инженерно-экологических изысканиях. К настоящему времени сформулирована концепция кислотности и кислотно-основной буферной способности почв, разработаны подходы к их изучению. Вместе с тем многие теоретические и методические аспекты остаются дискуссионными. Около 50–60% объёма и до 90–97% массы почвы составляют минеральные компоненты [1]. В связи с этим возникает необходимость изучения кислотно-основных свойств как образцов различных почв, так и отдельных компонентов почв для лучшего понимания процессов, происходящих в почвах, в частности для определения их ёмкостной способности поглощать и стабилизировать органические вещества, проникающие из торфа в подстилающие минеральные горизонты. Особенно актуально это для минеральных горизонтов под мерзлыми болотами, так как при потеплении климата они могут войти в активный слой почвообразова-

ния, выступая барьерами на пути мигрирующих органических соединений в растворенной и коллоидной формах [2].

Цель данного исследования – изучение кислотно-основного состояния поверхности образцов минеральных горизонтов, залегающих под торфяной залежью болот Западной Сибири.

Образцы отбирались из почвенных горизонтов, которые находятся под торфяной залежью либо потенциально могут оказаться под ней при заболачивании. Важным является изучение их способности к сорбции органических веществ из радиально мигрирующих почвенных растворов. Это необходимо, с одной стороны, для оценки потенциала стабилизации углерода в минеральных горизонтах под торфяными залежами, а с другой – для понимания механизмов изменения концентраций водорастворимого органического углерода в водах при их внутриландшафтной миграции. Первоочередной задачей было определение базовых химических и физико-химических параметров горизонтов, которые могут влиять на их сорбционную активность по отношению к водорастворимым органическим веществам. Важность анализа образцов заключается и в том, что по мере потепления климата замёрзшие торфяные залежи севера будут протаивать вплоть до минеральных горизонтов с включением последних в активный слой.

Экспериментальная часть

В работе исследовано 6 образцов, обозначенных как X1–X6. Образцы X1 и X2 отобраны в подзоне южной тайги, в области распространения талых олиготрофных (верховых) болот. Образцы X3–X6 отобраны в криолитозоне, в области распространения мерзлых болот. Образец X1 – глеевый горизонт, по гранулометрическому составу относится к песку, преимущественно кварц-полевошпатового состава, имеется незначительная примесь илестых частиц (размером менее 1 мкм). Образец отобран на Обь-Томском междуречье, на окраине болотного массива. Образец X2 – переходный к почвообразующей породе горизонт в подзолистой глееватой почве. Имеет глинистый гранулометрический состав. Преобладают частицы двух фракций: 1) пылеватая фракция (размер 50–10 мкм) и илистая (< 1 мкм). В пылеватой фракции преобладают кварц и полевые шпаты, в илистой фракции – иллиты и монтмориллонит, а также гидрослюды. Образцы X3, X5 – песчаные горизонты, извлеченные из ВНГ горизонта под торфяной залежью бугристого болота в северной тайге, в бассейне реки Пякупур. Две повторности. Эти горизонты залегают непосредственно под торфяной залежью, в них происходит вмывание железо-органических комплексов, которые сорбируются совместно с железом на песчаных частицах и обогащают горизонт углеродом органических соединений, что проявляется в его цвете кофейных оттенков. Образец X4 – суглинистый горизонт, Вh из-под торфяной залежи мерзлого болота. Образец отобран в средней части бассейна реки Пур, в граничной полосе между лесотундрой и северной тайгой

Западной Сибири. Их минералогический состав представлен первичными алюмосиликатами, кварцами, полевыми шпатами, значительно меньше слюд и роговой обманки. Образец Х6 – горизонт аналогичен предыдущему, но отобран с участка, прилегающего к болоту. В этом горизонте больше содержание илистой фракции.

