

Влияние потока эндогенного водорода на химические свойства почв

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва;

²Институт физики Земли им. О.Ю.Шмидта РАН, г. Москва
e-mail: vogudin@yandex.ru

Аннотация. Обнаружены выходы глубинного водорода из недр земли, охватывающие территории, приуроченные к глубинным разломам земной коры. В местах выхода водорода формируются кольцевые структуры проседания, хорошо дешифрируемые на космических снимках. Концентрации молекулярного водорода, измеренные в полевых условиях, значительно превышают его возможное образование в почвах. Показано, что почвы, испытывающие влияние потока молекулярного водорода, интенсивно меняют свои свойства. В разной степени меняется подвижность многих элементов. Гумус в таких условиях либо трансформируется под воздействием скачков окислительного потенциала и, возможно, гидрогенизации, либо формируется как более подвижный, что может приводить к выносу его за пределы почвенного профиля. Все это отражается на морфологических особенностях почвенного профиля и на плодородии почв.

Ключевые слова: почва, водород, гумус.

Введение

Первые количественные определения природного водорода в России сделал в 1888 году Д. И. Менделеев на заседании Отделения Химии Русского Физико-Химического Общества. Он сообщил, что две пробы газа собранного из трещин угля в Новокалимальной шахте возле Макеевки Донецкого края содержат 5.8 и 5.7 об.% водорода [7]. Остальная часть пробы состояла примерно на $\frac{3}{4}$ из азота, $\frac{1}{4}$ метана и незначительного количества углекислого газа. Свободного кислорода в пробах нет. Примерно в это же время (в период с 1855 по 1917 годы) исследователи гавайских вулканов регулярно сообщали об обнаружении водорода в составе горящих вулканических газов [11]. С 20-х годов прошлого века начинается систематическое изучение природного водорода. Но только в конце 60-х пришло понимание глобальности этого явления [12].

В настоящее время доказано, что из недр планеты на поверхность выходят газы, в составе которых содержится водород. На некоторых территориях, приуроченных, как правило, к глубинным разломам земной коры, этот поток может быть очень велик. Так, например, в северо-восточной части штата Канзас (США) при исследовании состава газов на глубине 3-х метров зафиксированы относительно высокие содержания водорода (0.64%), а в более глубоких скважинах этой территории его доля составляет десятки процентов. На Срединно-Атлантическом хребте были зафиксированы высокие содержания (вплоть до 70% от всех газов) водорода. Естественный выход газа рядом с Анталией (ЮЗ Турция) активен в течение нескольких тысячелетий и известен как источник первого Олимпийского огня. В составе газа доля водорода составляет 7.5–11%. Исследования газовых эманаций в водных источниках Омана показали, что содержание водорода в газовых пузырях достигает 99%, а изучение состава газов в разломных зонах США, Японии и Греции демонстрирует в некоторых разломах содержание водорода до 70%. На территории нашей страны обнаружены центры водородной дегазации на Кольском полуострове, на Урале, в Прикаспии, на плато Устюрт. Интенсивные выделения водорода отмечены вокруг озера Байкал, так, в Тункинской долине и на реке Селенге на его долю в составе газовых струй приходится до 70-95%.

Значительные выделения глубинного водорода наблюдаются на Воронежском кристаллическом массиве, погребенном под осадочным чехлом (Воронеж-Липецк), где измерения концентрации водорода в подпочвенном воздухе методами полевой водородометрии показали, что она достигает 1,6% по объему и более. Это значительно превышает его возможное образование в почвах. В местах выхода глубинного водорода формируются кольцевые структуры проседания (западины), хорошо дешифрируемые на космических снимках (рис.1) - они проявляются в виде светлых колец и кругов разного размера.

