

УДК 631.43
Н. И. Суханова
А. В. Кирюшин

Изучение влияния эндогенного водорода на почвы: теория и практика

ФГБОУ ВО Московский государственный университет
им.М.В.Ломоносова, г. Москва
e-mail:vogudin@yandex.ru

Аннотация. В статье на основании собственных исследований и краткого обзора научных сведений о водороде из смежных разделов науки показано, что молекулярный водород, проходя через почвенную среду, сдвигает в ней окислительно-восстановительную обстановку в восстановительную область. Свидетелем этого является резкое снижение редокс-потенциала, что может вести к увеличению подвижности почвенных компонентов и господством процессов выноса их из почвы. Показано, что изучение действия потока молекулярного водорода, как фактора почвообразования, сопряжено с трудностями, связанными с изменчивостью активности его глубинных источников и высокой подвижностью и изменчивостью в различных средах.

Ключевые слова: газообразный водород, дегазация Земли, водородные западины, редокс-потенциал

Введение

Исследования последних лет показали высокую встречаемость мест аномального выделения молекулярного водорода на всех континентах планеты, часто это явление охватывает большие площади. Концентрация молекулярного водорода в подпочвенном воздухе в местах холодной дегазации иногда превышает атмосферную в миллионы раз. Многочисленная геологическая литература по дегазации Земли показывает, что глубинное происхождение водорода является наиболее вероятным объяснением его встречающихся высоких концентраций в природной среде (Сывороткин, 2002; Ларин, 2005; Летников, Дорогопупец, 2001; Перевозчиков, 2012; Larin at all, 2014; Wakita at all. 1980; Sugiski at all. 1983; Ware, Roecken, Wyss, 1985; Щербаков, Козлова, 1986, Zgonnik, 2020).

В литературе по изучению состава почвенного воздуха газообразному водороду практически не уделялось внимания по следующим причинам. Считалось, что содержание водорода в атмосфере и почвенном воздухе практически одинаково и определяется эмиссией его из почв. В некоторых немногочисленных почвенных исследованиях утверждалось, что водород образуется в почве, где микробиота регулирует его содержание в почвенном и атмосферном воздухе (Минько, 1988; Минько, Каспаров, Аммосова, 1987). Глубинные потоки водорода, величина которых, как оказалось, огромна, не рассматривались.

Кроме того, среди почвоведов существовала уверенность, что молекулярный водород малоактивен или неактивен вовсе при встрече с компонентами среды, поскольку для перевода его в активные формы необходима большая кинетическая энергия, 436 кДж/моль. Однако анализ большого количества литературных источников из смежных областей науки говорит о его довольно высокой

активности в различных природных средах, а проведенные нами предварительные исследования показали, что почвы, испытывающие воздействие глубинного водорода в местах его эксгаляции, резко отличаются от почв окружающих территорий, приобретая негативные свойства (Суханова и др., 2013, 2020; Sukhanova, Zubkova, 2018; Суханова, Кирюшин, 2022).

Следует отметить, что на почвы, подвергающиеся потоку эндогенного водорода, могут действовать и другие факторы, такие как часто встречающееся временное избыточное переувлажнение, время, климат, рельеф и т.п. Совокупное действие этих факторов показывает большое разнообразие изменений свойств почв в таких местах и часто затрудняет исследования.

В свете этого необходимо рассмотреть, для начала хотя бы гипотетически и в первом приближении, возможный механизм влияния потока молекулярного водорода на почву и ее компоненты.

На данном этапе исследований, когда еще не наработан большой массив фактического материала по действию молекулярного водорода на такой сложный компонент биосферы как почва, это может быть затруднительно. Но, учитывая, что водородный газ в различных природных средах и технологиях выступает как восстановитель, то и в почве, если туда его поступает много, а микробиота не способна все его утилизировать, он может играть ту же роль и менять окислительно-восстановительную обстановку в восстановительную сторону. Понятно, что общим показателем смены ее в почве является изменение величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП).

В природных условиях, учитывая особенности метода измерения ОВП, далеко не всегда можно количественно оценить его величину. Это возможно сделать, если влажность почвы близка к полной полевой влагоемкости, но и в этом случае будут ошибки, связанные с изменчивостью аэробной и анаэробной обстановки в такой гетерогенной среде как почвы. Поэтому на данном этапе исследования целесообразно оценить изменение окислительно-восстановительной обстановки в рамках лабораторных модельных опытов.

Материалы и методы

Объект исследования - верхний гумусовый горизонт чернозема выщелоченного (Липецкая область).

Модельный опыт 1. Навески почвы (400 г) были помещены в литровые стеклянные емкости, затапливались водой (по 200 мл воды в каждую). Через затопленную почву пропускался из генератора водород в течение 30 минут. Емкости не закрывались. Водород поступал из электролизного генератора ЛБ2.832.01 высокочистого водорода (99,9 % об.) производительностью около 4 л/час. После прекращения обработки водородом измерения величин ОВП проводили через каждые 10 минут.

Модельный опыт 2 был поставлен по схеме, имитирующей, в первом приближении, режимы, подобные режимам водородных западин. Навеска почвы (400 г) помещалась в литровые стеклянные емкости 6 шт, затапливалась водой (по 200 мл воды в каждую). Три из них – контрольные. В следующих трех снизу через затопленную почву каждые 3-4 дня пропускался водород в течение 30 минут. Измерения величин ОВП и рН проводили в емкостях до обработки, и сразу после обработки водородом. Время проведения опыта около 20 дней.

Измерения величин ОВП и pH проводились традиционными методами. Данные ОВП для простоты представлены в абсолютных значениях ЭДС.

Результаты и обсуждение

Первый опыт был поставлен для того, чтобы понять, как меняется величина ОВП после прекращения 30-минутного воздействия водорода на почву. После добавления воды в почву окислительно-восстановительный потенциал в ней установился +220 мВ. После пропускания потока водорода величина ОВП сразу резко изменилась до крайне низких значений (ОВП = - 570 мВ). После прекращения обработки водородом измерения величин ОВП проводили через каждые 10 минут. Данные представлены на рисунке 1.

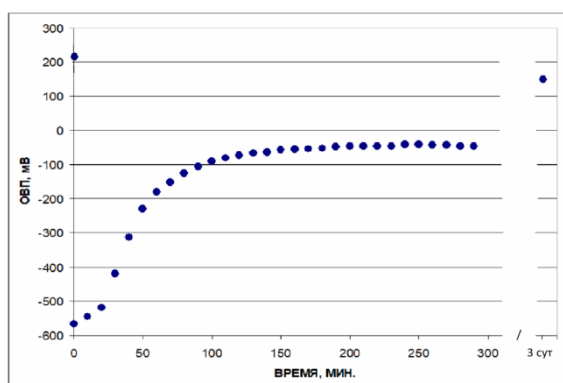


Рис. 1. Ход изменения значений ОВП почвы после прекращения обработки ее молекулярным водородом (опыт 1).

