

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой
Д.х.н., профессор

 Т.А.Кремлева
18 июня 2019г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И НАКОПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА ТОРФОВ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
студентка 2 курса
очной формы обучения



Белозерова
Ксения
Андреевна

Научный руководитель
к.х.н., доцент
профессор



Ларина
Наталья
Сергеевна

Рецензент
к.ф.-м.н., аналитик института прикладных
аграрных исследований и разработок
ФГБОУ ВО ГАУ Северного Зауралья



Кудрявцев
Александр
Алексеевич

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Общая характеристика торфов	6
1.2. Элементный состав торфа	9
1.3. Органическая часть торфа, ее состав	11
1.4. Методы определения органического вещества торфов	20
1.4.1. Метод инфракрасной спектроскопии	20
1.4.2. Метод потенциометрического титрования.....	22
1.4.3. Метод титриметрического определения общего углерода в органических соединениях.....	23
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	25
2.1. Аппаратура.....	25
2.2. Приготовление растворов.....	26
2.2.1. Определение органического вещества в разных фракциях торфа.....	26
2.2.2. Определение функциональных групп образца методом инфракрасной спектроскопии	28
2.2.3. Определение рН вытяжек.....	29
2.3. Методики определения.....	30
2.3.1. Методики выделения органических фракций торфа и определение содержания в них общего углерода.....	30
2.3.3. Определение рН вытяжек.....	35
2.4. Математическая обработка результатов.....	35
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	37

3.1 Описание исследуемых образцов.....	37
3.2 Содержание общего углерода и его фракционное распределение	39
3.3 Выявление наличия функциональных групп в образцах торфа методом инфракрасной спектроскопии	45
3.4 Исследование кислотно-основных свойств гуминовых и фульвокислот в торфе методом потенциометрического титрования	51
ВЫВОДЫ	59
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	61
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	76
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	76
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	78

ВВЕДЕНИЕ

Месторождения торфа привлекают внимание ученых, прежде всего, способностью торфа накапливать и хранить климатическую, геохимическую и биоценотическую информацию. Торфяники являются одним из немногих слоистых объектов, которые представляют собой «хронику» прошлых изменений со ссылкой на время их формирования. Они также участвуют в регулировании геохимического режима планеты [1].

Особое внимание уделяется изучению водно-болотных угодий Западной Сибири, уникальных экосистем, которые играют огромную роль в биосфере всего земного шара. [2]. Западно-Сибирская равнина является самой большой на Земле, и ее характерной особенностью является высокая степень заболачивания, которая составляет примерно 50% ее территории [3]. Сибирь могла бы стать мировым экспортером торфяной продукции, так как она представляет собой крупнейший регион мира по торфу – 39% мировых запасов [4].

В последнее время интерес к торфяным гумусовым кислотам значительно возрос, благодаря возможности получения продуктов на основе торфа [5] Торф является важным сырьём для получения: сорбентов тяжелых металлов для очистки сточных вод, благодаря своей способности к ионному обмену и комплексообразованию[5]; сырых и модифицированных восков, ростовых веществ и биостимуляторов, медицинских препаратов [6] красителей для древесины и картона, стабилизаторов в производстве буровых растворов [7]; [8].; в растениеводстве торф используется как органическое, минеральное удобрения [9]; в животноводстве, как подкормка для стимуляции роста [10]; [11]; [12]; [13]; [14]; [15]; [16]; [17]; [18]; [19]; [20]; [21]

Ценность торфа как сырья для переработки определяется составом и свойствами его органической массы, которая представляет собой сложную многокомпонентную систему [22]. Параметры торфа различаются не только в пределах их типа, но и вида, условия и глубина залегания также влияют на химический состав торфа [23]; [24].

Все это в значительной степени отражается в составе органической и неорганической части торфа.

В связи с этим, в качестве объектов исследования был выбран торфяник, расположенный в Омской области Крутинского района, Горчанский рям.

Целью данной работы является установление особенностей структуры и накопления органической части торфов, при использовании различных методов химического анализа.

Для решения данной проблемы были поставлены следующие задачи:

1. Определить некоторые общие геохимические показатели торфов (рН, ППП);
2. Исследовать распределение общего углерода по фракциям органического вещества торфа
3. Выявить наличие основных функциональных групп гуминовых и фульвокислот в торфах методом ИК-спектроскопии;
4. Используя метод потенциометрического титрования, определить формальные константы кислотности основных видов кислот и их содержание в торфах;

Результаты, проведенных исследований, были обсуждены на: «Региональном конкурсе студенческих работ», секция химии, фармацевтических наук и химической технологии, г.Ишим, 24.11.2017 (диплом III степени); III Международной школе-семинаре для молодых ученых «Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах», секция биогеохимии вод и водных экосистем, г.Тюмень, 26.04.2018 (диплом II степени); 70 студенческой научной конференции, г. Тюмень, 2019г (диплом II степени). По результатам исследования направлены и приняты к опубликованию тезисы доклада на 20-й Конгресс Международного Союза Четвертичных Исследований (INQUA).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Торф - это органическая порода, которая образуется в процессе биохимического разложения растений в болотах, подверженных чрезмерному увлажнению и ограниченному снабжению кислородом. Торфяные залежи в Западной Сибири включают три основных типа торфа, в зависимости от типа растений, условий формирования водного обеспечения, степени разложения и т.п.: низинный, переходный и верховой [25].

1.1. Общая характеристика торфов

Тип торфа является основной таксономической единицей для классификации торфа. Он отражает первоначальную группировку растительности и условия ее формирования, характеризующийся более или менее определенным ботаническим составом, зольностью, содержанием гумуса и другими свойствами [26]. Свойства торфа в основном определяются физическими и химическими условиями, в которых он формировался.

