

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФА¹*К.А. БУРДАКОВА, С.С. ВОЛКОВА**Тюменский государственный университет
(Тюмень, Россия)**E-mail: indigo_12011995@mail.ru*

Западно-Сибирская равнина — крупнейшая на Земле и ее характерной особенностью является высокая степень заболоченности, которая составляет примерно 50% ее территории, в которых сосредоточено 39% мировых запасов торфа [3]. Значительная часть ветландов данной территории отнесены к особо охраняемым территориям в соответствии с решением Рамсарской конвенции 1997г. Торфяные залежи привлекают внимание ученых, прежде всего, способностью торфа аккумулировать и хранить в себе климатическую, геохимическую и биоценотическую информацию [2, 5], являются «летописью» прошлых изменений с привязкой ко времени их формирования. Все это в значительной степени отражается в составе органической и неорганической части торфа. Поэтому изучение ветландов Западной Сибири, уникальных экосистем, играющих огромную роль в биосфере всего Земного шара, представляет несомненный интерес. Целью данной работы является установление особенностей химического состава органической части торфов одного из верховых торфяников, сформировавшихся в разные периоды времени, при использовании различных методов химического анализа.

Для геохимического анализа были взяты образцы торфа, сформировавшиеся в разные периоды времени (залегающие на разной глубине) из центральной части Горчанского яма, расположенного в Крутинском районе Омской области. Общая мощность торфа, измеренная по стенке шурфа, составляет 414 см. Послойный анализ торфа Горчанского яма и результаты определения некоторых геохимических показателей [1] по глубине залежи с привязкой ко времени их формирования представлены на рис. 1.

Полученные данные свидетельствуют о неравномерности распределения данных показателей по глубине разреза. Для выяснения причин такого различия нами были выбраны образцы с трех участков, отличающихся временем отложения (глубина залегания образца) и содержанием различных фракций органического вещества — образцы под номерами 3, 40 и 77. Для всех проб было проведено фракционирование гуминовых веществ по методу Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой, которое позволяет разделить гумус торфа на три фракции гуминовых кислот, четыре фракции фульвокислот и гумин — нерастворимую часть гумуса почвы. Во всех выделенных фракциях было определено содержание общего углерода (рис. 2).

¹ Работа выполнена на приборной базе ЦКП «Химический анализ и идентификация веществ» ТюмГУ.

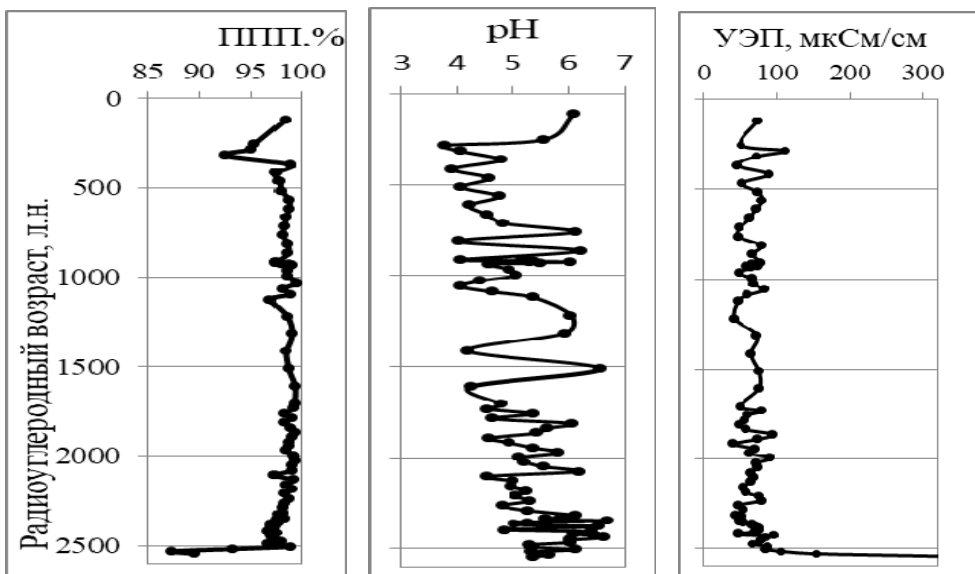


Рис. 1. Распределение содержания органического вещества (ППП), pH и удельной электропроводности (УЭП) по глубине разреза Горчанского яра

