

УДК 631.417

<https://doi.org/10.31251/pos.v8i1.299>

Оценка протолитических свойств органических полиэлектролитов почв методом рК-спектроскопии

© 2025 Е. Д. Лодыгин , Е. В. Шамрикова 

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Коммунистическая, 28, г. Сыктывкар, 167982, Россия. E-mail: lodigin@ib.komisc.ru

Цель исследования. Проверить возможность использования метода рК-спектроскопии для оценки кислотно-основных свойств гуминовых веществ и водорастворимых фракций почв.

Место и время проведения. Исследованные препараты фульвокислот выделены из органогенных горизонтов торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной (Eutric Albic Stagnic Histic Retisol (Loamic)), целинной и пахотной подзолистых почв (Eutric Albic Retisols (Loamic)). Почвы расположены на территории средней тайги (Максимовский стационар Института биологии ФИЦ КНЦ УрО РАН, расположенный в 8 км к западу от г. Сыктывкар и поле Сыктывкарского совхоза в 5 км к юго-западу от г. Сыктывкар). Период отбора почв – с 1 по 30 августа 2014 года. Для изучения протолитических свойств жидкой фазы почвы отобраны образцы органогенных горизонтов трех почв: дерново-подзолистая неоглеенная (Eutric Albic Retisol (Loamic)), дерново-подзолистая глееватая (Distric Gleyic Retisol (Loamic)) и дерново-подзолистая глеевая (Eutric Albic Retisol). Почвы расположены на расстоянии 1 км к северо-западу от села Крутотыла Прилузского района (Республика Коми, Россия). Период отбора почв – с 1 по 10 июля 2018 года.

Методы. Потенциометрическое титрование растворов органических полиэлектролитов почв проводили при температуре 25 ± 1 °С. ЭДС титрованных растворов измеряли на иономере рН-150 с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-15-11. Аликвоты водных растворов фульвокислот и почвенных вытяжек титровали растворами HCl или NaOH. Титрование проводили в диапазонах рН от начальной точки титрования до 3,0 при титровании раствором кислоты и до 10,0 при титровании раствором основания. Титрование растворов органических соединений проводили в 3–5-кратной повторности. Для расчета рК-спектров систем по кривым потенциометрического титрования использовали компьютерную программу «PKSVD».

Основные результаты. Результаты апробации метода рК-спектроскопии показали, что данный метод является более наглядным и информативным, чем традиционный метод непрерывного потенциометрического титрования. Программа «PKSVD» позволяет рассчитывать рК-спектры с достаточно высокой точностью для сложных природных полиэлектролитов, таких как фульвокислоты и водорастворимые органические вещества почв. Использование программы «SPLINE» для сглаживания экспериментальной зависимости позволяет улучшить результаты построения рК-спектра. Использование метода рК-спектроскопии позволило определить значения констант кислотности групп сложных природных систем, рассчитать число кислотных групп, получить новые результаты как фундаментального, так и прикладного характера. В исследованных органических полиэлектролитах почв выявлено наличие от трех до пяти ионогенных групп со значениями рК от 3,2 до 9,6.

Заключение. Метод рК-спектроскопии, использующий линейный регрессионный анализ с ограничениями на неотрицательность решений, открывает широкие возможности для потенциометрического анализа сложных протолитических систем, в том числе различных объектов окружающей среды. Этот метод значительно расширяет представления о физико-химических свойствах гумусовых веществ и почвенного органического вещества.

Ключевые слова: кислотно-основные свойства; титрование; рК-спектр; почва; фульвокислоты; водорастворимые органические вещества.

Цитирование: Лодыгин Е.Д., Шамрикова Е.В. Оценка протолитических свойств органических полиэлектролитов почв методом рК-спектроскопии // Почвы и окружающая среда. 2025. Том 8. № 1. e299. DOI: [10.31251/pos.v8i1.299](https://doi.org/10.31251/pos.v8i1.299)

ВВЕДЕНИЕ

Кислотно-основная буферность почв в значительной степени является продуктом формирования почв и представляет собой фундаментальное свойство, контролирующее подвижность химических элементов, включая многие питательные вещества и поллютанты в почвах и ландшафтах. Реакция среды оказывает существенное влияние на протекающие в почвах окислительно-восстановительные процессы, реакции комплексообразования, осаждения, растворения и др. (Ванчикова и др., 2021; Bondareva, Kudryasheva, 2021).