Растительные остатки, лежащие на поверхности водно-болотных угодий и имеющие атмосферное питание, образуют торф верхового типа. Этот тип торфа содержит не менее 95% остатков олиготрофных растений. К олиготрофным растениям относятся: кора и древесина сосновых и вересковых кустарников, корни и волокна хлопчатника, шейхцерии, листья и остатки сфагнового мха.

Низинный тип торфа – генетический тип торфа, в ботаническом составе которого содержится не менее 95% остатков евтрофных растений. В состав остатков евтрофных растений входят: кора и древесина ольхи, ели, ивы, березы, сосны; корни хвоща, тростника, осоки, некоторых других травянистых растений, а также листья и стебли зеленых и некоторых сфагновых мхов. Он лежит в природных слоях залежей верхового типа и по всей мощности на пойменных и пойменно-притеррасных торфяных месторождениях. Данный тип торфа имеет грунтовое питание рН водной вытяжки обычно слабокислая

или близкая к нейтральной, зольность низинного торфа обычно значительно выше, чем верхового.

Переходный тип торфа чаще встречается в виде прослоек между торфами верхового и низинного типов, реже образуют полностью залежи, занимая окраинные зоны или отдельные участки торфяников. Тип торфа, в ботаническом составе которого содержится от 10 до 90% остатков олиготрофных растений, а остальное – остатки растений евтрофного типа или мхов мезотрофной группы. Данный тип торфа похож на низинный: у него слабокислая реакция среды, в нем достаточно много питательных веществ и микроэлементов. Органические вещества разлагаются в нем меньшей степени, чем в низинных [27]; [28]; [29].

При изучении и определении типа торфа обычно определяют гумификацию, влажность, зольность, кислотность, состав неорганической и органической частей торфа.

Гумификация - это процесс образования специфических гуминовых веществ (гуминовых кислот, фульвокислот, гумуса) в результате превращения органических остатков в почве [26], [30-32]; [33]. Гумус - это темное вещество, которое резко набухает от воды и сжимается при высыхании. Это одно из важнейших свойств торфа определяется соотношением количества гумуса к общей массе торфа и выражается в процентах. Накопление гумуса происходит за счет частичного разложения отмерших растений. Чем больше гумуса в торфе, тем больше степень его разложения. В частности, торф Западной Сибири характеризуется пониженной степенью разложения [34].

Влажность торфа в торфяниках обычных (естественных) видов колеблется от 88 до 96%, тогда как высокогорный торф обычно имеет немного более высокую влажность, чем низинный торф. В зависимости от степени разложения содержание влаги обратно пропорционально, то есть, слегка разложившийся торф имеет более высокое содержание влаги, чем сильно разложившийся. Низинный торф обладает меньшей влагоудерживающей способностью, чем верховой, то есть низинный торф легче выделяет воду.

Сфагновые виды торфа обладают самой высокой влагоемкостью по сравнению с другими торфами. Торф с низкой степенью разложения, при котором растительные остатки не теряют своей анатомической структуры, характеризуется высокой влагоемкостью. По мере увеличения степени разложения способность торфа удерживать воду уменьшается. Влажность торфа является одним из неустойчивых показателей его свойств. Он может значительно варьироваться в зависимости от температуры и водного режима площади месторождения торфа [35].

Органическая и минеральная части являются частью абсолютно сухого торфа. Зольность торфа, характеризующая общее содержание неорганических веществ, определяют гравиметрическим методом сухого озоления торфа при температуре до 500-550° С. Количество золы, отнесенное к массе абсолютно сухого торфа и выраженное в процентах, называется зольностью торфа. Однако остаток после прокаливании не всегда соответствует содержанию минеральных веществ в торфе. При прокаливании происходят процессы, связанные с изменением количества минеральных веществ, содержащихся в торфе (потеря гидратной влаги силикатами, разложение карбонатов с выделением CO₂, образование сульфатов и переход Fe (II) в Fe (III)) [36]. Существует общепринятая классификация, благодаря которой все виды торфа можно разделить на обычный и высокозольный. На границе между этими категориями было принято самое высокое первичное содержание золы в низинном торфе, равное 12%, и высокое содержание торфа, 6%. В некоторых исследованиях [37] отмечается, что зольность торфа в Западной Сибири значительно выше, чем в европейской части России.

Кислотность - способность почвы проявлять кислотные свойства. В торфе, как и в почвах, различают актуальную и потенциальную кислотность.

Актуальной называют кислотность почвенного раствора, обусловленную растворенными в нем компонентами, определяемую по величине рН водной вытяжки. *Потенциальная кислотность* - это способность почвы, при взаимодействии с растворами солей проявлять себя как слабая

кислота [38]. Потенциальная кислотность измеряется количеством ионов водорода и алюминия, находящихся в поглощающем комплексе торфа в скрытом состоянии. Потенциальная кислотность включает в себя обменную и гидролитическую.

Определение общих геохимических показателей позволяет оценить тип торфа, который, в соответствии с экспериментальными данными [26], существенно различается по величине зольности и pH. Использование геохимических данных, типа водного питания и преобладающей растительности позволило дать характеристику каждого вида торфа (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Классификация болот

	Низинные	Переходные	Верховые
Зольность	До 30%	2,5-8%	2,5-5%
pH	5,5-7,0	4,5-5,5	3,5-4,5
Питание	Грунтовое	Грунтовое	Атмосферное
Растения	Способные произрастать только на почвах, богатых питательными веществами	Умеренно требовательные к содержанию питательных веществ	Способные произрастать на бедных питательными веществами почвах

Данный подход позволяет более точно классифицировать тип торфа, устанавливая границы сменяемости одного типа торфа другим, что позволяет точнее характеризовать условия и причины формирования разных типов торфа в торфяных залежах.