Для указанных образцов проведено определение удельной поверхности методом БЭТ [3] и кислотно-основных свойств их поверхности методом рН-метрии [4, 5]. Измерение удельной поверхности и пористости образцов проводилось с использованием автоматизированной сорбционной установки 3Flex производства Micromeritics (США) по низкотемпературной адсорбции азота [6]. Для характеристики кислотно-основных свойств поверхности почвенных образцов изменение рН их водных суспензий с момента образования до достижения электрохимического адсорбционного равновесия регистрировалось через каждые 5–10 с по показаниям иономер-а ИТАН со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Результаты и их обсуждение

Данные измерения удельной поверхности и пористости образцов представлены в табл. 1 и 2. Предварительная обработка образцов проводилась при температуре 200°С в течение 2 ч или при температуре 60°С в течение 6 ч.

Как видно из табл. 1, исследованные образцы довольно сильно различаются по величинам площади удельной поверхности, что является результатом изменения их пористости, связанной с почвообразованием и исходными свойствами почвообразующей породы.

Таблица 1

Значения удельной поверхности и пористости образцов почв

Образец	Термовакuumная дегазация	$S_{уд}$, м ² /г	Интервал спрямления в координатах уравнения БЭТ (P/P ₀)	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Х 1	2 ч, 200°С	2,0	0,01–0,13	0,003	6,4
Х 2		65,0	0,05–0,20	0,060	3,7
Х 3		0,3	0,05–0,30	0,002	21,0
Х 4		1,5	0,05–0,30	0,005	16,9
Х 5		0,25	0,05–0,30	0,002	26,2
Х 6		5,0	0,05–0,30	0,011	9,6

В табл. 2 показаны результаты измерения удельной поверхности образцов почв, полученные при изменённых условиях термовакuumной обработки: снижена температура дегазации до 60°С и увеличено время дегазации до 6 ч.

Структурные и адсорбционные свойства почвенных сорбентов

Образец	Термовакуумная дегазация	$S_{уд(БЭТ)}$, м ² /г (относит. погрешность $\Delta \pm 10\%$)	Интервал петли гистерезиса (P/P_0)	Характер петли гистерезиса	Емкость монослоя	Максимальная величина адсорбции при $P/P_0 = 1$
X 1	6 ч, 60°C	1,7	0,4–1,0	Довольно широкая	0,030	0,1
X 2		62	0,4–1,0	Широкая	0,800	1,8
X 3		0,14	0,7–1,0	Очень узкая	0,002	0,04
X 4		1,36	0,7–1,0	Узкая	0,025	0,22
X 5		0,28	0,5–1,0	Очень узкая	0,005	0,06

Как следует из сравнения данных табл. 1 и 2, значения удельных поверхностей для одного и того же образца практически одинаковы, учитывая, что точность метода БЭТ лежит в пределах 5–10%.

Однако разные образцы характеризуются как различными величинами площади удельной поверхности, так и отличающимися суммарными объемами и средним размером пор. В этом отношении обращает на себя внимание образец X2, имеющий самые большие величины удельной поверхности, суммарного объема пор и наименьший средний радиус пор.

На кривых распределения пор по размерам для этого образца максимум приходится на 3,8 нм. Это мезопористый образец с большой удельной поверхностью, преимущественно с мелкими мезопорами. На изотерме адсорбции–десорбции азота (рис. 1) наблюдается широкая петля гистерезиса в интервале относительных давлений P/P_0 (0,4–1). Для других образцов (X3–X4) характерны узкие петли гистерезиса, начинающиеся при больших значениях P/P_0 (табл. 2).

Анализируя данные табл. 1 и 2, а также рис. 1, можно сделать заключение, что образец 2 является мезопористым образцом, характеризуется наибольшей величиной емкости монослоя и максимальной величиной адсорбции. Образец X6 можно отнести к крупнопористому. Образцы X3 и X5 обладают очень низкой адсорбционной способностью (по отношению к газу-адсорбату азоту), их поверхность является крупнопористой, практически непористой. Можно предполагать, что наибольшей адсорбционной способностью будут обладать почвы X2, значительно меньшей – X6, X1 и X4, минимальной – X3 и X5.