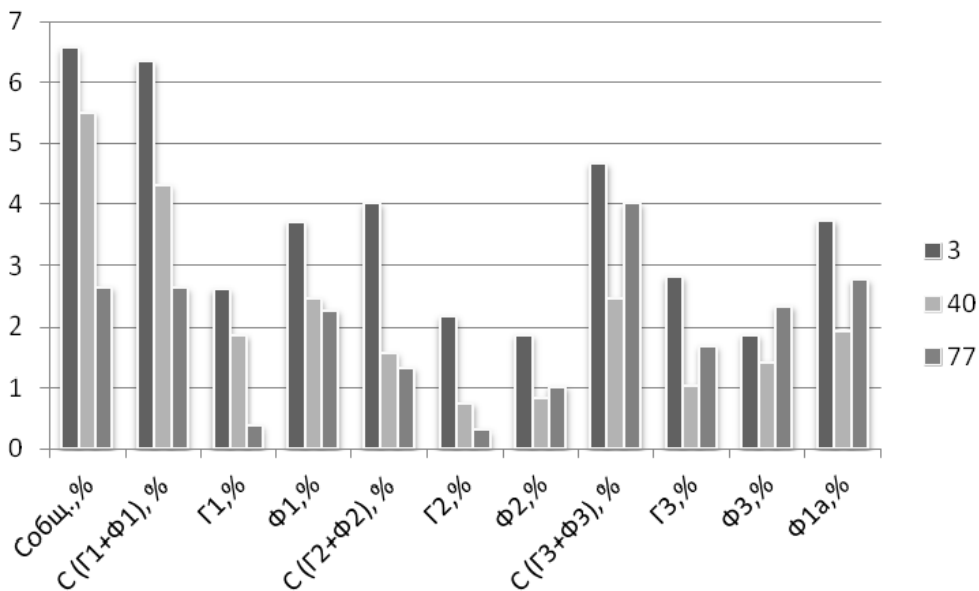


Рис. 2. Диаграмма содержания общего углерода в различных фракциях гуминовых веществ в зависимости от времени формирования торфа (Горчанский яра)

В Горчанском яме самое высокое общее содержание гуминовых веществ наблюдается в нижнем слое (обр. 3), сформировавшемся примерно 2500 л.н. Минимальное содержание частично разложившейся органики содержится в верхнем слое торфяной залежи (обр. 77), верхние 30 см торфа, формирование которых происходило последние 100 лет.

Аналогичный характер имеет зависимость содержания общего углерода в первой выделенной фракции, связанной с полуторными окислами и свободной гуминовой кислотой — С (Г1+Ф1). Эта фракция является определяющей в общем составе гуминовых веществ и в верхнем и в нижнем слое торфа. Исключение составляет образец № 40, сформировавшийся примерно 1800 л.н., в котором доля этой фракции не столь значительна (см. рис. 2). При разделении данной фракции на гуминовые и фульвокислоты видно, что во всех образцах преобладают последние, хотя степень преобладания в них различна. В верхнем образце фульвокислоты абсолютно преобладают над гуминовыми, что свидетельствует о том, что образование ФК является первой стадией в процессе гумификации растительных остатков. В нижнем слое (обр.3) преобладание фульвокислот не столь значительно. В образце №40 количество кислот соизмеримо. Такой характер соотношения кислот на разных глубинах является показателем того, что оно зависит не столько от давности формирования торфа, сколько от условий его формирования.

Сходный характер имеет зависимость содержания общего углерода во второй выделенной фракции, связанной в основном с Са — С (Г2+Ф2). При разделении данной фракции на гуминовые и фульвокислоты видно, что во всех образцах преобладают последние, кроме образца 3, в нем преобладают гуминовые кислоты, хотя степень преобладания в них различна. В верхнем образце фульвокислоты абсолютно преобладают над гуминовыми, что свидетельствует о том, что образование ФК является первой стадией в процессе гумификации растительных остатков. В нижнем слое (обр.3) преобладание гуминовых кислот не столь значительно. В образце №40 количество кислот соизмеримо. Такой характер соотношения кислот на разных глубинах является показателем того, что данное соотношение зависит не столько от давности формирования торфа, сколько от условий его формирования.