1.2. Элементный состав торфа

В состав органической части торфа входят такие элементы, как С, Н, N, S и О. Элементный состав торфа отражает характер органического вещества при образовании торфа, процесс которого сопровождается выделением CO₂, H₂O и CH₄ [39,40]; [41]. С увеличением степени разложения торфа, в нем увеличивается количество С, Н, N и S, а О – уменьшается. Элементный состав недостаточно разложившегося торфа близок к составу древесины, а сильно разложившегося – к составу бурого угля [42].

Содержание С в торфе колеблется от 48 до 65%. Минимальное содержание отмечено у верхового фузкум-торфа низкой степени разложения, максимальное - у высокоразложившегося торфа верхового типа [43]. Орлов показал [44-47], что содержание С в гуминовых кислотах одного типа торфов аппроксимируется законом нормального распределения. Отсюда был сделан вывод, что гуминовые кислоты - это не случайная смесь и их состав зависит от условий формирования. Распределение С гумусовых кислот носит нерегулярный характер. Это указывает на специфику строения гумусовых кислот, доминирование в их составе ароматической части.

Кислород - второй по содержанию компонент элементного состава торфа. Его содержание колеблется в пределах 25-45% от массы торфа. Содержание кислорода гумусовых кислот (ГК) торфа варьирует в достаточно широких пределах. Гумусовые кислоты присутствуют в восстановленной форме, но степень их окисленности неодинакова. Чем больше углерода в торфе и чем выше степень его разложения, тем меньше в нем кислорода. Меньшее количество кислорода содержат виды торфа древесной, травяной и древесно-травяной групп, больше - моховой группы [47].

Водород является третьим по концентрации компонентом элементного состава торфа. Его содержание колеблется от 4,7 до 7,3% от органической массы. Содержание водорода, как правило, возрастает с увеличением степени разложения торфа и уменьшается при переходе от верхового к низинному типу.

Содержание общего азота в торфе значительно варьирует. В торфе верхового типа - от 0,6 до 2,5% (в среднем 1,5%), в торфе низинного типа - от 1,3 до 3,8% (в среднем 2,6%). По сравнению с минеральными почвами в торфе больше азота. Но его основная часть, особенно в верхних слоях залежи, находится в форме органических соединений гуминовых кислот и недоступна растениям. Содержание азота в торфе может быть разным, так как распределение азота зависит от его ботанического состава. Наиболее

подвижен азот торфов низинной моховой группы, наименее - верховой моховой [4]; [48]; [50].

Сера в торфе обычно содержится в небольших количествах. Она имеет органическое и минеральное происхождение. Часть серы сгорает при сжигании торфа (ее называют горючей серой), а остальная, как правило, меньшая часть остается в золе (сульфатная сера). В нормально зольном торфе содержание общей серы колеблется от 0,02 до 1,2% и возрастает от верхового к низинному торфу и от мохового к древесному. Встречаются торфяные месторождения с повышенным содержанием серы [50-51].

1.3. Органическая часть торфа, ее состав

Органическая часть торфа условно делится на четыре группы соединений:

1. Битумы - продукты, извлекаемые органическими растворителями или их смесями; основные компоненты торфяных битумов – воск, смолы, парафины, а также содержат парафиновые, терпеновые и ароматические углеводороды и такие кислородсодержащие соединения, как спирты, кислоты, эфиры. При экстракции различными растворителями получают различные выходы битума. Наибольший выход дает спиртобензольная экстракция (1:1). Около 70% экстрагируется бензолом, а бензином извлекается около 60% от количества спиртобензольных битумов [59].

Содержание битумов в торфе зависит от его типа и степени разложения и обычно находится в пределах от 1,2 до 17,7% и зависит от степени его разложения и от его генетического типа. В верховом торфе его содержание значительно выше, чем в низинном. Наиболее битуминозным является верховой торф высокой степени разложения травяной (пушицевой) группы [52]. Если нижний предел содержания битумов верхового и низинного примерно одинаков (1,2%), то верхний предел значительно отличается. В торфе низинного типа он равен 12,5%, а у верхового - 17,7%. Увеличение кальция в минеральной части торфа, как правило, влечет за собой уменьшение

содержания битумов. Наиболее битуминозными являются пушицевые, сосново-пушицевые и пушицево-сфагновые виды торфа верхового типа. Состав битумов различных торфяных месторождений еще мало изучен. Известно, что в торфяных битумах содержатся парафиновые, терпеновые и ароматические углеводороды, а также кислородсодержащие соединения и спирты, кислоты и эфиры [60].