Западины широко распространены на поверхности Земли. Они отлично видны на космических снимках поверхности суши, за исключением покрытой льдом Антарктиды. Западины, обусловленные потоком водорода из недр, имеют зачастую необычно круглую, никак не реагирующую на окружающий рельеф форму. По нашему мнению столь необычная форма связана с самой формой струи глубинного флюида, несущего к поверхности водород. Там, где в кристаллическом фундаменте присутствует развитая, преимущественно в одном направлении, субвертикальная трещиноватость, происходит искажение круглой формы струи и на поверхности мы видим не круглые, а эллиптические отрицательные формы рельефа. Пояснения требует также вопрос о формировании понижения рельефа на выходе водородной струи. Относительно небольшие западины с диаметром в десятки-сотни метров еще можно объяснить, например, карстово-суффозионными процессами. Когда мы сталкиваемся с западинами, достигающими диаметра в несколько километров и заложенными на

тонком слое осадочного чехла, покрывающего кристаллический фундамент, то требуются дополнительные механизмы для объяснения формирования подобных кольцевых структур. Для таких структур нам пришлось ввести термин, несущий генетический смысл - "Кольцевые структуры проседания". Дело в том, что водород, являющийся чрезвычайно активным химическим элементом, по пути своего следования к поверхности неизбежно реагирует с вмещающими породами. Продукты реакции водорода, а это, в первую очередь, вода и углеводороды, являются подвижными компонентами и могут покидать зону реакции. Таким образом, при подъеме водорода к поверхности должна формироваться водо-водородно-метановая колонна – своеобразный "водородопровод", внутри которого будет наблюдаться некоторый дефицит вещества. Закрытие сформированных пустот приведет к образованию и разрастанию на поверхности отрицательной формы рельефа – блюдца. Иногда такие "блюдца" бывают окружены валом высотой до нескольких метров. Ответ на вопрос о причинах его возникновения кроется в присутствии в разрезе разбухающих глин, именно поэтому водо-водородная струя формирует не только отрицательные формы рельефа, но и положительные.