Составлено авторами

Ход изменения величин ОВП в первом опыте показывает, что в течение 1,5–2 часов значения его резко увеличиваются. Причина такого поведения показателя ОВП, вероятно, связана с выходом основного количества газообразного водорода из пространства почвы и поступлением атмосферного воздуха, обогащенного кислородом. Последующее медленное повышение значений, возможно, определяется выходом водорода из почвенных ловушек – мелких пор, нанотрещин и пр. В течение 3 суток величина ОВП постепенно приближалась к исходному значению, но все равно оставалась ниже.

Объяснить такой характер изменения показателя ОВП пока затруднительно. Непонятно, что происходит или не происходит с водородом в теле почвы, неясно как ведут себя окислительно-восстановительные пары в почве и пр. Это требует дальнейших исследований. Но ясно, что большую часть времени нашего последующего опыта почва будет находиться преимущественно в восстановительных условиях.

Во втором модельном опыте в контрольных пробах без потока водорода (А) в течение 18 дней происходит закономерное уменьшение значений ОВП, связанное, возможно, с постепенным расходом кислорода в условиях затопления, с изменением структуры микробиоты и пр. (рис. 2А).

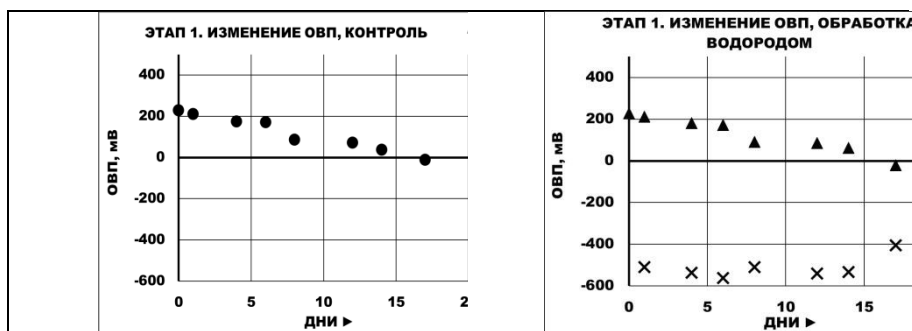


Рис. 2. Изменение величины ОВП почвы в контрольном варианте (А) и в варианте (Б) с пропуском водорода (опыт 2). Крестиками показаны значения, измеренные сразу после обработки водородом, треугольниками – до обработки.

В вариантах с водородом сразу после пропускания окислительно-восстановительный потенциал резко снижается (рис. 2Б), а к следующему акту пропускания через 2-3 дня его величина увеличивается.

При этом в контрольной почве без водорода значения актуальной кислотности (рН) с течением времени практически (учитывая точность метода) не меняются в течение 18 дней (рис. 3А), а в варианте с пропуском потока водорода наблюдается некоторая тенденция к повышению значений рН (рис. 3Б).

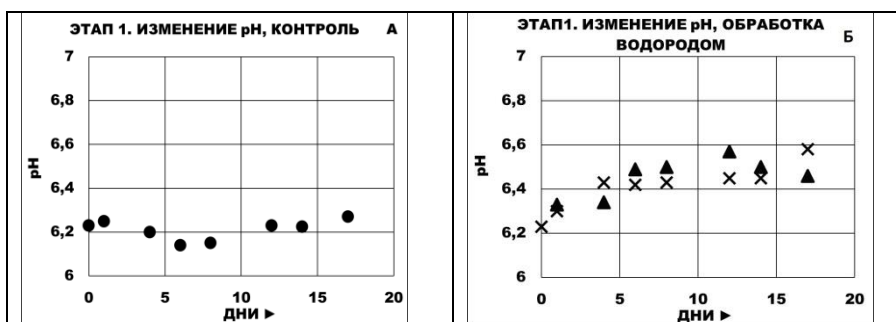


Рис. 3. Изменение величины рН почвы в контрольном варианте (А) и в варианте (Б) с пропуском водорода (опыт 2). Крестиками показаны значения, измеренные сразу после обработки водородом, треугольниками – до обработки.

Составлено авторами

Следует отметить, что различия величин рН «до обработки водородом» и «после обработки водородом» (рис. 3Б) незначимы по сравнению с резкими изменениями величин ОВП в ходе опыта (рис. 2Б). Этот факт пока трудно объяснить, но ясно, что поток водорода, проходя через толщу почвы, оставляет некоторый след, выражающийся в изменении обоих показателей в почве. Нужно отметить высокую изменчивость показателя ОВП, обусловленную, скорее всего, особым поведением газообразного водорода в теле почвы. В условиях модельного опыта показатели ОВП почвы в затопленном состоянии без притока водорода меняются во времени не столь значительно (на 200 мВ за 20 дней). Пропускание водорода в течение 30 минут через затопленную почву резко снижает ОВП до крайне низких значений, таковые в почвах естественных ландшафтов вне территорий водородной дегазации как правило не встречаются [17]. При прерывистом прохождении водородного газа через 2-3 дня величина ОВП возвращается к уровню значений ОВП затопленной почвы без водорода, это повторяется при каждом акте обработки водородом. Если же поток водорода

будет постоянным, то следует полагать, что условия в почве будут стабильно восстановительные.

Снижение ОВП при поступлении больших количеств газообразного водорода в почву свидетельствует о том, что в ее теле появляются активные формы водорода. В результате мгновенно могут формироваться глубокие восстановительные условия, интегральным показателем которых является величина окислительно-восстановительного потенциала. Свойства многокомпонентной почвенной среды в таких условиях должны значительно меняться. По мнению И.С.Кауричева и Д.С.Орлова контрастное проявление восстановительного процесса приводит к возникновению совокупности явлений, отражающих суть глеевого процесса. Это формирование специфического состава органического вещества, разрушение устойчивых соединений минеральной части почвы, образование водорастворимых органоминеральных соединений и их миграция по почвенному профилю. Восстановительные процессы способствуют замедленному превращению растительных остатков, к образованию наиболее подвижных и активных форм органического вещества. В почве накапливаются, кроме так называемых фульвокислот, низкомолекулярные органические кислоты, полифенолы и их производные с повышенной миграционной способностью. Величина показателя рН почвы в таких условиях в результате может резко снижаться. Постоянное поступление в почву органических веществ с кислотными свойствами приводит к трансформации соединений Fe, Al, Mn из устойчивых труднорастворимых форм в более подвижные, разрушая первичные и вторичные минералы [17].