2. Комплекс углеводов торфа содержит водорастворимые и легкогидролизуемые вещества (от 6,9 до 63%). Они извлекаются из торфа водой, а также веществами, которые распадаются в воде после гидролиза в присутствии минеральных кислот и включают различные классы органических соединений (пентозы, гексозы, уроновые кислоты). Содержание в торфе водорастворимых и легкогидролизуемых веществ колеблется суммарно от 7 до 60%. С увеличением степени разложения содержание этих веществ уменьшается во всех типах торфа [61]. Больше всего водорастворимых и легкогидролизуемых веществ содержит торф моховой группы (50—60%), минимальное (10-20%) в торфе древесной группы. Химический состав водорастворимых и легкогидролизуемых веществ неоднороден. В них входят вещества различных классов органических соединений (лентозы, урановые кислоты, гексозы) [62]. Целлюлоза торфа относится к трудногидролизуемым веществам, которые приобретают способность растворяться в воде после обработки концентрированной кислотой, ее содержание изменяется от 0,2 до 20% [53]. Биохимически она нестабильна. С увеличением степени разложения содержание целлюлозы уменьшается. У торфа низинного типа лесной группы содержание целлюлозы минимально (0,2-0,5%). Слабо разложившийся торф верхового типа может содержать до 10-15% целлюлозы [26]. Гидролизаты торфа содержат значительное количество редуцирующих веществ, т. е. веществ, обладающих восстановительной способностью и используются как сырье для производства кормовых дрожжей и других продуктов. Минимальный выход редуцирующих веществ составляет 4-6% для сильно разложившегося древесного торфа,

максимальный - 35-40% для мшистого слабо развитого торфа верхнего типа [46].

3. Гуминовые вещества представляют собой смесь высокомолекулярных полимеров с различной молекулярной массой. Они извлекаются из торфа щелочным раствором (гуминовые и фульвокислоты). Макромолекулы гуминовых веществ включают упорядоченные конденсированные ядра и неупорядоченную периферическую часть. В ядре и боковых областях макромолекул гуминовых веществ имеются активные кислотные группы – карбоксильные, гидроксильные, которые могут диссоциировать, благодаря чему эти соединения приобретают свойства полиэлектролитов [54]; [55]. От количества и силы кислотных групп гумусовых кислот зависят интенсивность протекания реакций обмена, присоединения, нейтрализации и адсорбции органических веществ других классов, а так же возможность образования комплексов с ионами металлов [56]. Гуминовые соединения имеют аморфную структуру, макромолекулярные ассоциаты которой образуются в результате прямого взаимодействия функциональных групп, а также через молекулы воды и многовалентные ионы. Гуминовые вещества могут составлять до 70% органической части торфа. Высокая биоактивность гуминовых веществ связана с их выраженным сродством к биологическим мембранам, участием в ионном транспорте, влиянием на активность ферментов [57]; [58].

4. Негидролизующиеся вещества торфа состоят из сложной смеси веществ: лигнина растений-торфообразователей и веществ кутино-субериновой группы. Число негидролизующегося остатка может достигать до 26% [56].

Количественное соотношение этих групп веществ изменяется в зависимости от ботанического состава торфа, степени разложения, минерального состава воды и условий миграции веществ в отложениях. Наибольший интерес из представленных групп вызывают гуминовые вещества, которые могут составлять до 20-70% от органической части торфа.

Органические вещества, из которых состоит почва, и тем более торфяная почва являются важнейшим компонентом биосферы и по своему

происхождению, характеру и функциям делятся на две большие группы: органические остатки и гумус. Гумус играет одну из главных ролей в распределении веществ в природе и поддержании плодородия почвы, его содержание в почве является важнейшей почвенно-генетической характеристикой, а гуминовые вещества являются основной частью органического вещества почвы - гумуса. Они участвуют в миграции катионов, снижают негативное действие токсичных веществ, влияют на развитие организмов и тепловой баланс планеты [64]; [65]

Изучением состава и свойств этой группы соединений уже много лет занимаются как российские, так и зарубежные исследователи. В 1981 году было создано Международное общество по изучению гуминовых веществ (International Humic Substances Society – IHSS). В России большой вклад в развитие данного направления внесли профессор, д.б.н. Д.С. Орлов и профессор, д.х.н. И.В. Перминов (МГУ) [63].

Процесс образования гуминовых веществ подчиняется статистическим принципам [66-68], в отличие от синтеза биополимеров, протекающего по заданному генетическому коду. По этой причине ГВ представляют собой смесь макромолекул переменного состава и нерегулярной структуры [69,70].

Основными группами гуминовых веществ являются гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), которые представляют собой смесь высокомолекулярных соединений, состоящих из различных функциональных групп, способных к химическим взаимодействиям. Они являются важнейшими компонентами окружающей среды [71].

Гуминовые кислоты - фракция кислот, растворимых в щелочах и нерастворимая в кислотах (при $\text{pH} < 2$). Химический состав молекул гуминовых кислот в черноземных почвах может быть выражен брутто-формулой $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ [71]. ГК, являясь слабо растворимыми в воде кислотами, с одновалентными катионами (K^+ , Na^+ , NH_4^+) образуют водорастворимые соли, а с двух- и трехвалентными катионами (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) легко выпадают в осадок. Их соли называются гуматами.

ГК по происхождению являются органическим материалом, который синтезируется при окислении сложных природных органических молекул, таких как карбонилгидраты, белки и лигнины, содержащиеся в остатках неживых растений и организмов. Они играют важную роль в химии, в биоактивности, транспорте гидрофобных органических молекул и поддержании рН естественных водоемов [71]. Гуминовые кислоты имеют разветвленную молекулярную структуру, которая включает в себя большое количество функциональных групп и активных центров, они содержат: N, K, P, а также микроэлементы, такие как Mo, Cu, Zn, Fe и т.д. Все это определяет физические, химические и биологические свойства гуминовых кислот и их влияние на растения и почву [72].