Зависимость же содержания общего углерода в третьей выделенной фракции иная, связанной с глинистыми минералами и неподвижными формами полуторных окислов — С (Г3+Ф3). При разделении данной фракции на гуминовые и фульвокислоты видно, что во всех образцах преобладают, так же как и во второй фракции, последние, кроме образца 3, в нем преобладают гуминовые кислоты, хотя степень преобладания в них различна. В верхнем и среднем образцах фульвокислоты абсолютно преобладают над гуминовыми, что свидетельствует о том, что образование ФК является первой стадией в процессе гумификации растительных остатков. В нижнем слое (обр.3) преобладание гуминовых кислот значительно. Такой характер соотношения кислот на разных глубинах является показателем того, что данное соотношение зависит не столько от давности формирования торфа, сколько от условий его формирования.

Что касается четвертой выделенной фракции, связанной с подвижными полуторными окислами и свободной фульвокислотой — С (Ф1а). В верхнем и нижнем образцах фульвокислоты наблюдается высокое содержание углерода, примерно как во второй фракции. В среднем слое органического углерода меньше чем в других слоях, но содержание фульвокислот в данной фракции примерно равно содержанию гуминовых кислот данного слоя первой фракции.

Для установления природы таких различий была предпринята попытка установления природы кислот, в частности наличия в них характерных группировок.

Для определения кислотно-основных свойств гуминовых веществ в каждой фракции было проведено потенциометрическое титрование сначала титрованным раствором соляной кислоты до $pH=2,5$, а затем полученный раствор титровали стандартным раствором щелочи [4, 6]. По объему в т.э. по интегральной кривой определяли pH в точке эквивалентности при алкалиметрическом и ациметрическом титрованиях. Зная pH в т.э., можно перейти к показателю кислотности для каждой функциональной группы и рассчитать pK_k (табл. 1) и рассчитать их концентрацию.

Таблица 1

Сводные таблицы pK и C для гуминовых и фульвокислот разных горизонтов Горчанского яма

pK			
	$-COOH$	$-COOH$ и $-OH$	$-OH$
3	$4,07 \pm 0,49$	$7,46 \pm 0,00$	$9,07 \pm 2,06$
40	$3,33 \pm 0,50$	$7,35 \pm 0,08$	$8,24 \pm 0,00$
77	$3,75 \pm 0,48$	$7,74 \pm 0,27$	$8,51 \pm 0,97$
C , ммоль/л			
	$-COOH$	$-COOH$ и $-OH$	$-OH$
3	$47,50 \pm 0,01$	-	$74,30 \pm 0,04$
40	$37,00 \pm 0,03$	-	$83,00 \pm 0,13$
77	$38,00 \pm 0,01$	-	$87,50 \pm 0,11$

В сравнении образцов аридных и гумидных условий можно сказать, что в гумидных условиях есть представители всех групп, исследуемых нами, это карбоксильные, карбоксильно — фенольные, а так же просто фенольные группы.

При помощи ИК — спектра исследуемых гуминовых кислот торфов различных горизонтов Горчанского яма были идентифицированы полосы поглощения структурных фрагментов (ν , cm^{-1}), представленных ниже на рис. 3.

При помощи ИК — спектра исследуемых фульвокислот торфов различных горизонтов Горчанского яма были идентифицированы полосы поглощения структурных фрагментов (ν , cm^{-1}), представленных ниже на рис.4.

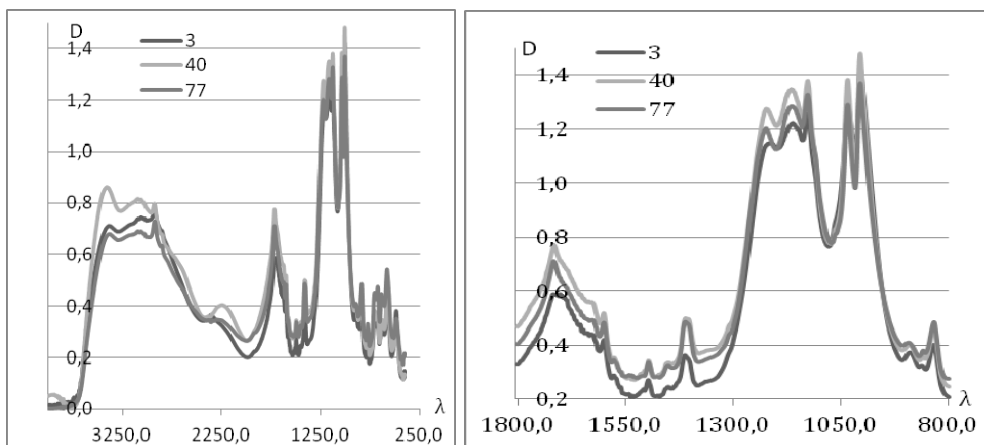


Рис. 3. ИК — спектры гуминовых кислот торфов различных горизонтов Горчанского ярама в области длин волн: а — 402 — 3999 см^{-1} ; б — 800 — 1800 см^{-1}