Нами были исследованы черноземы обыкновенные пахотные на участке интенсивного (до 0,65 об. % в почвенном воздухе) выхода водорода (Хоперский разлом). Выяснилось, что в этих условиях меняется состав и свойства гумуса, содержание которого определяет темную окраску верхнего горизонта почв. Гумусовые вещества, вероятно, разбиваются по двойным углерод-углеродным связям на более мелкие фрагменты, что приводит к сильному повышению содержания группы ФК в составе гумуса, а это, в свою очередь, ведет к изменению его окраски, в результате к сильному осветлению гумусового горизонта в целом и к высокой подвижности гумуса. Кроме того, резко увеличивается кислотность почвенного профиля (рН=4-5), что нехарактерно для чернозема обыкновенного, а в почвенном морфологическом профиле полностью исчезают карбонатные новообразования. Кроме того, в почве увеличивается содержание подвижного железа, снижается прочность агрономически ценных агрегатов [13, 14, 15, 16].

То есть можно полагать, что в условиях поступления больших количеств молекулярного водорода в почву какая-то часть его превращается в активную форму, формируя в ней восстановительные условия.

В свете мнения об инертности молекулярного водорода и недооценки факта встречающихся его высоких концентраций в почвах мест дегазации земли изучение влияния водорода на почвы ранее не проводилось, литературных источников по этому вопросу крайне мало. Поэтому для понимания его поведения в почве целесообразно оценить таковое в других средах.

Некую малоактивность молекулярного водорода в атмосферном воздухе можно допустить, хотя это все-таки требует более глубоких исследований. Однако, давно известен факт, что водород проходит через все материалы и

многочисленная совокупность научных данных из смежных специальностей убедительно показывает, что во многих средах водород далеко не инертен.

Водород обладает высокой диффузионной способностью даже в твердых телах. Он с той или иной скоростью даже при комнатной температуре довольно интенсивно проходит через такие среды, как: металлы, каучук, стекло, минералы, горные породы и др. [18, 19, 20, 21]. Механизмы и особенности поведения водорода, например, в металлах неплохо изучены [22, 23]. Скорость прохождения через кристаллическую решетку металлов зависит от многих факторов – каков металл, каковы условия и т.д. Основным механизмом диффузии водорода в решетке металлов – междоузельный, когда атом перемещается по междоузлиям решетки. Модель этого процесса, по некоторым представлениям, следующая. Молекула водорода на поверхности металла диссоциирует, атомарный водород преодолевает энергетический барьер и диффундирует в объем металла, теряет единственный электрон и существует в виде протона с исключительно высокой подвижностью в кристаллической решетке. В кристаллах металлов водород находится в междоузлиях, и в процессе диффузии переходит из одного междоузлия в другое. Выяснилось, что некоторые металлы способны растворять в одном своем объеме сотни и даже тысячи объемов водорода. При этом при отсутствии химического взаимодействия характер решетки может оставаться прежним, а может трансформироваться. Поведение водорода зависит от того, какая решетка, есть ли в ней деформации, есть ли в веществе нанотрещины и т.д. В случае дефектов решетки протон, выходя в пространство трещины, молизуется. В результате в трещине может накапливаться газообразный водород и создавать давление, приводя к охрупчиванию и разрушению металла.

Геологи неоднократно указывали на необычное разрушение горных пород (даже гранитов, гранитогайсов) в местах, где наблюдаются потоки водорода. Особая роль водорода отмечается в изменении физических свойств горных пород в связи с его внутрискелетной диффузией (без химического взаимодействия с материалом). В результате низкоэнергетического воздействия в твердом скелете минералов образуются поля напряжений, структурные перестройки, текстуры деформаций, развивается общая пористость. В работе С.П.Левшуновой на модельных опытах показано активное вхождение водорода в структуру карбонатных минералов, в результате чего менялись их механические свойства (прочность и др.), причем замечено ослабление влияния водорода в присутствии воды [20]

В лабораторных экспериментах при имплантации водорода (оливин, пироксен, кварцит и др.) показано формирование дополнительной пористости различного радиуса с высоким внутренним давлением газа, приводящим к образованию трещин вокруг пор [24, 25]. Хотя в то же время в горных материалах были обнаружены и проявления процессов структурной релаксации [26].

То есть прослеживаются аналогии в поведении водорода в кристаллических решетках металлов, минералов и горных пород. Диффундируя в виде протона в их кристаллическую решетку, он в момент выделения из нее находится в активной реакционной форме.

Стоит отметить превращения молекулярного водорода при встрече с живой составляющей почвы. Водород – это ценный строительный материал для микрофлоры, поэтому природа сформировала систему ферментов для перевода молекулярного водорода в активные формы и последующего его усвоения.

Недавние исследования упорядочили и классифицировали несколько тысяч гидрогеназ [27]. Круговорот водорода в микробиологическом сообществе неплохо изучен. В почвенной среде работает целый ансамбль микроорганизмов, в числе которых присутствуют те, которые производят водород, и те, которые его тут же потребляют. Производители водорода в почве не могут существовать без его потребителей. Несмотря на такое плотное взаимодействие потери водорода за пределы микробиологического круговорота есть. Появилось очень много данных по соотношению продуцируемого и потребляемого почвой водорода [28, 29, 30]. По некоторым расчетам оказалось, что в почве в целом скорость производства водорода по сравнению с его потреблением незначительна [31]. Таким образом, на этом основании существует представление, что почва является основным поглотителем водорода, всеобъемлющим барьером на пути его из недр, а внеклеточные гидрогеназы довольно успешно переводят водород в активные формы.

Важным моментом является взаимодействие газообразного водорода с водой. Растворимость его в воде невелика (1,6 мг/л). В то же время экспериментально показано, что при насыщении очищенной воды водородом меняется ее окислительно-восстановительный потенциал до крайне низких значений (минус 500 – минус 700 мВ). Вода при этом приобретает иные свойства. Процесс этот не быстрый, такой потенциал устанавливается только через сутки при непрерывном контакте водорода и воды, при этом величина pH не меняется. Величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от увеличения объема водорода, вводимого в емкость с водой, но практически не зависит от наличия в воде добавок при условии, что эти добавки не восстанавливаются водородом [32]. Механизм такого процесса можно описать на основании кластерной модели структуры воды, предложенной Я. И. Френкелем [33]. Она базируется на предположении, что часть молекул воды образует квазикристаллическую структуру, тогда как остальные молекулы являются «газоподобными», свободно движущимися по объему. Распределение молекул в малой окрестности любой фиксированной молекулы воды имеет определенную упорядоченность, несколько напоминающую кристаллическую, хотя и более рыхлую. По этой причине структура жидкости обозначается квазикристаллической или кристаллоподобной. В кластерах за счёт кооперативных взаимодействий между водородными связями может происходить миграция протона (H^+) по эстафетному механизму, приводящая к делокализации протона в пределах кластера. То есть система «чистая вода – водород» с течением времени приобретает восстановительные свойства. Проще говоря, в такой системе возникают свободно мигрирующие протоны и электроны.