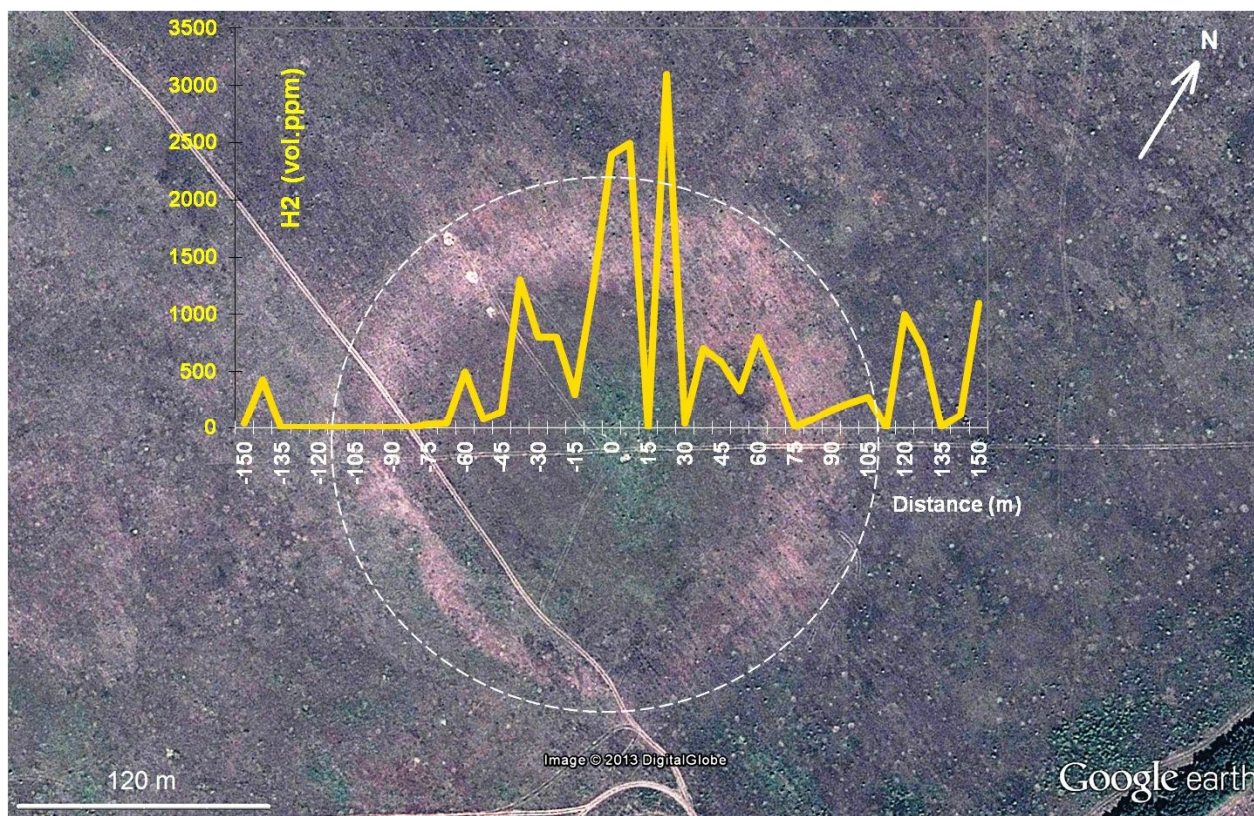


Рис.1. Западина и результаты водородометрии. Ссёлки, Липецк.

На восточном побережье США эллиптическими западинами, называемыми Carolina Bays, местами покрыто 2/3 площади территории.

По нашим наблюдениям, форма и размеры западин не коррелируют с географией местности. Так, например, ленты эллиптических западин можно наблюдать и в засушливых условиях Западной Австралии (рис.2) и в обстановке многолетнемерзлых пород Яно-Индибирской низменности (рис.3).

Цепочки западин, как правило, приурочены к региональным разломным зонам. Наиболее крупные западины чаще встречаются вблизи пересечения разломов. Морфологическим выражением такого пересечения обычно является коленообразный поворот речной долины.

Описываемые западины представляют собой современное динамичное явление, проявляющееся в наложении, объединении и увеличении их площади. Подобные процессы можно наблюдать на всех континентах, за исключением Антарктиды.

Особенно четко западины с выходами водорода видны на пахотных почвах с темной окраской гумусового горизонта (черноземы, серые). Верхний дневной горизонт в таких западинах черноземных почв осветляется от черного до серого, или светло-серого цвета (рис. 4).

В литературе по почвоведению очень мало уделялось внимания водороду. Это и не удивительно, водород очень трудноуловимая субстанция. Будучи самым легким газом, водород обладает наибольшей скоростью диффузии, его молекулы быстрее молекул всех других газов распространяются в среде другого вещества и без труда проходят через разного рода перегородки. Водород, например, способен легко проникать через каучук, металлы.



Рис. 2. Ленты озер и сухих западин эллиптической формы. Pingar, Западная Австралия



Рис.3. Ленты озер эллиптической формы. Яно-Индибирская низменность



Рис. 4. Западины на пашне. Волгоградская обл.

В то же время водород довольно активный элемент, он теплопроводнее и электропроводнее других газов, хорошо растворим во многих металлах (Ni, Pt, Pd и др.). Диффузия через углеродистый сплав (например, сталь) иногда сопровождается разрушением сплава вследствие взаимодействия водорода с углеродом. При обычных температурах водород реагирует только с очень активными металлами, например с кальцием, образуя гидрид кальция, и с фтором. С большинством же металлов и неметаллов водород реагирует при повышенной температуре или при другом воздействии, например при освещении.