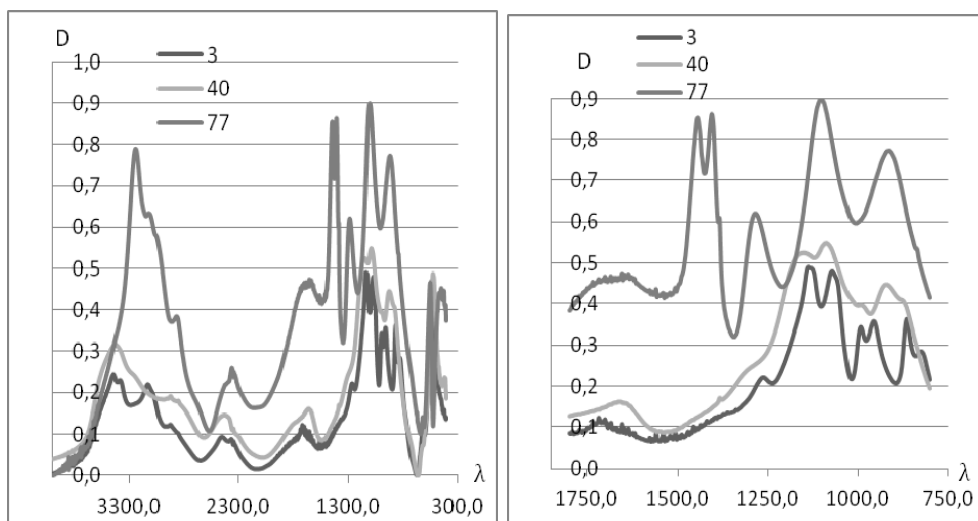


Рис. 4. ИК — спектры фульвокислот торфов различных горизонтов Горчанского ярама в области длин волн: а — 402 — 3999 см^{-1} ; б — 750 — 1750 см^{-1}

Различия во фракциях гуминовых и фульвокислот незначительны. Присутствуют и спиртовые, фенольные группы NH, OH, наблюдается наличие ароматичности, что не противоречит структуре кислот, а так же карбоксильные и сложно-эфирные группы.

Таким образом, используя различные методы химического анализа, установили особенности химического состава торфов различного генезиса:

1. Распределение общего углерода по фракциям органического вещества торфа в большинстве случаев, при разделении фракций на гуминовые и фульвокислоты, последние абсолютно преобладают над гуминовыми, что свиде-

тельствует об образовании ФК на первой стадии в процессе гумификации растительных остатков.

2. Используя метод потенциометрического титрования, определили формальные константы кислотности основных видов кислот и их содержание в торфах: есть представители всех групп, исследуемых нами, это карбоксильные, карбоксильно — фенольные, а так же просто фенольные группы.

3. Методом ИК-спектроскопии выявили наличие основных функциональных групп гуминовых и фульвокислот в торфах: присутствуют спиртовые, фенольные группы NH, OH, наблюдается наличие ароматических циклов, а так же карбоксильные и сложно-эфирные группы, что согласуется с данными, полученными в результате кислотно-основного титрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларина Н.С. Изменчивость содержания различных форм тяжелых металлов в верхних торфяниках ишимской равнины в голоцене / Н.С. Ларина и др. // Вестник Тюменского государственного университета. 2004. № 3. С. 38-45.
2. Геохимическая дифференциация профиля торфяной залежи в индикации условий ее формирования в голоцене / Н.С. Ларина, С.И. Ларин, Т.И. Моисеенко // Геохимия. 2013. № 2. С. 145-155.
3. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение / О.Л. Лисс, Л.И. Абрамова, Н.А. Аветов // Тула: гриф и Ко. 2001. 584 с.
4. Janos P., Krizenecka S., Madronova L. Acid-base titration curves of solid humic acids. // React. Func. Polym. 2008. V. 68. P. 242-247.
5. Tveit A., Schwacke R, Svenning M., Urich T. Organic carbon transformations in high-Arctic peat soils: key functions and microorganisms // The ISME Journal, Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology. 2013. №7. P. 299-311.
6. Шигабаева, Г.Н. Элементный состав и содержание функциональных групп гуминовых веществ почв и торфов различного происхождения // Вестник Тюменского государственного университета. Экология. 2014. №12. С. 45-53.