Таким образом, на основании обширных научных данных, полученных в последнее время, можно предположить, что молекулярный водород в многокомпонентной, многофазной и динамичной природной (в том числе почвенной) среде может под воздействием различных факторов менять свою активность от инертной (молекулы H_2) до очень активных (атома H) и протона (p^+). Протон, вероятно, способен проходить через кристаллические решетки почвенных минералов, а выходя из них на поверхность через несколько десятых долей секунды протоны объединяются в молекулу. Но если на пути водорода в момент выделения окажется подходящая молекула другого вещества, то даже долей секунды достаточно, чтобы прореагировать с ней. То же самое может

происходить при превращении молекулярного водорода в его активные формы посредством внекорневой гидрогеназы.

То есть, при поступлении больших количеств газообразного водорода в почву неизбежно появление в ней активных форм водорода. В результате в почве формируются восстановительные условия. Основным общим показателем смены таких условий является снижение величины окислительно-восстановительного потенциала. Исходя из химических и физических свойств водорода, можно полагать высокую изменчивость этого показателя в сложной гетерогенной и многофазной почвенной среде, особенно в режиме водородной дегазации, количественно оценить которую в полевых условиях часто бывает затруднительно.

С водородом нелегко работать, он очень трудноуловим. Поэтому исследование такого не изученного ранее, но важного фактора почвообразования (ландшафтообразования) требует разработки методологии, то есть общей стратегии исследования, которая определяет методы, средства и способы сбора данных и то, как должен быть рассчитан и осознан конкретный результат. В первую очередь нужно оценить проблемы, с которыми может столкнуться исследователь при изучении влияния глубинного водорода на почвы. Следует отметить трудности, не только связанные с поведением водорода в различных средах, но и с поведением самого потока глубинного водорода из недр Земли.

Пространственные проявления выхода водорода на поверхности Земли являются отражением дегазации планеты через геологические структуры и образования [34, 26, 4]. Многочисленные наблюдения показывают, что этот газ диффундирует через земную кору, чтобы достичь поверхности, и играет большую роль в формировании структуры оболочек планеты. На пути следования поток водородного флюида изменяет породу вдоль путей миграции, нарушает однородность геологического фундамента, и, как показали данные микросейсмической съемки, формирует некое вертикальное более рыхлое пространство не только в нем, но и в толще осадочных пород. В этом рыхлом пространстве происходит аномальный процесс перевода части твердого вещества пород в миграционно-активную форму и транспортирование его с интенсивно формирующимися подземными водами в геологическую среду. То есть реализуются процессы выноса материала из зоны вертикального водородного потока в земной коре [35, 36, 37]. А это, учитывая увеличение подвижности почвенных компонентов в условиях водородного флюида, отражается и на поверхности, с течением времени формируются западины.

На космических снимках хорошо видны следы деятельности этого фактора. Они могут быть идентифицированы по топографически круглым и субкруглым неглубоким понижениям рельефа (западинам) разного размера, от нескольких метров до сотен метров (рис. 4-6)

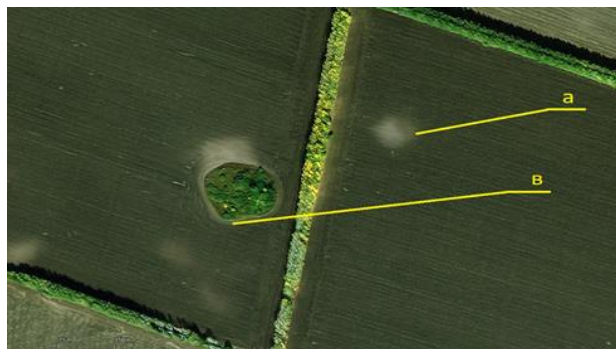


Рис. 4. Липецкая область, возделываемые поля (а – молодая западина, слабо выраженная в рельефе, не исключенная из пашни; в – старая «провалившаяся» западина, заросшая влаголюбивой травянистой растительностью и деревьями; поток водорода обнаружен на примыкающем осветленном пространстве пашни).
Составлено авторами



Рис. 5. Московская область (а, в, с – западины на пахотном поле, исключенные из пашни).
Составлено авторами



Рис. 6. Воронежская обл. Поворино. Хоперский разлом. Большие старые западины, заросшие влаголюбивой растительностью, в центре которых сформированы озера.
Составлено авторами

Нужно отметить, что форма западин с выходами водорода отличается правильной круглой или слегка овальной формой, в то время как форма западин, образованных водой, связана с особенностями форм рельефа [5, 14. 38]. Дегазация процесс динамичный, существовавший ранее и реализующийся сейчас. Западины также имеют свое развитие во времени – от начальной стадии формирования, когда понижения поверхности практически нет, до, так называемого «старения», когда понижение существенное и в западине при достаточном количестве осадков

может сформироваться болото или озеро, иногда можно встретить «провалившиеся» западины. Это те западины, где вынос твердого материала столь силен, что в какой-то момент масса грунта разом оседает. Кроме того, в западинах может и прекратиться эксгальция водорода. Это все связано с динамикой внутриземных процессов.

Процесс образования западин иногда столь неравномерен в пространстве и времени, что на поверхности могут формироваться причудливые картины (рис. 7).



Рис. 7. Сопряженные следы выходов водорода на пашне. Воронежская обл. Новохоперск-Поворино.
Составлено авторами

Последнее создает большие трудности для исследования, поскольку при отборе проб сложно найти ненарушенную почву для фоновой пробы. Встречаются территории с очень высокой плотностью выходов водорода, формируя так называемые западинные ландшафты (рис. 8).



Рис. 8. Липецкая область. Западинный ландшафт территории с интенсивными выходами водородного флюида.
Составлено авторами

Очень важный диагностический показатель действия водорода – это осветление верхнего гумусового горизонта. Это связано не только с изменением состава гумуса, но и с интенсивными процессами его выноса, особенно если в местах выхода водородного газа сформировалась западина и подвижные компоненты уходят с водой за пределы почвенного профиля. В этом случае в морфологическом профиле почв наблюдаются яркие признаки элювиального процесса – потеки гумуса, гумусовые кутаны, формирование осветленного элювиального горизонта и оглеения [13, 14, 15, 16].

Понятно, что коль скоро поток водорода имеет глубинную природу, то не вызывает сомнений его приуроченность к глубинным разломам. Хотя это наблюдается не на всем протяжении разломов, а только в отдельных местах, например на их пересечениях, там, где наиболее выражена сейсмическая активность, либо повышен тепловой поток Земли. Приуроченность выходов водорода к районам тепловых аномалий Земли обуславливается тем, что газообразный водород характеризуется отрицательным числом Джоуля-Томсона. То есть движение его вверх из пространства с высоким давлением в пространство с низким сопровождается сильным разогревом земли [39].

Большой проблемой является то, что количественно оценить интенсивность потока глубинного водорода в очагах его разгрузки довольно затруднительно. Дегазация – процесс динамический, довольно быстрый и неравномерный во времени. В конкретный момент содержание его в подпочвенном профиле, например, может характеризоваться несколькими ppm, а через некоторое (может быть довольно короткое) время может увеличиваться в миллионы раз и так же быстро уменьшаться (рис. 9).