Изучение протолитических равновесий в сложных природных системах, таких как почвы (Wang et al., 2018; Matveeva et al., 2024), их гранулометрические фракции (Алексеева и др., 2003), гуминовые вещества (Данченко и др., 1998; Шамрикова, 2013; Garcia-Gil et al., 2004) и сложные смеси органических соединений (Shamsipur et al., 2002), как правило, проводится потенциометрическим методом. Потенциометрическое титрование широко используется в аналитической химии для определения концентрации веществ в растворах. Потенциометрическое титрование почвенных образцов проводят двумя способами, которые условно называют непрерывным (НПТ) и равновесным потенциометрическим титрованием (РПТ). Единых методов определения кислотно-основной буферности для обоих вариантов не существует, но при использовании НПТ значения pH измеряются через несколько минут после добавления титранта, а при РПТ – через более длительный период времени, измеряемый часами и днями.

Метод НПТ позволяет регистрировать только быстро протекающие буферные реакции. К ним относятся гомогенные реакции в растворах, большинство реакций катионного обмена, а также протонирование-депротонирование pH-зависимых сорбционных центров на поверхности гумусовых веществ или почвенных минералов (Русакова и др., 2012). Для многих буферных систем, присутствующих в почве, равновесие в системе почва-раствор не успевает установиться в процессе НПТ. В то же время преимуществом этого метода является возможность добавлять титрант небольшими порциями и, соответственно, достаточно подробно изучать буферные реакции (Lodygin, Shamrikova, 2021).

При использовании РПТ более полно регистрируются реакции катионного обмена и реакции медленного растворения некоторых труднорастворимых компонентов, таких как гуминовые кислоты или силикаты (Максимова и др., 2010). Ограничения метода заключаются в том, что невозможно получить информацию о буферных реакциях с такой степенью детализации, как в случае НПТ, поскольку титрант добавляется в систему большими порциями. Кроме того, при более длительном взаимодействии с титрантом в системе почва-раствор могут происходить вторичные реакции, которые усложняют интерпретацию результатов титрования. Для некоторых наиболее труднорастворимых компонентов равновесие не успевает установиться даже при проведении РПТ (Соколова, 2020; Lodygin, Shamrikova, 2021).

Основная проблема, возникающая при интерпретации результатов обоих методов, заключается в том, что почва представляет собой полидисперсную и многокомпонентную систему. Важнейшим компонентом почвы является органическое вещество, представляющее собой сложную комбинацию растительных и животных остатков, находящихся на различных стадиях разложения, и специфических почвенных органических веществ, называемых гумусом. Гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК) содержат различные функциональные группы как кислотного, так и основного характера. При этом ФК имеют относительно низкую молекулярную массу, интенсивно взаимодействуют с почвенными минералами и легко мигрируют по почвенному профилю, участвуя в процессах выщелачивания и подзолообразования. Кроме того, органическое вещество почвы содержит широкий спектр низкомолекулярных соединений: органические кислоты, углеводы, аминокислоты, фенолы, спирты и т.д. (Шамрикова и др., 2019; Lodygin, Shamrikova, 2021). Поэтому кривая титрования сложных смесей органических полиэлектролитов часто представляет собой пологую линию без заметных точек перегиба и платообразных участков. Надежная идентификация буферных реакций, происходящих в процессе НПТ и РПТ, требует проведения специальных модельных экспериментов, в которых в процессе титрования наблюдаются изменения различных почвенно-химических характеристик. Однако выявить кислотно-основные группы, определяющие химические свойства субстрата, таким способом практически невозможно (Ryazanov, Dudkin, 2009). В настоящее время математические методы становятся важным инструментом для понимания объектов окружающей среды (Zhang et al., 2013). Для обработки кривых потенциометрического титрования предложено множество вычислительных методов. Однако все они характеризуются либо низкой стабильностью растворов и, как правило, применимы только к простейшим (двухкомпонентным) системам, либо требуют предварительной информации о значениях констант диссоциации компонентов (Lodygin, Shamrikova, 2021).

В последнее время для потенциометрического анализа сложных протолитических систем предлагается использовать методы обработки данных, позволяющие по значениям pK ($-\lg K_a$) кислотной диссоциации из кривой кислотно-основного титрования вычислить функцию распределения концентраций ионогенных групп титруемого объекта. Эта функция распределения называется pK -спектром, а сам подход – pK -спектроскопией. В этом случае решения находят не в виде

дискретных констант диссоциации, а в виде функции распределения концентраций ионогенных групп по непрерывному спектру констант диссоциации (Данченко и др., 1998). Такое распределение, в отличие от классического метода потенциметрического анализа, позволяет исследовать сложные смеси кислот и оснований с достаточно близкими значениями констант диссоциации и, одновременно, определять как концентрации компонентов, так и их рК-значения.