Фульвокислоты (ФК) также являются одним из компонентов гумуса. При препаративном выделении гумусовых кислот действием щелочных реагентов образующиеся экстракты обрабатываются растворами сильных неорганических кислот, в результате чего в осадок выпадают гуминовые кислоты, а в растворе остаются фульвокислоты [73,74]. Химический и фракционный состав фульвокислот варьируется в довольно широких пределах, и их разделение на более узкие фракции проводится сорбцией на активированных углях с последующей десорбцией различными растворителями, такими как вода, водно-ацетоновая смесь, водный раствор аммиака. Но ФК считаются вещества, отделившиеся после последней десорбции [75]; [76]; [77]; [59]; [79]. Химический состав ФК можно выразить брутто-формулой $C_{14}H_{19}O_{12}N$ (по Д.С. Орлову). Фульвокислоты имеют более светлую окраску, чем гуминовые кислоты, поскольку в них содержится меньшее количество углерода, они хорошо растворяются в воде. С катионами (K^+ , Na^+ , NH_4^+ и т.д.) ФК образуют соли, хорошо растворимые в воде. В сильнощелочной среде ($pH > 10$) часть ФК может осаждаться ионами кальция и бария. С трёхвалентными катионами ФК, в зависимости от условий, при которых протекает реакция, могут или выпадать в осадок, или образовывать водорастворимые комплексные соединения. Фульвокислоты можно

рассматривать либо как продукты разложения гуминовых кислот, либо как их предшественников [79]. Из гумусовых кислот наиболее растворимы в воде ФК, что связано с более низкой молекулярной массой, как самих ФК, так и их ассоциатов, наличием в их структуре -ОН, -СООН и фенольных гидроксигрупп [80-82].

ГК являются одной из важнейших частей гумуса почв, информация о их содержании и к-о свойствах позволяют говорить в будущем времени о плодородности почвы [83]. Функциональные группы (-СООН, -ОН), являющиеся основными группами структуры ГК, придают им ионообменные свойства (в основном это –СООН группы), проявляющиеся в зависимости от рН по-разному [84]; [85]. Получение данных об особенностях строения и свойств гуминовых веществ возможно только от препаратов ГК, максимально очищенных от примесей. В основном препараты ГК получают путем щелочной обработки образца почвы. Одним из наиболее эффективных способов является экстракция гуматом под действием раствора смеси гидроксида и пиррофосфата натрия при рН около 13 [86]. Введение данной смеси в раствор способствует более полному извлечению гуматов, в связи с образованием пиррофосфатных комплексов. Растворы после экстракции обрабатываются минеральными кислотами, после чего из них выделяют гуминовые кислоты [87].

Обобщенная характеристика состава и свойств гуминовых и фульвокислот представлена в таблице 1.2 [88-99].

Таблица 1.2. характеристика состава и свойств ГК и ФК

Характеристика	ГК	ФК
Элементный состав, %	С: 50-62; Н: 3-5; О: 31-40; N: 2-5, мало доступен	С: 40-52; Н: 3-5; О: 40-48; N: 2-5, более доступен
Окраска	От бурой до черной	Светло-желтая
Содержание в торфе, %	5-50	10-20
Групповой состав	Содержат одни и те же структурные единицы: ароматические углеродные сетки в сочетании с	

Характеристика	ГК	ФК
	различными полярными группами функциональными группами. Помимо ароматических фрагментов в состав ГК и ФК входят алифатические замещенные и незамещенные структуры. Функциональные группы могут взаимодействовать между собой за счет образования химических связей между «+» и «-» заряженными полярными группами	
Молекулярная масса	Высокая	Более низкая, чем у гуминовых кислот
Растворимость	Растворимы только в щелочах	Растворимы в воде, кислотах и многих щелочных растворах
Подвижность в почве	Малая	Большая подвижность и агрессивность по отношению к минеральной части

Когда органические вещества фракционируются, проблема местоположения и условия разделения гуминовых кислот особенно важны, так как состав группы перегноя дает общее представление о глубине и направлении процесса формирования почвы. Методы фракционирования были сначала разработаны химиками-технологами и включали в себя длительное воздействие на торф сильными реактивами и высокими температурами, которые соответствовали целям исследования. Современных исследователей интересуют даже незначительные нарушения естественного состава торфа под влиянием химических реактивов. При разработке методики фракционирования В. В. Пономаревой была поставлена задача унификации определения группового и фракционного состава гумуса торфяных и минеральных почв на основе схемы Тюрина [97]. Ход фракционирования, основанный на методе Тюрина, представлен на рис. 1.1.