О состоянии поверхности твердых тел можно судить по кислотно-основным свойствам их поверхности. Метод рН-метрии – это контроль за изменением рН среды во времени начиная с первых секунд контакта твердого тела с растворителем. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения рН после 5, 10, 15 и

т.д. секунд контакта образца с водой [7] и рН изоионного состояния вещества ($pH_{инс}$) – значение рН, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твердого тела [4, 5]. По результатам исследования строилась зависимость в координатах $pH_{суп.} = f(t)$. На рис. 2 приведена такая зависимость для образцов X1–X6.

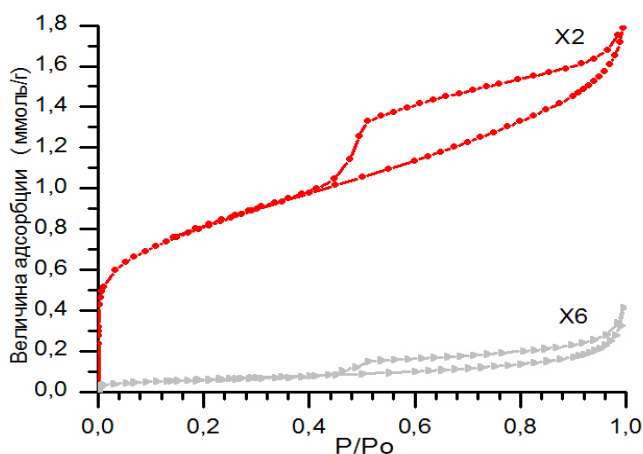


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции азота на образцах X2 и X6, различающихся величинами площади удельной поверхности

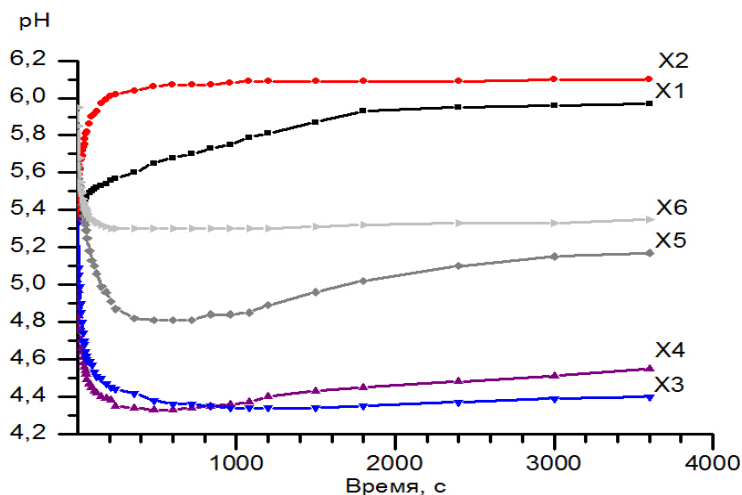


Рис. 2. Изменение рН водной суспензии почвенных образцов во времени

В табл. 3 представлены результаты определения кислотно-основных свойств поверхности исследованных почвенных образцов.

Кислотно-основные параметры поверхности изученных образцов почв

Образец	pH _{0с}	pH _{5с}	ΔpH _{5с}	pH _{10с}	ΔpH _{10с}	pH _{15с}	ΔpH _{15с}	pH _{тис}
X1	5,35	5,35	0,00	5,35	0,00	5,40	0,05	6,00
X2	5,35	5,40	0,05	5,50	0,15	5,60	0,25	6,10
X3	5,35	5,00	-0,35	4,75	-0,60	4,75	-0,60	4,55
X4	5,35	5,10	-0,24	5,05	-0,30	5,00	-0,35	4,40
X5	5,65	5,60	-0,05	5,60	-0,05	5,50	-0,15	5,20
X6	5,95	5,85	-0,10	5,70	-0,25	5,55	-0,40	5,35

Как показали проведенные исследования, образцы почв, взятые в разных местах, отличаются по кислотно-основным свойствам поверхности: характер кислотности изменяется от кислого (X4, X3) до слабо кислого (X5, X6), приближающегося к нейтральному (X1, X2); обладают разной адсорбционной способностью по отношению к адсорбции азота; различие наблюдается также и в величинах площади удельной поверхности образцов и пористости. Эти различия должны отражаться в сорбционном потенциале почвенных горизонтов, их способности к сорбции органических веществ из радиально мигрирующих почвенных растворов [8]. Изучение этого аспекта является предметом дальнейших исследований.