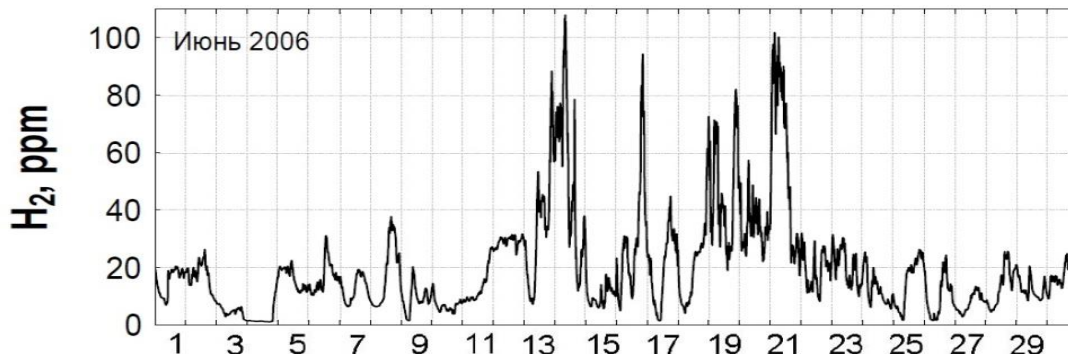


Рис. 9. Изменение концентрации водорода на Хибинском массиве в течение июня 2006 г. (по: Сывороткин, 2013).

При полевых обследованиях территорий выходов водорода мы сталкивались с этим неоднократно. Интенсивность пиков выделения газа связана с изменением гравитационного поля планеты, которое определяется характером движения Земли в околосолнечном пространстве. Известны сезонные периоды водородной разгрузки планеты (май – июнь и октябрь – декабрь), обусловленные внутригодовыми изменениями скорости вращения Земли, суточные и полусуточные (вращение Земли вокруг собственной оси) и периоды лунных фаз, связанные с гравитационным воздействием Луны на земное ядро [1, 34]. При этом оказалось, что эпизодически газовые потоки внезапно могли усиливаться в сотни тысяч раз. Это основные глобальные циклы, хотя на них могут накладываться и какие-то локальные внутриземные процессы дегазации.

Кроме неравномерности во времени отмечается неравномерность выделения водородного флюида в пространстве даже в пределах одной западины, если она достаточно велика. На рисунке 12 показаны концентрации водорода в подпочвенном воздухе, измеренные в западине размером около 300 метров. Водородометрия проводилась через 15 метров вдоль трансекты, пересекающей западину (рис. 10).

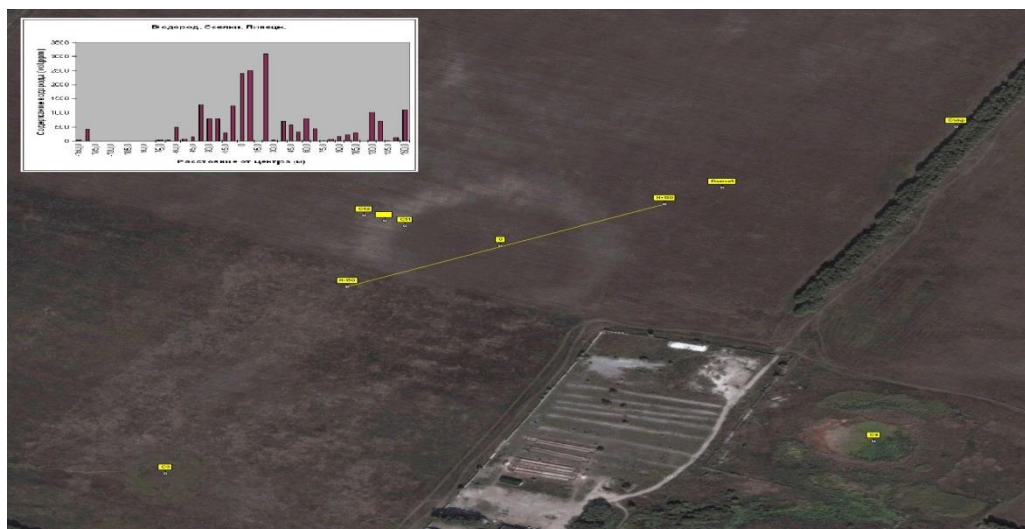


Рис. 10. Изменение концентрации водорода в подпочвенном воздухе западины. Водородометрия, закладка разрезов и отбор почвенных проб проводились коллективом геологов (Н.В. Ларин) и почвоведов (Н.И. Суханова).

Будучи самым легким из всех газов, водород быстро диффундирует в поровом пространстве, не может долго удерживаться в геологических ловушках и в почвенной массе и стремительно улетает [34,40]. Это важно учитывать при измерении его концентраций в полевых условиях, при отборе газовых проб, при закладке модельных опытов в лабораториях и т.п. Конечно, примерно оценить интенсивность потока водорода можно, если, например, установить в местах его разгрузки датчики с непрерывным измерением водорода. На основании таких измерений можно получить интегральную величину – сколько водорода прошло через, например, толщу почвы в заданный период времени. Но в этом случае период измерения должен быть длительный. Технически эта оценка трудна и неточна, не говоря уже о том, что непонятно, сколько водорода утилизировалось микробиотой, сколько было потрачено на взаимодействие с минеральной и органической массой почвы и пр.

Поэтому на данном этапе изучения литературных источников и наших исследований мы вынуждены качественно оценивать водородную эксгаляцию, поскольку точно оценить, какое время существовал этот поток водорода из недр, и какова была его мощность затруднительно из-за его переменчивости.

Следует отметить, что в условиях выраженных в рельефе водородных западин присутствует еще один фактор – временное переувлажнение, которое действует примерно в ту же сторону, что и водород, то есть создает в почве восстановительные условия, ведущие к изменению подвижности почвенных компонентов. Однако модельные опыты показали, что переувлажнение черноземов вплоть до затопления, конечно, снижает величину окислительно-

восстановительного потенциала, но поток водорода снижает его еще больше, тем самым многократно усиливая разрушительные процессы в почве [16, 41, 42].

До сего времени глубинные водородные потоки не учитывались, и особенности всех встречающихся западин относили к действию фактора переувлажнения. Однако западины, сформированные водой, и западины, сформированные водородным потоком, имеют разный генезис и поэтому состав и свойства почв в них (при условии одного и того же почвенного типа окружения) совершенно различны. Поэтому и использование таких территорий должно быть разным. Западины, сформированные водой, всегда имеют некий водоупор, препятствующий интенсивному удалению подвижных почвенных компонентов вниз. Поэтому такие почвы несут признаки аккумулятивного процесса, результатом которого, например, в черноземовидных полугидроморфных почвах наблюдается в верхнем горизонте, кроме резкого накопления гумуса, очень темная окраска, наличие в морфологическом профиле ярко выраженных карбонатных новообразований, резкого увеличения прочности агрегатов, подщелачивания, часто засоления и др. В водородных западинах реализуется транзитный процесс переноса вещества.