Метод, основанный на таком распределении (метод рК-спектроскопии), является перспективным при изучении сложных кислотно-основных систем. Он был успешно применен для изучения протолитических свойств суспензий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ситников и др., 2014) – систем, для которых нет надежных данных о функциональном составе, а классические методы анализа трудно применимы и не всегда дают адекватную информацию об их структуре. Концентрации ионогенных групп в изученных субстратах $c(\text{pK}_i)$ могут быть найдены путем решения системы уравнений, описывающих протолитическое равновесие при различных значениях рН (в процессе титрования). Однако следует иметь в виду, что такая задача относится к классу некорректных (в математическом смысле) задач, решение которых чрезвычайно чувствительно к малым ошибкам в исходных экспериментальных данных, то есть к ошибкам в функции титрования (Ryazanov, Dudkin, 2009). Устойчивость решения к экспериментальным ошибкам возрастает, если используется априорная информация о полученных результатах; в частности, очевидно, что значения $c(\text{pK}_i)$ должны быть положительными. При решении этой системы уравнений используется алгоритм «NNLS» (Boutsidis, Drineas, 2009), в котором эта система уравнений решается методом наименьших квадратов с ограничением на неотрицательность решений (Lodygin, Shamrikova, 2021). В данной работе мы использовали аналогичную программу «PKSVD», написанную на языке Turbo Pascal 7.0.

Цель работы – проверить возможность использования метода рК-спектроскопии для оценки кислотно-основных свойств фульвокислот и водорастворимых фракций почв.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Препараты ФК выделяли из органогенных горизонтов торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной (Eutric Albic Stagnic Histic Retisol (Loamic)), целинной и пахотной подзолистых почв (Eutric Albic Retisols (Loamic)) по методике Международного общества по изучению гумусовых веществ (Swift, 1996). Участки целинных почв заложены на катене: подзолистая и торфянисто-подзолистая поверхностно-оглеенная почвы. Высокое положение катены в рельефе позволяет оценить влияние степени увлажнения на кислотно-основные свойства гумусовых веществ. Разрез подзолистой почвы расположен в 8 км к западу от г. Сыктывкара (Республика Коми, Россия) на вершине водораздельного холма высотой 1,5 м ($61^\circ39'44,6''$ с.ш., $50^\circ41'10,4''$ в.д.; 160 м над уровнем моря). Растительность представляет собой чернично-зеленомошный березово-еловый лес с большим количеством поваленных деревьев. Разрез торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной почвы расположен на расстоянии 74 м от предыдущего ($61^\circ39'42,4''$ с.ш., $50^\circ41'8,4''$ в.д.; 155 м над уровнем моря). Растительность представляет собой мохово-сфагновый березово-еловый лес. Разрез пахотной подзолистой почвы расположен на полях Сыктывкарского совхоза, который находится в 5 км к юго-западу от Сыктывкара, на водоразделе рек Сысола и Важель-ю ($61^\circ38'46,1''$ с.ш., $50^\circ44'20,7''$ в.д.; 145 м над уровнем моря). Рельеф равнинный с небольшими холмами. Период освоения составляет около 40 лет. Участок осушается крытой дренажной системой. Засеян горохо-овсяной смесью (Lodygin, Shamrikova, 2021).

Образец почвы был высушен до воздушно-сухого состояния и обработан смесью растворов NaOH и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, молярная концентрация обоих компонентов в растворах составляла $0,1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Для коагуляции коллоидных частиц к щелочному раствору добавляли раствор Na_2SO_4 ($\omega = 20\%$) и центрифугировали в течение 2 ч. при скорости вращения 5000 об/мин. Далее ГК осаждали раствором серной кислоты до рН=1,0. ФК очищали на активированном угле АГ-3 (ОАО «Сорбент», Пермь, Россия) и обессоливали, пропуская через катионит КУ-2 (Уральская химическая компания, Челябинск, Россия) в H^+ -форме. Массовые концентрации ФК в элюатах определяли гравиметрически при выпаривании аликвоты раствора (Рязанов и др., 2006).