Известен процесс деструктивного гидрирования - то есть реакции соединения ароматических и непредельных углеводородов и гетероциклических соединений с водородом в присутствии катализаторов – металлов переменной валентности (например, железа), их сульфидов и оксидов, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродных связей. Последние часто проводятся при переработке угля в жидкое топливо и фракций нефти для снижения их средней молекулярной массы. В результате гидрогенизации высокомолекулярные органические вещества превращаются в смесь низкомолекулярных соединений, насыщенных водородом [3].

Это дает основание предполагать, что теоретически возможно разрушение почвенного гумуса, как высокомолекулярного вещества с большим количеством сопряженных двойных связей и с ароматическими фрагментами, на более мелкие по молекулярным массам фрагменты. В этом случае катализатором могут выступать оксиды железа. При этом окраска гумуса и в целом почвы должна становиться более светлой.

Объекты исследования

Исследования почв западин с выходом молекулярного водорода проводились на двух стационарах – в Липецкой области и в северо-западной части Волгоградской области.

Исследованные западины не единичны. Район первого стационара это территория, тянущаяся широкой (около 60 км) полосой по левобережью р.Воронеж от г.Чаплыгин до впадения р.Воронеж в р.Дон. Общая протяженность полосы около 300 км. Второй стационар расположен на левобережье р.Хопер в окрестностях городов Борисоглебск, Новохоперск, Поворино общей площадью около 3600 км². Оба участка характеризуются высокой плотностью выхода водорода. На этой территории пашня изобилует западинами разной глубины диаметром от 40 м до 3 км. Все исследованные западины (более двух десятков) показали значительные концентрации водорода. Больших и глубоких западин меньше, там формируются болота, и даже озера. В небольших и неглубоких западинах, их больше всего на этих территориях, формируются почвы, испытывающие кратковременное весеннее переувлажнение: в районе г. Поворино лугово-черноземные, черноземно-луговые, а с увеличением глубины западины и площади водосбора осолоделые и оглеенные разности; в районе Липецка темно-серые, серые разной степени переувлажнения.

Результаты и обсуждения

В литературе дан подробный анализ влияния переувлажнения почв на их морфологические и физико-химические свойства. Западины с выходом водорода также, в той или иной степени, несут почти все признаки гидроморфизма. Однако есть и существенные отличия.

Первой характерной особенностью этих почв является резкое осветление верхнего дневного горизонта, хорошо видимое на космических снимках и при визуальном осмотре. Коэффициент отражения снижается на 10-15 иногда на 20%. Этот факт требует особого внимания, поскольку в многочисленных работах по изучению влияния временного избыточного переувлажнения на гумусное состояние почв степных ландшафтов, не подвергающихся воздействию потоков водорода, показано, что полугидроморфные почвы отличаются от окружающих их автоморфных, обладая более высокой гумусностью поверхностных горизонтов и более темной их окраской. Кроме того, в них выражен процесс тирсификации, сущность которого – отбор наиболее темноокрашенных компонентов гумуса, то есть в составе гумуса начинают преобладать гуминовые кислоты, а в верхнем горизонте накапливается первая фракция гуминовых кислот, наиболее темная окраска характерна именно для этой фракции [2,6,9].

Результаты проведенных нами исследований показывают, что содержание гумуса почв в западинах с эмиссией водорода может быть разным. В черноземной зоне содержание гумуса в верхнем гумусовом горизонте почв западин увеличивается, иногда довольно существенно, более чем в 2 раза (табл. 1).

Таблица 1.

Общее содержание органического углерода и величины pH для западин на черноземных почвах

Почва	Гор., глубина	pH	C _{общ} , %
Западина, Черноземно-луговая глееватая почва	A _d (0-8)	5.02	5.38
	A _{пах} (8-33)	4.61	3.60
	AE (33-48)	4.48	2.07
	E (48-77)	4.48	0.71
	B1 (77-95)	4.17	0.53
	B2 (95-115)	4.47	0.70
	B2 (115-135)	4.70	0.42
	BC (135-155)	5.03	0.30
Вне западины Чернозем обыкновенный	A _{пах} (0-27)	6.29	2.37
	A _{п/п} (27-57)	7.10	1.83
	AB (57-76)	7.74	1.23
	B1 (76-93)	7.96	0.76
	B2 _{Ca} (93-110)	8.07	0.38
	BC (110-120)	8.10	0.28

Несмотря на это, верхний горизонт почв западин значительно светлее, чем таковой в фоновых аналогах (табл. 2).