Литература

1. Шамрикова Е.В. Кислотно-основное состояние почв таежной и тундровой зон европейского северо-востока России : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2015. 39 с.
2. Gentsch N., Mikutta R., Alves R.J.E., Barta J., Capek P., Gittel A., Hugelius G., Kuhry P., Lashchinskiy N., Palmtag J., Richter A., Santruckova H., Schnecker J., Shibistova O., Urich T., Wild B., Guggenberger G. Storage and transformation of organic matter fractions in cryoturbated permafrost soils across the Siberian Arctic // *Biogeosciences*. 2015. 12 (14). P. 4525–4542.
3. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск : Наука, 1999. 470 с.
4. Минакова Т.С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства. Томск : Издательский Дом ТГУ, 2014. 148 с.
5. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург : Химиздат, 2016. 276 с.
6. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87, № 9–10. P. 1051–1069.
7. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Функция кислотности поверхности твердых оксидов // *Известия СПбГУНИИТ*. 2007. № 3. С. 14–24.
8. Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Loiko S., Shirokova L.S., Krickov I.A., Pokrovsky B.G., Kolesnichenko L.G., Kopysov S.G., Zemtsov V.A., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N. Permafrost coverage, watershed area and season control of dissolved carbon and major elements in western Siberian rivers // *Biogeosciences*. 2015. № 12. P. 6301–6320.

Авторский коллектив:

Минакова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Лойко Сергей Васильевич, канд. биол. наук, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимических и дистанционных методов мониторинга окружающей среды, заведующий почвенным музеем Биологического института Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: s.loyko@yandex.ru

Слизов Юрий Геннадьевич, канд. хим. наук, декан химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: decan@xf.tsu.ru

Екимова Ирина Анатольевна, канд. хим. наук, заведующий кафедрой химии Сибирского государственного медицинского университета (г. Томск, Россия). E-mail: ekimova_ira80@mail.ru

Горбунова Анна Сергеевна, инженер-исследователь Центра коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail.ru: asgorbunowa@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 3 (5), 7-14. DOI: 10.17223/24135542/5/1

**T.S. Minakova¹, S.V. Loyko¹, Y.G. Slizhov¹, I.A. Ekimova^{1,2},
A.S. Gorbunova¹**

¹*Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)*

²*Siberian State Medical University (Tomsk, Russian Federation)*

**Physicochemical properties of the mineral horizons
under the peat deposits in Western Siberia surface**

Acidity and acid-base buffering of soils are largely products of soil formation and express the fundamental characteristics that control the mobility of chemical elements, including many nutrients and pollutants in soils and landscapes. In this connection it is necessary to explore the acid-base properties of different soil samples. This is especially significant for mineral horizons under the frozen marshes, since they may enter into the active layer of soil during warming, addressing barriers to migratory organic compounds in dissolved and colloidal form.

The aim of this study was to examine acid-base status of mineral horizon sample surface occurring under the peat deposit in Western Siberia swamps. Samples were taken from the soil horizons, which are under the peat deposit, or may potentially be under it during water-logging. The primary objective was to determine the basic chemical and physical-chemical parameters of horizons, which may affect their sorption activity with respect to the water-soluble organic substances. The importance of samples analyzing lies in the fact that the frozen north peat deposits will thaw until mineral horizons, with the inclusion of the latter in the active layer during global warming.

Six soil horizon samples, chosen out of a peat deposit thawed and frozen bogs of Western Siberia, were studied. Determination of specific surface area and acid-base properties of the surface were carried out by the BET and pH meter methods respectively. Measurement of specific surface area and porosity of samples was performed using an automated sorption installation 3Flex produced by Micromeritics (USA) at a low-temperature nitrogen adsorption.