Для изучения протолитических свойств жидкой фазы почвы были отобраны образцы органогенных горизонтов трех почв: дерново-подзолистая неоглеенная (Eutric Albic Retisol (Loamic)), дерново-подзолистая глееватая (Distric Gleyic Retisol (Loamic) и дерново-подзолистая глеевая (Eutric Albic Retisol). Разрезы расположены на расстоянии 1 км к северо-западу от села Крутотыла Прилузского района (Республика Коми, Россия). Первая почва сформирована на вершине холма высотой 1,5 м ($59^\circ38'25,3''$ с.ш., $49^\circ22'40,8''$ в.д.; 170 м над уровнем моря). Растительность представляет

собой осиново-березово-еловый лес с черникой, брусникой и зелеными мхами (Lodygin, Shamrikova, 2021). Дерново-подзолистая глееватая почва расположена на расстоянии 50 м от предыдущего разреза (59°36'23.4" с.ш., 49°22'37,1" в.д.; 164 м над уровнем моря). Состав древостоя остался прежним. В почвенном покрове преобладают черника и зеленые мхи. Дерново-подзолистая глееватая почва развита в микролощине между небольшими плоскими возвышенностями в 60 м от второго участка (59°38'41.6" с.ш., 49°22'52.4" в.д.; 152 м над уровнем моря). Растительность представляет собой березово-елово-сфагново-политриховый лес.

Водные экстракты из воздушно-сухих образцов почвы, просеянных через сито с $d=0,1$ мм, готовили следующим образом: три образца почвы массой 2,0 г заливали 50,0 см³ дистиллированной воды. Суспензии встряхивали в ротаторе в течение 15 мин., оставляли на ночь, встряхивали еще 15 минут и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Для выяснения природы водорастворимых компонентов, не попавших в водный экстракт после однократной обработки элюантом, фильтр с субстратом промывали дистиллированной водой до достижения объема «промывных вод» 20,0 см³.

Потенциометрическое титрование растворов проводили при температуре $25\pm 1^\circ\text{C}$. ЭДС титрованных растворов измеряли на иономере рН-150 с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-15-11 (Завод измерительной аппаратуры, Гомель, Беларусь). В качестве титранта растворов ФК использовали раствор NaOH с концентрацией $c = 0,0088\pm 0,0011$ ммоль·дм⁻³. Аликвоты водных вытяжек из почвенных образцов и промывных вод титровали растворами HCl или NaOH с молярной концентрацией $0,0200\pm 0,0026$ ммоль·дм⁻³, приготовленными из фиксаналов (Merck, Германия). Все растворы готовили на бидистилляте. Значения рН регистрировали через 2 мин. после добавления очередной порции титранта. Титрование проводили в диапазонах рН от начальной точки титрования до 3,0 при титровании раствором кислоты и до 10,0 при титровании раствором основания. Титрование растворов органических соединений проводили в 3–5-кратной повторности. Рассчитывали средние значения и границы доверительных интервалов, значимость различий оценивали при $P = 0,95$.

Компьютерная программа «PKSVD» для расчета рК-спектров систем по кривым потенциометрического титрования, использованная в данной работе, была разработана доктором химических наук М.А. Рязановым (Рязанов и др., 2001). Построение рК-спектров включало семь этапов. На первом этапе рассчитывалась кривая титрования (функция), зависимость отношения номера кислотной группы и массы образца (n/m) от рН системы. При работе с природными полиэлектролитами можно использовать различные подходы. В одном случае, когда субстрат имеет слабокислую или слабощелочную реакцию, можно проводить титрование как раствором кислоты, так и раствором щелочи. В результате каждая экспериментальная зависимость $n/m = f(\text{pH})$ включает два фрагмента $n(\text{OH}^-) / m = f(\text{pH})$ и $n(\text{H}^+) / m = f(\text{pH})$ (рис. 1 а). Второй вариант приемлем при изучении субстратов с сильнокислой реакцией. В этом случае титрование проводят только раствором щелочи (Lodygin, Shamrikova, 2021).