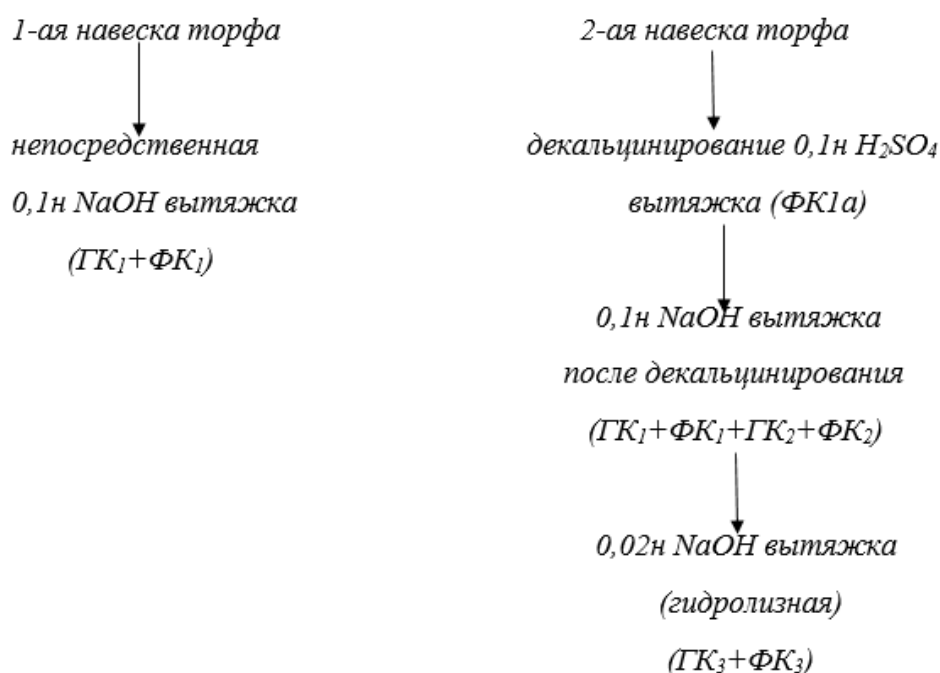


Рис.1.1 Схема выделения фракций гуминовых веществ по методу Тюрина В модификации В. В. Пономаревой

С этой целью было произведено декальцинирование торфа для определения гуминовых веществ, связанных и не связанных с кальцием. Унифицировать эти методики невозможно из-за различной природы минеральных и органоминеральных почв. Последние имеют огромную массу органического вещества, которая в значительной степени не связана с минеральной частью из-за очень низкого ее содержания. Несмотря на это, метод В. В. Пономаревой и Т. А. Николаевой наибольшим образом подходит для исследований процессов гумификации почв в естественных условиях. Однако в этом методе также применяется 0,02н раствор NaOH при нагревании, что приводит к искусственной гумификации слаборазложившихся торфов. По методу М.М. Кононовой и Н.П. Белчиковой (1961) для выделения гуминовых кислот из торфа, было предложено использовать 0,1н раствор пиррофосфата натрия в качестве наиболее мягкого экстрагента, по сравнению с растворами щелочей (рис.1.2).

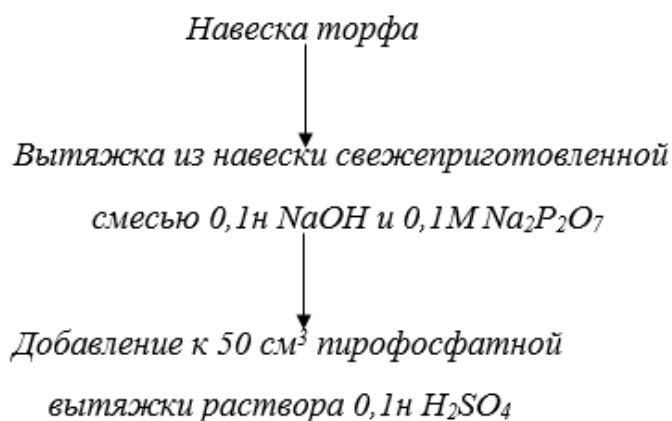


Рис.1.2 Схема выделения фракций гуминовых веществ по методу М.М. Кононовой и Н.П. Белчиковой

Недостатком данного метода является выделение только одной группы веществ. Кроме того, преимущество пирофосфата натрия, как более мягкого реагента, нивелируется нагреванием торфа на кипящей водяной бане, что приводит к искусственной гумификации в процессе анализа. Различие между методами заключается в том, что ускоренный пирофосфатный метод исключает длительный процесс декальцинирования почвы. Вместо длительной промывки используют одно отстаивание почвы со смесью 0,1 н NaOH и 0,1 М Na₂P₂O₇. Вашкувич Н. В. (1998) показал, что метод Тюрина в модификации Пономаревой-Плотниковой является наиболее представительным, надежным и информативным, позволяет судить о соотношении компонентов и фракций в составе гумуса, а также решать ряд теоретических проблем [100].

Таблица 1.3. отнесение гуминовых и фульвокислот по фракциям [101]

Фракция	ГК, отнесение	ФК, отнесение
1	растворимая непосредственно в 0,1н. NaOH из отдельной навески, свободная и связанная с полуторными окислами; фракция бурых гуминовых кислот.	растворимая в 0,1 н. NaOH из недекальцинированной почвы (из отдельной навески) и связанная в почве с фракцией 1 гуминовых кислот.
2	растворимая в 0,1 н. NaOH после предварительного декальцинирования	растворимая в 0,1 н. NaOH после предварительного декальцинирования почвы

Фракция	ГК, отнесение	ФК, отнесение
	почвы, связанная в основном с Са.	и связанная с фракцией 2 гуминовых кислот.
3	растворимая в 0,02 н. NaOH при 6-часовом нагревании на водяной бане, связанная с глинистыми минералами и неподвижными формами полуторных окислов.	растворимая в 0,02 н. NaOH при 6-часовом нагревании на водяной бане и связанная с фракцией 3 гуминовых кислот
1a		растворимая в 0,1 н. H ₂ SO ₄ при декальцинировании почвы, свободная и связанная с подвижными полуторными окислами («агрессивная» фракция).

1.4. Методы определения органического вещества торфов

1.4.1. Метод инфракрасной спектроскопии

Метод ИК спектроскопии часто применяется для анализа гуминовых веществ (ГВ). ИК спектры по наличию характеристических полос поглощения подтверждают аналогичную молекулярную структуру изученных гумусовых кислот (ГК). Преимуществами метода является его информативность функционального состава, экспрессность. Благодаря ИК-спектроскопии можно получить более достоверную информацию о ГК, чем при химическом анализе, поскольку химическое воздействие на ГК обычно приводит к необратимым структурным изменениям. Например, кислородсодержащие группы ГК, не могут быть количественно определены методами химического функционального анализа [102]. Наличие в молекулах ГК интенсивного спектра кислородсодержащих функциональных групп, таких как, карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и др., в сочетании с ароматическими фрагментами говорит о их способности вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, участвовать в сорбционных процессах, а также образовывать водородные связи [71]. Данные ИК спектра гуминовых кислот, извлеченных из торфа месторождения «Газопроводное», можно

сравнить со спектром из существующих данных, приведенных на рис.1.3. и в таблице 1.4.