It is shown that the investigated samples are quite different from the values of the specific surface area (from 0.2 to 65 m² / g), which is the result of changes in their porosity - mesoporous (S_{sp} = 65 m² / g), large pore (S_{sp} = 5 m² / g) non-porous (S_{sp} = 0,2 - 2,0 m² / g), related to soil formation and the properties of the original parent rock.

pH change of aqueous suspension was recorded every 5-10 seconds since the establishment until the electrochemical adsorption equilibrium to characterize the acid-base properties of the surface soil samples. ITAN ionomer was used with the glass and silver chloride electrodes.

It was determined that the nature of the acidity of the soil surface changes from acidic ($pH_{\text{is}} = 4$) to almost neutral ($pH_{\text{is}} = 6.1$). It was found that these differences should be reflected in the sorption capacity of mineral horizons, which underlie peat deposits, their capacity for sorption of organic substances from migrating radially soil solutions.

Keywords: soil; Western Siberia; swamps; surface area; surface acidity.

References

1. Shamrikova E.V. *Kislotno-osnovnoe sostoyanie pochv taezhnoy i tundrovoy zon evropeyskogo severo-vostoka Rossii* [The acid-base status soils of taiga and tundra zones of the European northeast of Russia. CandSci. Dissertation, Biology]. M.; 2015. 39 p. In Russian
2. Gentsch N., Mikutta R., Alves R.J.E., Barta J., Capek P., Gittel A., Hugelius G., Kuhry P., Lashchinskiy N., Palmtag J., Richter A., Santruckova H., Schnecker J., Shibistova O., Urich T., Wild B., Guggenberger G. Storage and transformation of organic matter fractions in cryoturbated permafrost soils across the Siberian Arctic. *Biogeosciences*. 2015;12(14):4525–4542.
3. Karnaukhov A.P. Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov [Adsorption. The texture of dispersed and porous structures]. Novosibirsk: Nauka Publ.; 1999. 470 p. In Russian
4. Minakova T.S., Ekimova I.A. Ftoridy i oksidy shchelochnozemelnykh metallov i magniya. Poverkhnostnye svoystva [The fluorides and oxides of alkaline earth metals and magnesium]. Tomsk: Izdatelskiy Dom TGU; 2014. 148 p. In Russian
5. Sychev M.M., Minakova T.S., Slizhov Y.G., Shilova O.A. Kislotno-osnovnye kharakteristiki poverkhnosti tverdykh tel i upravlenie svoystvami materialov i kompozitov [Acid-base characteristics of the surface of solids and management of properties of materials and composites]. Sankt-Peterburg: Khimizdat; 2016. 276 p. In Russian
6. Thommes M. et al Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9–10):1051–1069.
7. Nechiporenko A.P., Kudryashova A.I. Funktsiya kislotnosti poverkhnosti tverdykh oksidov [The acidity function of surface of solid oxides]. *Izvestiya SPbGUNIPT*. 2007;3:14–24. In Russian
8. Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Loiko S., Shirokova L.S., Krickov I.A., Pokrovsky B.G., Kolesnichenko L.G., Kopysov S.G., Zemtzov V.A., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N. Permafrost coverage, watershed area and season control of dissolved carbon and major elements in western Siberian rivers. *Biogeosciences*. 2015;12:6301–6320.

Information about authors:

Minakova Tamara S., PhD in Chemistry, Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Loyko Sergey V., PhD in Biology, Senior Researcher, Laboratory of biogeochemical and remote environmental monitoring methods of the environment, Head of soil museum, Biological Institute, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: s.loyko@yandex.ru

Slizhov Yury G., PhD in Chemistry, Dean of the Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: decan@xf.tsu.ru

Ekimova Irina A., PhD in Chemistry, Head of Department of Chemistry, Siberian State Medical University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ekimova_ira80@mail.ru

Gorbunova Anna S., Engineer-researcher, Center for collective use of sorption and catalytic studies, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: asgorbunova@gmail.com