Необходимо отметить, что для формирования западины потоком водорода требуется время. Часто встречаются места выхода водорода на начальных стадиях этого процесса, когда западина еще не сформировалась, переувлажнения нет. Тем не менее, заметное осветление верхнего горизонта почв уже наблюдается, карбонатные новообразования исчезают, химические свойства начинают меняться, хотя в морфологическом профиле остальные элювиальные признаки визуально не выражены. Такие места обычно не исключаются из пашни. Но на сельскохозяйственных полях с монокультурой посевы гибнут или сильно угнетаются [43]. Поэтому на космических снимках такие структуры достаточно хорошо видны как светлые пятна очень правильной формы, причем светлота их определяется не только осветленностью почвы, но и изреженностью посевов.

Выводы

На основании наших данных и обзора теоретических и практических сведений о водороде из разных смежных разделов науки можно полагать, что при поступлении больших количеств газообразного водорода в почву основным механизмом его влияния является неизбежное появление в теле почвы его активных форм. В результате в почве формируются глубокие восстановительные условия. Свидетелем этого является снижение окислительно-восстановительного потенциала до крайне низких значений, выходящих далеко за пределы общепринятых для почв значений. В таких условиях возможно превращение стабильных компонентов, включая гумусовые вещества, в более подвижные и агрессивные низкомолекулярные фрагменты.

Следует помнить, что при полевых обследованиях и отборе почвенных проб в таких необычных западинах, если в конкретный момент времени поток водорода в полевых условиях не регистрируется, необходимо обращать внимание на следующие особенности:

- приуроченность объекта к геологическим разломным структурам;
- осветленность верхнего гумусового горизонта;

- правильная круглая форма западины либо осветленного пятна, регистрируемого на космических снимках;
- выраженность в морфологическом профиле процессов выноса почвенных компонентов;
- на сельскохозяйственных полях угнетение или полная гибель посевов, площадь угнетения точно совпадает с площадью выхода водорода.

Комплекс этих признаков свидетельствует о воздействии на почвы водородного флюида. При полевом проведении измерений содержания водорода следует учитывать временные циклы дегазации.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы МГУ им. М.В. Ломоносова, № гос. задания 121040800154-8.

Литература

1. Сывороткин В. Л. Глубинная дегазация земли и глобальные катастрофы. М.: Геоинформцентр, 2002. 250 с.
2. Ларин В. Н. Наша Земля. М.: Агар, 2005. 247 с.
3. Летников Ф. А., Дорогокупец П. И. К вопросу о роли суперглубинных флюидных систем земного ядра в эндогенных геологических процессах // Доклады академии наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук». 2001. Т. 378. №. 4. С. 535–537.
4. Перевозчиков Г. В. Поле водорода на месторождении ГАЗЛИ по данным геохимических исследований в нефтегазоносном регионе Средней Азии // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. С. 1–13.
5. Larin N., Zgonnik V., Rodina S., Deville E., Prinzhofer A., Larin V. Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European Craton in Russia // Natural Resources Research. 2014. № 5. pp. 1–15.
6. Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Fujii, N., Notsu, K. Hydrogen release: new indicator of fault activity. Science, 1980. № 210. pp.188–190.
7. Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., et al. Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. J. Geol. 1983. №91. pp. 239–258.
8. Ware, R. H., Roeken, C., Wyss, M. The detection and interpretation of hydrogen in fault gases. Pure Appl. Geophys. 1985 № 122. pp.392–402.
9. Щербаков А. В., Козлова Н. Д. Наличие водорода в подповерхностных флюидах и связь аномальных концентраций с глубинными разломами в СССР. Геотектоника. 1986. № 20. С.120–128.
10. Zgonnik V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review //Earth-Science Reviews. – 2020. – Т. 203. – С. 03140.s://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140.
11. Минько О. И. Планетарная газовая функция почвенного покрова // Почвоведение. 1988. №7. С. 59–75.
12. Минько О. И., Каспаров С. В., Амосова Я. М. Газообразные вещества – продукты метаболизма микробных ценозов переувлажненных почв // Ж. общей биологии. 1987. Т. XIV. 2. С. 182–193.

13. Суханова Н. И., Трофимов С. Я., Полянская Л. М., Ларин Н. В., Ларин В. Н. Изменение гумусного состояния и структуры микробной биомассы в местах водородной эксгаляции // Почвоведение. 2013. №2. С. 152–152.
14. Суханова Н. И., Трофимов С. Я., Степанов А. Л., Кирюшин А.В. Особенности черноземных почв района Хоперского глубинного разлома Земной коры // Почвоведение. 2020. № 2. С. 199–209. DOI: 10.31857/S0032180X20020124.
15. Sukhanova N. I., Zubkova T. A. State of organic matter and particularities of physicochemical properties of soils in the endogenous hydrogen seepage zones // Open Journal of Soil Science. 2018. No. 8. pp. 186–196.
16. Суханова Н. И., Кирюшин А. В. Особенности гумусного состояния черноземных почв, формирующихся в условиях выхода глубинного водорода в различных условиях увлажнения // Почвы и окружающая среда. 2022. Том 5. №3. С. 1-15.
17. Кауричев И. С., Орлов Д. С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М. 1982. 245с.
18. Яницкий И. Н. Состав и свойства вещества в недрах Земли. Центр инструментальных наблюдений за окружающей средой и прогноза геофизических процессов. 2005. 53 с.
19. Товбин Ю. К., Вотяков Е. В. Оценка влияния растворенного водорода на механические свойства палладия // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. №7. С. 1158–1160.
20. Левшунова С. П. О распространении сорбированного водорода в осадочных породах //Геология нефти и газа. №9. 1982. С. 53–55.
21. Левшунова С. П. "Водород и его биогеохимическая роль в образовании углеводородных газов в осадочных породах земной коры". Автореф. Дисс. на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Москва. 1994. 200 с.
22. Кашлев Ю. А. Три режима диффузионной миграции атомов водорода в металлах // Теоретическая и математическая физика. 2005. Т. 145. №2. С. 256–271.
23. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация водорода в металлы. Metallurgy, 1990, 216 с.
24. Заводинский В. Г., Гниденко А. А., Мисюк А., Бак-Мисюк Я. Влияние давления и водорода на образование вакансий и дивакансий в кристаллическом кремнии. // Физика и химия полупроводников. 2004. том 38. вып.11. С. 1281–1284.
25. Гниденко А. А. Исследование влияния давления на поведение гелия и водорода в кристаллическом кремнии. Автореф. Дисс. на соискание кандидата физико-математических наук. Хабаровск, 2005. 98 с.
26. Gufeld I. L., Matveeva M. I., Novoselov O. N. Why we cannot predict strong earthquakes in the Earth's crust // Geodynamics & Tectonophysics. 2011. V. 2. № 4. pp. 378–415.
27. Greening, C., Biswas, A., Carere, C.R., Jackson, C.J., Taylor, M.C., Stott, M.B., et al., 2016. Genomic and metagenomic surveys of hydrogenase distribution indicate H₂ is a widely utilised energy source for microbial growth and survival. ISME J. 10, 761–777.