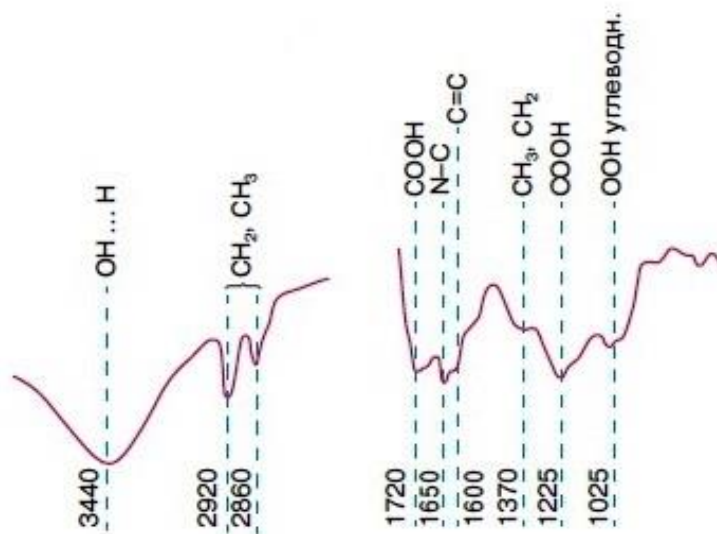


Рис.1.3. ИК-спектр гуминовых кислот, извлеченных из торфа месторождения «Газопроводное», глубина залегания 0-25 см.

Таблица 1.4. ИК-спектры поглощения ГК, извлеченных из торфа месторождения «Газопроводное», глубина залегания 0-25 см [103]

Группа	Полоса k , cm^{-1}	Отнесение
N-H, O-H	3300-3500	ν_{NH} , ν_{OH} (Фенольные и спиртовые) группы
C-H в $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ группах	2920, 2860, 1370	ν_{CH_2} , ν_{CH_3} , δ_{CH_3} , δ_{CH_2}
C=O	1740-1650	ν C=O колебания свободных COOH-групп в спектре ГК, также валентные колебания связи C=O в недиссоциированных карбоксильных группах сложных эфиров или колебания ароматических фрагментов и пептидных связей (амид-I)
C=C	1640-1590	ν C=C в ароматических структурах
C-O-	1250-1220	$\nu_{\text{C-O}}$ карбоксильных групп, сложных эфиров, простых и ароматических спиртов
C-O-	1030	$\nu_{\text{as,s}} \text{C-O}$ углеводов, спиртов, циклических и алифатических эфиров

1.4.2. Метод потенциометрического титрования

Количество функциональных групп в структуре макромолекул ГК является важной характеристикой, определяющей их реакционную способность и физико-химические свойства. ГК, отобранные из разных мест могут существенно различаться по элементному составу, количеству функциональных групп, степени конденсированности молекул, соотношению гидрофобных и гидрофильных фрагментов [104-106].

Из литературных данных видно, что не существует единого по поводу методики определения общей кислотности ГК. Наиболее распространенным методом определения количества активных функциональных групп кислотного характера (COOH– и OH–группы) считается метод кислотно-основного потенциометрического титрования в различных вариациях [57]; [107]. При проведении обратного потенциометрического титрования берут 50 см³ растворов гумата натрия различных концентраций (0,01–1,0%) в 0,1н растворе гидроксида натрия и добавляют 0,1н раствор соляной кислоты (V, см³) до выпадения осадка гуминовой кислоты. Значение pH растворов измеряют на pH-метре. Показания прибора фиксируют, когда значение изменяется за 15 минут не больше, чем на 0,1 единицу pH. Конечную точку титрования определяют, как максимумы на дифференциальной кривой $\Delta pH/\Delta V = f(V, HCl)$ [108]. При определении общей кислотности в образцах ГК баритовым методом навески ГК заливают 50 см³ 0,1н спиртовым раствором гидроксида бария, встряхивают в течение 18 ч и затем отстаивают в течение 4 дней. Из осветленного слоя над осадком ГК отбирают по 5 см³ в колбу объемом 200 см³ и разбавляют 100 см³ свежеекипяченой дистиллированной водой. Титрование избытка гидроксида бария проводят 0,1н стандартным раствором соляной кислоты. Точку эквивалентности определяют по изменению окраски фенолфталеина. Параллельно проводят холостое определение для аликвоты дистиллированной воды, в которую вносят такое же количество гидроксида бария. Рассчитывают общее содержание кислотных групп.

При определении карбоксильных групп ацетатным методом к навеске ГК приливают 2 см³ этилового спирта, добавляют 10 см³ 0,1н раствора ацетата натрия, 40 см³ свежекипячёной дистиллированной воды и перемешивают при 100°С в колбе с обратным холодильником в течение 40 минут. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают 100 см³ дистиллированной воды, а выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают 0,05н раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина. Чаще всего точку эквивалентности определяют титрованием до фиксированного значения рН [57]. Обычно рН = 7,0 считают окончанием титрования карбоксильных групп, а рН = 8,0÷12,0 – окончанием титрования фенольных групп. Диапазон титрования рН от 7 до 8 связывают с карбоксильно-фенольно-аминными кислотными группами [109]; [110].