Таблица 2.

Общее содержание органического углерода и светлота верхнего горизонта почв западин

	C _{общ} , %	L
Западина	5.38	42.7
Вне западины	2.37	32.42

В районе распространения серых почв (Липецкая обл.), в отношении климата более влажном, наоборот, верхний горизонт почв западин резко теряет гумус – в фоновых его величина составляет - 1.99, в западине – 0.77 % [10].

Гумусовый профиль также нехарактерен. Отмечается большая потечность гумуса. Так, в морфологическом профиле почв западин Волгоградской области ярко выражены жирные гумусовые кутаны до глубины более 2 метров. В Липецкой области в больших западинах, где поток водорода велик (на момент отбора проб он составлял 3500 ppm), наблюдаются большие затеки гумуса до глубины более 2м и гумусовые псевдофибры [10].

Еще одной особенностью почв западин с выходами водорода в черноземном регионе является отсутствие вскипания по всему профилю, кислая реакция среды (табл. 1), прослеживаемая по всему морфологическому профилю почв, отсутствие карбонатных новообразований. Исследование гумуса показало существенное увеличение в его составе содержания фульвокислот в почвах центра западины по всему морфологическому профилю, а гуминовые кислоты имеют более светлую окраску, что подтверждается заметным снижением их коэффициента экстинкции (табл. 3).

Это резко отличает исследуемые нами почвы от аналогичных по гидротермическим условиям, сформированных на территориях без выхода водорода, и свидетельствует о том, что почвы испытывают влияние еще одного фактора – потока водорода. При этом резко меняются почвенные свойства, содержание и состав гумуса.

Таблица 3.

Содержание гуминовых кислот и фульвокислот и коэффициенты экстинкции для западин на черноземных почвах

	Горизонт	C, %	C _{ГК} , % к C	C _{ФК} , % к C	$E_{1\%1\text{см}}^{0,001\% \text{СГК}}$
Западина	A _d	5.38	10.2	30,0	0,186
	A _{пах}	3.60	3.8	34.0	0,220
	AE	2.07	8.2	32.4	0,259
	E	0.71	10.4	43.2	0,288
	B1	0.53	8,0	40.5	0,255
Вне западины	A _{пах}	2.37	8.4	10.2	0,267
	A _{п/п}	1.83	9.2	14.8	0,313
	AB	1.23	8.6	12.6	0,261

В то же время, из литературных данных известно, что поток молекулярного водорода снижает окислительно-восстановительный потенциал почв до крайне низких значений, что также может существенно сказаться на состоянии гумуса и на всех почвенных свойствах [5].

Для подтверждения последнего была поставлена серия лабораторных модельных опытов. В ходе первого в течение шести месяцев пропускали молекулярный водород через фоновую почву, увлажненную до полевой влагоемкости. Данные показали, что почва слегка осветлилась, коэффициент отражения увеличился на 2%. Величина оптической плотности гуминовых кислот также несколько снизилась по всему диапазону длин волн.

Для попытки раздельно оценить влияние гидроморфизма и потока водорода был поставлен второй модельный эксперимент по следующей схеме: 1 вариант - почва затоплена, 2 вариант - почва затоплена и через нее пропусклся поток водорода. Длительность эксперимента 4 месяца. В первом варианте затопления без водорода через сутки наблюдалось снижение значений окислительно-восстановительного потенциала на 100 mV, а во втором варианте с пропуском водорода на 800 mV, при этом pH увеличилось от 5,64 до 6,15.