28. Gregory, S., Barnett, M., Field, L., Milodowski, A. Subsurface microbial hydrogen cycling: natural occurrence and implications for industry // *Microorganisms*. 2019. Т.7. №2. С. 53.
29. Conrad, R., Seiler, W., Decomposition of atmospheric hydrogen by soil microorganisms and soil enzymes // *Soil Biol. Biochem.* 1981. № 13. pp. 43–49.
30. Conrad, R., Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O, and NO). // *Microbiol. Rev.* 1996. № 60, pp. 609–640.
31. Nealson K. H., Inagaki F., Takai K. Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care? // *Trends Microbiol.* 2005. №13, pp. 405–410.
32. Пискарев И. М., Ушканов В. А., Аристова Н. А., Лихачев П. П., Мысливец Т. С. Установление окислительно-восстановительного потенциала воды, насыщенной водородом // *Биофизика*. 2010. Т. 55. Вып. 1. С. 19–24.
33. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л. Наука, 1975. 592с.
34. Войтов Г., Осика Д. Водородное дыхание Земли как отражение особенностей геологического строения и тектонического развития ее мегаструктур. // *Труды Геологического Института Махачкалы*. 1982. С. 7–29.
35. Гумен А., Гусев А. Газогеохимические индикаторы геодинамической активности глубинных разломов на юго-востоке Беларуси. *Літасфера*, 1997. С. 140–149.
36. Гумен А., Гусев А., Рудаков В. Подпочвенный водород – индикатор изменений напряженно-деформированного состояния земной коры сейсмичных районов. Доклады РАН. 1998. Т. 359. С. 390–393.
37. Шестопалов В. М., Бублясь В. Н. О формировании западинно-канальных структур миграции // *Геологический журнал*, 2016, №3 (356). С. 73–88.
38. Шестопалов В. М., Макаренко А. Н. Поверхностные и приповерхностные проявления аномальной дегазации // *Геологический журнал*. 2013. № 3. С. 7–25.
39. Сывороткин В. Л. Озонная методика изучения водородной дегазации Земли. Электронное научное издание Альманах Пространство и Время. Система Планета Земля, 2013, Т. 4. Вып. 1, с. 1-5.
40. Онохин Ф. Горючие газы Хибинского щелочного массива // *Советская Геология*. 1959. №. 5.
41. Зайдельман Ф. Р., Давыдова И. Ю. Причины ухудшения химических и физических свойств черноземов при орошении неминерализованными водами // *Почвоведение*, 1989. №11. С.101-108.
42. Канивец В. И. Взаимодействие водорода, метана и сероводорода с минеральной частью почвы // *Почвоведение*. 1970. № 5. С. 52–59.
43. Sukhanova N. I., Lysak L. V., Kiryshin A. V. Influence of Hydrogen Aluid on Plants Natural Conditions and a Model Experiment // *Moscow University Soil Science Bulletin*. Vol, 74, n.5, pp. 208-213, 2019.

N. I. Sukhanova
A. V. Kiryushin

Studying the effect of endogenous hydrogen on soils: theory and practice

Lomonosov Moscow State University, Moscow
e-mail: vogudin@yandex.ru

Abstract. *Based on our own research and a brief review of scientific information about hydrogen from related branches of science, the article shows that molecular hydrogen, passing through the soil environment, shifts the redox-restoring environment in it to the reducing area. This can lead to an increase in the mobility of soil components and the dominance of their removal from the soil. It is shown that the study of the action of molecular hydrogen flux as a soil formation factor is fraught with difficulties associated with the variability of the activity of its deep sources and high mobility and variability in environment.*

Keywords: *gaseous hydrogen, Earth degassing, hydrogen depressions, red-ox potential*

References

1. Syvorotkin V. L. Glubinnaya degazatsiya zemli i globalnye katastrofy. M.: Geoinformtsentr, 2002. 250 s. (in Russian)
2. Larin V. N. Nasha Zemlya. M.: Agar, 2005. 247 s. (in Russian)
3. Letnikov F. A., Dorogokupets P. I. K voprosu o roli superglubinnykh flyuidnykh sistem zemnogo yadra v endogennykh geologicheskikh protsessakh //Doklady akademii nauk. Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe uchrezhdenie «Rossijskaya akademiya nauk». 2001. T. 378. №. 4. S. 535–537. (in Russian)
4. Perevozchikov G.V. Pole vodoroda na mestorozhdenii GAZLI po dannym geokhimicheskikh issledovaniy v neftegazonosnom regione Srednej Azii // Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika. 2012. T. 7. S. 1–13. (in Russian)
5. Larin N., Zgonnik V., Rodina S., Deville E., Prinzhofer A., Larin V. Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European Craton in Russia // Natural Resources Research. 2014. № 5. pp. 1–15.
6. Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Fujii, N., Notsu, K. Hydrogen release: new indicator of fault activity. Science, 1980. № 210. rr.188–190.
7. Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., et al. Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. J. Geol. 1983. №91. rr. 239–258.
8. Ware R.H., Roecken C., Wyss, M. The detection and interpretation of hydrogen in fault gases. Pure Appl. Geophys. 1985 № 122. rr.392–402.
9. Shcherbakov A.V., Kozlova N.D. Nalichie vodoroda v podpoverkhnostnykh flyuidakh i svyaz anomalnykh kontsentratsij s glubinnymi razlomami v SSSR. Geotektonika. 1986. № 20. C.120–128. (in Russian)
10. Zgonnik V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review //Earth-Science Reviews. – 2020. – T. 203. – S. 03140.s://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140.
11. Minko O.I. Planetarnaya gazovaya funktsiya pochvennogo pokrova // Pochvovedenie. 1988. №7. S. 59–75. (in Russian)
12. Minko O.I., Kasparov S.V., Amosova YA.M. Gazoobraznye veshchestva – produkty metabolizma mikrobnnykh tsenozov pereuvlazhnennykh pochv // ZH. obshchej biologii. 1987. T.XIVII. 2. S. 182–193. (in Russian)
13. Sukhanova, N. I., Trofimov, S. YA., Polyanskaya, L. M., Larin, N. V., Larin, V. N. Izmenenie gumusnogo sostoyaniya i struktury mikrobnnoj biomassy v mestakh vodorodnoj ekskalyatsii // Pochvovedenie. 2013. №2. S. 152–152. (in Russian)