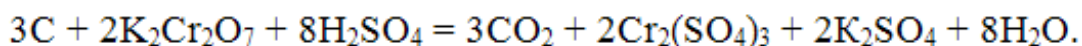
При определении количества -СООН и ОН-групп в гуминовых кислотах различными методами можно получить несовпадающие результаты при титровании одного и того же образца, что создает трудности в сравнении результатов, полученных разными авторами для одних и тех же или для разных образцов гуминовых кислот [111].

1.4.3. Метод титриметрического определения общего углерода в органических соединениях

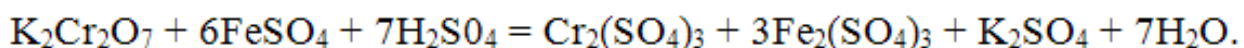
Для определения органического углерода ($C_{орг}$) в химии почв были разработаны ряд методов с последующим измерением либо количества неиспользованного окислителя, либо полученных продуктов реакции. Все методы основаны на его окислении до диоксида углерода. Существуют как прямые, так и косвенные методы анализа. Прямые методы основаны на количественном определении CO_2 , образующегося при окислении углерода органических соединений. Для этой цели используют гравиметрические, газовольюметрические, кулонометрические и другие методы количественного анализа.

Косвенные методы основаны на определении количества окислителя, пошедшего на переход углерода из органических соединений в CO_2 .

В аналитической практике для определения $C_{\text{орг}}$ наиболее широко используются методы «мокрого» (бихроматный метод Тюрин и его модификации) и «сухого» (хроматографический метод) сжигания углерода почв. В основе «мокрого» метода лежит окисление $C_{\text{орг.вещ.}}$ почвы дихроматом калия в присутствии серной кислоты, с восстановлением Cr (VI) до Cr^{3+} :



Избыток $K_2Cr_2O_7$ оттитровывают раствором соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$:



Титрование избытка $K_2Cr_2O_7$ раствором $Fe_2(SO_4)_3$ можно проводить, методом потенциометрического титрования. Для определения конечной точки титрования используют в качестве индикатора фенилантраниловую кислоту. $K_2Cr_2O_7$ реагирует не только с органическим веществом, но и с некоторыми минеральными компонентами. Для более полного окисления углерода раствором дихромата калия И.В. Тюрин рекомендовал использовать Ag_2SO_4 в качестве катализатора, что позволяет определить 95-97 % углерода органических соединений [112-113]. Так же определение содержания углерода можно проводить фотометрически по количеству образовавшегося иона Cr^{3+} [114-117]. Этот метод не применим к почвам, содержащим более 15-20% гумуса, поскольку в этом случае не достигается полнота окисления органики, а также к почвам, содержащим хлориды железа и марганца и соединения железа. Окисление органического вещества почвы может осуществляться на автоматических элементных анализаторах, где разложение образца почвы осуществляется, в виде вспышки при температуре $1000^\circ C$. При данных условиях происходит практически полное окисление всех органических веществ почвы [118,119].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава изъята автором

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

1. Установили особенности химического состава торфов различного генезиса: определили некоторые общие геохимические показатели торфов (рН, ППП), используя различные методы химического анализа;

2. Изучили распределения общего углерода по фракциям органического вещества торфа: на глубине 217-222 см (обр. 40, 1800 л.н.) наблюдается аномально низкая степень разложения торфа, это связано с условиями формирования залежи; на глубине 47-52 см (обр.74, 300 л.н.) наблюдается наибольшее содержание общего углерода, а на глубине 0-37 см (77обр. 100л.н.) наоборот наблюдается небольшая степень гумификации залежи, что подтверждает тот факт, что это связано с условиями формирования торфа в залежи, а не с временем нахождения.

3. Выявили наличие основных функциональных групп гуминовых и фульвокислот в торфах методом ИК-спектроскопии: по данным об интенсивности характеристических полос поглощения можно судить о том, что ИК-спектры ГК и ФК отличаются. Данные ИК спектров ФК и ГК образцов 21, 15, 3 не противоречат друг другу. В образцах 12, 53, 61, 65, 74, 77 данные об интенсивности схожи, в 5 – различаются. 40 образец особенный, значения интенсивностей и по ИК-спектрам ГК и по ИК-спектрам ФК минимальны, это согласуется с данными полученными в ходе определения содержания общего углерода фракций кислот.

4. Используя метод потенциометрического титрования, определили формальные константы кислотности основных видов кислот и их содержание в торфах. Есть представители всех групп, исследуемых нами, это:

карбоксильные, к ним относятся все образцы, титрованные соляной кислотой и вытяжки, титрованные гидроксидом натрия: 40Г₃, 53Ф₁, 65Г₃, 77Г₁;

карбоксильно – фенольно - аминные, к ним относятся вытяжки, титрованные кислотой: 5Г₂, 74Ф₂, титрованные щелочью: 5Ф₂, 5Ф₃, 12Ф₂, 15Г₃, 21Ф₁, 21Ф₂, 21Ф₃, 40Ф₁, 53Г₂, 53Ф₃, 61Г₁, 61Ф₁, 77Ф₂, 77Ф₃;

а также просто **фенольные группы**, к ним относятся все остальные вытяжки, титрованные гидроксидом натрия. В большинстве случаев, при разделении фракций на гуминовые и фульвокислоты, последние абсолютно преобладают над гуминовыми, что свидетельствует о том, что образование ФК является первой стадией в процессе гумификации растительных остатков.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Глава изъята автором