Интересно, что при затоплении почвы с водородом в раствор перешло водорастворимого органического углерода вдвое больше, чем в варианте без водорода, а железа в 2,5 раза меньше. Кроме того, изменилась подвижность некоторых элементов - в раствор варианта с водородом в большей степени переходят такие микроэлементы, как Be, Al, V, Ni, Cu, As, Mo, Cd. В варианте без водорода в раствор больше переходят Na, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Sr, Ag, Ba (табл. 4).

Таблица 4.

Содержание элементов (мг/л) в почвенном растворе в ходе модельного опыта

	H ₂ O	H ₂ O+H ₂		H ₂ O	H ₂ O+H ₂
Be	0,0000448	0,0000813	Ni	0,0151	0,0269
Na	13.45	9.94	Cu	0,00702	0,0351
Mg	21.16	7.88	Zn	0,0254	0,0228
Al	0,0851	2.46	As	0,0152	0,0326
K	1.31	1.35	Se	-	0,00103
Ca	35.28	37.9	Sr	0,462	0,206
V	0,00279	0,01951	Mo	0,000853	0,00674
Cr	0,114	0,00487	Ag	0,000230	0,0000898
Mn	0,0541	0,0329	Cd	0,0000900	0,000101
Fe	3.05	2.03	Sb	0,000648	0,00249
Co	0,00612	0,00290	Ba	0,0547	0,0287
Hg	0,00653	0,00631	Ti	0,0000231	0,0000262
Pb	0,00174	0,00211	Th	0,0000482	0,000264

В составе гумуса при воздействии водорода наблюдается некоторое снижение содержания гуминовых кислот и увеличение содержания фульвокислот, при этом гуминовые кислоты характеризуются меньшей оптической плотностью, то есть менее интенсивной окраской. В элементном составе гуминовых кислот также произошли некоторые изменения – увеличилась степень ароматичности (табл.5).

Из полученных данных становится понятно, что в условиях тока водорода происходит трансформация гумуса путем отщепления каких-то алифатических фрагментов гуминовой кислоты, поскольку энергия связи там меньше, чем в ароматических. Этим же можно объяснить и необычное для черноземов соотношение ГК и ФК, и морфологические особенности гумусных профилей этих почв – большие затеки гумуса, гумусовые псевдофибры.

Таблица 5.

Элементный состав гуминовых кислот (модельный опыт)

	Атомные проценты				Атомные отношения			Степень аром.
	C	H	O	N	H:C	O:C	C:N	
Вода	41.6	33.1	23.1	2.2	0.79	0.56	18.9	72.4
Вода+H ₂	42.6	32.5	23.1	1.8	0.76	0.54	23.7	74.3

Таким образом, можно констатировать, что поток молекулярного водорода очень значимый фактор гумусообразования и почвообразования в целом. Проходя через почвенные слои, водород, как мощный восстановитель, резко меняет почвенные свойства (окислительно-восстановительный потенциал, pH, состав и свойства гумуса, оптические свойства почв), в разной степени меняет подвижность многих элементов. Гумус в таких условиях либо трансформируется под воздействием скачков окислительного потенциала и, возможно, гидрогенизации, либо формируется как более подвижный, что может приводить к выносу его за пределы почвенного профиля. Все это отражается на морфологических особенностях почвенного профиля и на плодородии почв.

Следует отметить однонаправленность обоих факторов (переувлажнения и потока водорода) - это создание восстановительных условий в почве. Но если восстановительные условия, вызываемые весенним застоем влаги, в луговых аналогах кратковременны и быстро сменяются на окислительные в верхнем горизонте, то поток водорода идет постоянно весь год, хотя и с разной интенсивностью, определяемой внутриземными процессами.