14. Sukhanova N.I., Trofimov S.YA., Stepanov A.L., Kiryushin A.V. Osobennosti chernozemnykh pochv rajona Khoperskogo glubinnogo razloma Zemnoj kory // Pochvovedenie. 2020. № 2. S. 199–209. DOI: 10.31857/S0032180X20020124.
15. Sukhanova N.I., Zubkova T.A. State of organic matter and particularities of physicochemical properties of soils in the endogenous hydrogen seepage zones // Open Journal of Soil Science. 2018. No. 8. pp. 186–196.
16. Sukhanova N.I., Kiryushin A.V. Osobennosti gumusnogo sostoyaniya chernozemnykh pochv, formiruyushchikhsya v usloviyakh vykhoda glubinnogo vodoroda v razlichnykh usloviyakh uvlazhneniya // Pochvy i okruzhayushchaya sreda. 2022. Tom 5. №3. S. 1-15.
17. Kaurichev I.S., Orlov D.S. Okislitelno-vosstanovitelnye protsessy i ikh rol v genezise i plodorodii pochv. M. 1982. s.).
18. Yanitskij I.N.. Sostav i svojstva veshchestva v nedrakh Zemli. Tsentr instrumentalnykh nablyudenij za okruzhayushchej sredoj i prognoza geofizicheskikh protsessov. 2005. 53 s.
19. Tovbin YU.K., Votyakov E.V. Otsenka vliyaniya rastvorennoho vodoroda na mekhanicheskie svojstva palladiya // Fizika tverdogo tela. 2000. T. 42. №7. S. 1158–1160.
20. Levshunova S.P. O rasprostranении sorbirovannogo vodoroda v osadochnykh porodakh //Geologiya nefi i gaza. №9. 1982. C. 53–55.
21. Levshunova S.P. "Vodorod i ego biogeokhimicheskaya rol v obrazovanii uglevodorodnykh gazov v osadochnykh porodakh zemnoj kory". Avtoref. Diss. na soiskanie uchenoj stepeni doktora geologo-mineralogicheskikh nauk. Moskva. 1994. 200 s.
22. Kashlev YU.A. Tri rezhima diffuzionnoj migratsii atomov vodoroda v metallakh // Teoreticheskaya i matematicheskaya fizika. 2005. T. 145. №2. S. 256–271.
23. Komarov F.F. Ionnaya implantatsiya vodoroda v metally. Metallurgiya, 1990, 216 s.
24. Zavodinskij V.G., Gnidenko A.A., Misyuk A., Bak-Misyuk YA. Vliyanie davleniya i vodoroda na obrazovanie vakansij i divakansij v kristallicheskom kremnii. // Fizika i khimiya poluprovodnikov. 2004. tom 38. vyp.11. C. 1281–1284.
25. Gnidenko A.A. Issledovanie vliyaniya davleniya na povedenie geliya i vodoroda v kristallicheskom kremnii. Avtoref. Diss. na soiskanie kandidata fiziko-matematicheskikh nauk. Khabarovsk, 2005. 98 s.
26. Gufeld I.L., Matveeva M.I., Novoselov O.N. Why we cannot predict strong earthquakes in the Earth's crust // Geodynamics & Tectonophysics. 2011. V. 2. № 4. pp. 378–415.
27. Greening, C., Biswas, A., Carere, C.R., Jackson, C.J., Taylor, M.C., Stott, M.B., et al., 2016. Genomic and metagenomic surveys of hydrogenase distribution indicate H₂ is a widely utilised energy source for microbial growth and survival. ISME J. 10, 761–777.
28. Gregory, S., Barnett, M., Field, L., Milodowski, A. Subsurface microbial hydrogen cycling: natural occurrence and implications for industry // Microorganisms. 2019. T.7. №2. S. 53.
29. Conrad, R., Seiler, W., Decomposition of atmospheric hydrogen by soil microorganisms and soil enzymes // Soil Biol. Biochem. 1981. № 13. pp. 43–49.
30. Conrad, R., Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O, and NO). // Microbiol. Rev. 1996. № 60, pp. 609–640.

31. Nealson, K.H., Inagaki, F., Takai, K. Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care? // Trends Microbiol. 2005. №13, pp. 405–410.
32. Piskarev I.M., Ushkanov V.A., Aristova N.A., Likhachev P.P., Myslivets T.S. Ustanovlenie okislitelno-vosstanovitelnogo potentsiala vody, nasyshchennoj vodorodom // Biofizika. 2010. T. 55. Vyp. 1. S. 19–24.
33. Frenkel YA.I. Kineticheskaya teoriya zhidkостей. L. Nauka, 1975. 592s.
34. Vojtov G., Osika D. Vodorodnoe dykhanie Zemli kak otrazhenie osobennostej geologicheskogo stroeniya i tektonicheskogo razvitiya ee megastruktur. // Trudy Geologicheskogo Instituta Makhachkaly. 1982. C. 7–29.
35. Gumen A., Gusev A. Gazogeokhimicheskie indikatory geodinamicheskoy aktivnosti glubinykh razlomov na yugo-vostoke Belarusi. Litasfera, 1997. C. 140–149.
36. Gumen A., Gusev A., Rudakov V. Podpochvennyj vodorod – indikator izmenenij napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya zemnoj kory sejsmichnykh rajonov. Doklady RAN. 1998. T. 359. C. 390–393.
37. Shestopalov V.M., Bublyas V.N. O formirovanii zapadino-kanalnykh struktur migratsii // Geologicheskij zhurnal, 2016, №3 (356). C. 73–88.
38. Shestopalov V.M., Makarenko A.N. Poverkhnostnye i pripoverkhnostnye proyavleniya anomalnoj degazatsii // Geologicheskij zhurnal. 2013. № 3. S. 7–25.
39. Syvorotkin V.L. Ozonnaya metodika izucheniya vodorodnoj degazatsii Zemli. Elektronnoe nauchnoe izdanie Almanakh Prostranstvo i Vremya. Sistema Planeta Zemlya, 2013, T. 4. Vyp. 1, s. 1-5.
40. Onokhin F. Goryuchie gazy Khibinskogo shchelochnogo massiva // Sovetskaya Geologiya. 1959. №. 5.
41. Zajdelman F.R., Davydova I.YU. Prichiny ukhudsheniya khimicheskikh i fizicheskikh svojstv chernozemov pri oroshenii nemineralizovannymi vodami // Pochvovedenie, 1989. №11. C.101-108.
42. V.N. Kanivets V.I. Vzaimodejstvie vodoroda, metana i serovodoroda s mineralnoj chastyu pochvy // Pochvovedenie. 1970. № 5. S. 52–59.
43. Sukhanova N.I., Lysak L.V., Kiryshin A.V. Influence of Hydrogen Fluid on Plants Natural Conditions and a Model Experiment //Moscow University Soil Science Bulletin. Vol, 74, n.5, pp. 208-213, 2019.

Поступила в редакцию XX.XX.XXXX г.