Література

1. Ахтырцев А. Б. Влияние гидроморфизма на распределение, накопление и состав гумуса в почвах лесостепи / А. Б. Ахтырцев, Е. М. Самойлова // Вестник Моск. Ун-та, сер.17, почвоведение, 1983, с.3-10.
2. Гришина Л. А. Гумусообразование и гумусное состояние почв / Гришина Л. А. – М., 1986. – 242с.
3. Дьякова М. К. Гидрогенизация топлива в СССР / М. К. Дьякова, А.В. Лозовой. – М.–Л. : Изд-во АН СССР, 1940. – 270с.
4. Каневец В. И. Взаимодействие водорода, метана и сероводорода с минеральной частью почвы / В. И. Каневец // Почвоведение. – 1970. – № 5. – С. 52–59.
5. Кауричев И.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв / И. С. Кауричев, Д. С. Орлов. – М. : Колос, 1982, 247 с.
6. Кононова М. М. Органическое вещество почвы / Кононова М. М. – М. : Изд. АН СССР, 1963. – 314 с.
7. Менделеев Д. И. Выписка Из Протокола Заседания Отделения Химии Русского Физико-Химического Общества / Д. И. Менделеев // Журнал русского физико-химического общества. – 20(5). – 536.
8. Ларин В. Н. Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли) / Ларин В. Н. – М. : «Агар», 2005. – 248 с.
9. Самойлова Е. М. Луговые почвы лесостепи / Самойлова Е. М. – М. : Изд. Моск. ун-та, 1981. – 283с.
10. Изменение гумусного состояния и структуры микробной биомассы в местах водородной эксгальции. Почвоведение / Н. И. Суханова, С. Я. Трофимов, Л. М. Полянская, Н. В. Ларин, В. Н. Ларин // Eurasian Soil Science, № 2, с. 152-162.
11. Cruikshank, D. P., D. Morrison, and K. Lennon. "Volcanic Gases: Hydrogen Burning at Kilauea Volcano, Hawaii." Science (New York, N.Y.) 182(4109):277–79. Retrieved February 22, 2012. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа : (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17749307>).
12. Larin, V. N., ed. C. Warren Hunt. Hydridic Earth: the New Geology of Our Primordially Hydrogen-Rich Planet. Polar Publishing, Calgary, Alberta, Canada, 19935.

Анотація. Н. І. Суханова, Н. В. Ларин, А. В. Кірюшин **Вплив потоку ендегенного водню на хімічні властивості ґрунтів.** Виявлені виходи глибинного водню з надр землі, що охоплюють території, приурочені до глибинних розломів земної кори. У місцях виходу водню формуються кільцеві структури просідання, які добре дешифруються на космічних знімках. Концентрації молекулярного водню, виміряні в польових умовах, значно перевищують його можливе формування в ґрунтах. Показано, що ґрунти, які відчують вплив потоку молекулярного водню, інтенсивно змінюють свої властивості. Різною мірою змінюється рухливість багатьох елементів. Гумус в таких умовах або трансформується під впливом стрибків окисного потенціалу і, можливо, гідроґенізації, або формується як більш рухливий, що може призводити до винесення його за межі ґрунтового профілю. Все це відбивається на морфологічних особливостях ґрунтового профілю і на родючості ґрунтів.

Ключевые слова: ґрунт, водень, гумус

Abstract. N. I. Sukhanova, N. V. Larin, A. V. Kiriysin **Effect of endogenous hydrogen flux on chemical properties of soil.** Endogenous hydrogen seepages have been discovered spanning territories near deep crust fractures. Seepages result in circular subsidence structures that can easily be detected on satellite images. Field measurements of molecular hydrogen density greatly exceed possible values for its generation in the soil. Soils under the effect of molecular hydrogen flux are shown to rapidly change their properties. Mobility of various elements changes differently. Humus either transforms under the effects of a rapid change of oxidation potential or, possibly, hydrogenation, or is formed as more mobile, resulting in its removal from the soil profile. All of this affects morphological properties of the soil profile and soil fertility.

Keywords: soil, hydrogen, humus.

Поступила в редакцію 01.02.2014 г.