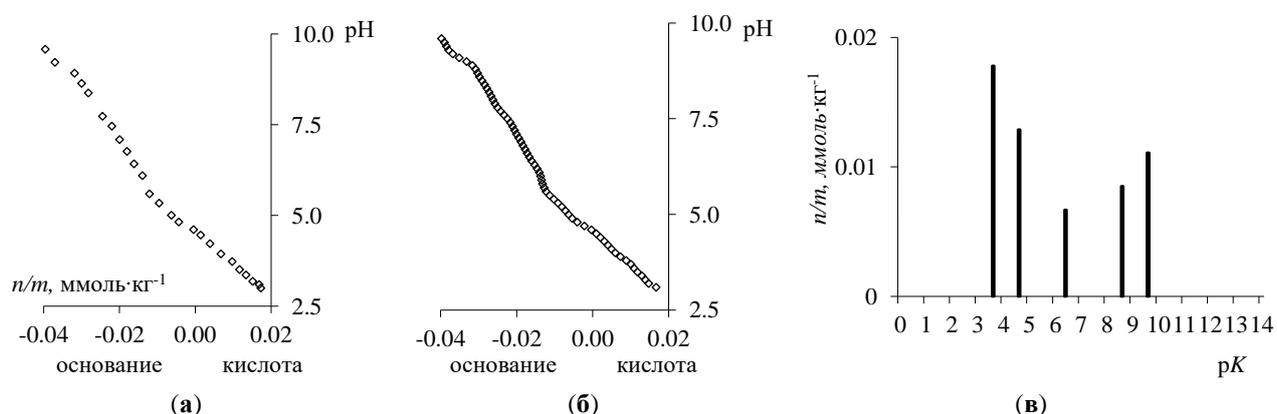


Рисунок 1. Пример экспериментальной (а) и сглаженной (б) кривых титрования, а также и рК-спектра (в). Отрицательные значения n/m связаны с введением « \leftrightarrow » в расчетную формулу.

Для уменьшения влияния погрешностей на результаты расчетов (в связи с чувствительностью данного метода расчета рК-спектра к ошибкам) использовали программу «SPLINE», позволяющую сгладить экспериментальную зависимость $\alpha = f(\text{pH})$ и, используя интерполяцию, уменьшить значение ΔpK до 0,1 (Рязанов и др., 2001). В этой процедуре три реплицированные кривые титрования,

полученные в повторяющихся условиях, преобразуются (сглаживаются) и вычисляются их координаты на заданном интервале ΔpK (Tikhonov, Arsenin, 2012). В результате из трех исходных экспериментальных кривых титрования были получены три сглаженные кривые титрования, что позволило рассчитать стандартное отклонение объема титранта в каждой точке pK кривых титрования (s_k^2), найти сглаженную усредненную кривую титрования (рис. 1 б) и определить ее стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_k^K s_k^2}{K}}, \quad (1)$$

где K – количество точек на сглаженной усредненной кривой титрования.

Заключительным этапом было использование компьютерной программы «PKSVD» для построения pK -спектров. Расчет значений pK для pK -спектров проводился по формуле нахождения средневзвешенного значения:

$$\overline{pK} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{pK_i} \cdot pK_i}{\sum_{i=1}^N x_{pK_i}}, \quad (2)$$

где $x_{pK_i} = \frac{c_{pK_i}}{\sum_{i=1}^M c_{pK_i}}$ – близлежащие ненулевые значения мольных долей для данного pK , интерпретируемые нами как единый пик; pK_i – соответствующие значения pK ; $M = (pK_{\max} - pK_{\min}) / \Delta pK$ – число сегментов с шириной ΔpK (интервал базиса pK) в данном интервале pK ; N – число близлежащих ненулевых значений q_i .

Диапазон pK был ограничен от 0 до 14, а интервал изменения pK был принят равным 0,1–0,25. При меньшем интервале пики могут расщепляться (Ryazanov, Dudkin, 2009; Lodygin, Shamrikova, 2021). Спектры pK были представлены в виде распределения числа кислотных групп на единицу массы (n_i/m), имеющих одинаковые значения pK (рис. 1 б), а также мольных долей (x_i , %) кислотных групп в соответствии со значениями pK :

$$x_i = \frac{n_i/m}{n/m} \cdot 100, \text{ где } n/m = \sum_{i=1}^l n_i/m \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ФК – природные полиэлектролиты сложного переменного состава. Они характеризуются широким разнообразием функциональных групп различной кислотности, от сильнокислых ($pK < 3$) до очень слабокислых ($pK > 10$). С точки зрения химической природы большую долю кислотных групп составляют карбоксильные и фенольные (Чуков и др., 2018). В природных объектах (почвы, почвенные растворы, поверхностные воды) количество групп и их константы кислотности определяют интенсивность реакций обмена, присоединения, нейтрализации, адсорбции органических соединений, а также возможность образования комплексных соединений с ионами металлов. В связи с этим изучение протолитических свойств позволяет оценить вклад гумусовых веществ в формирование ионопроводящих почвенных структур, миграцию элементов в земной коре и т.д. (Славинская, 2004).

По данным потенциометрического титрования растворов ФК были рассчитаны pK -спектры (рис. 2). В них отчетливо видно от трех до четырех полос с максимумом в области pK от $2,9 \pm 0,3$ до $10,5 \pm 0,3$, что свидетельствует о наличии в исследуемых ФК различных групп, различающихся по значениям pK и определяющих кислотно-основные свойства ФК.

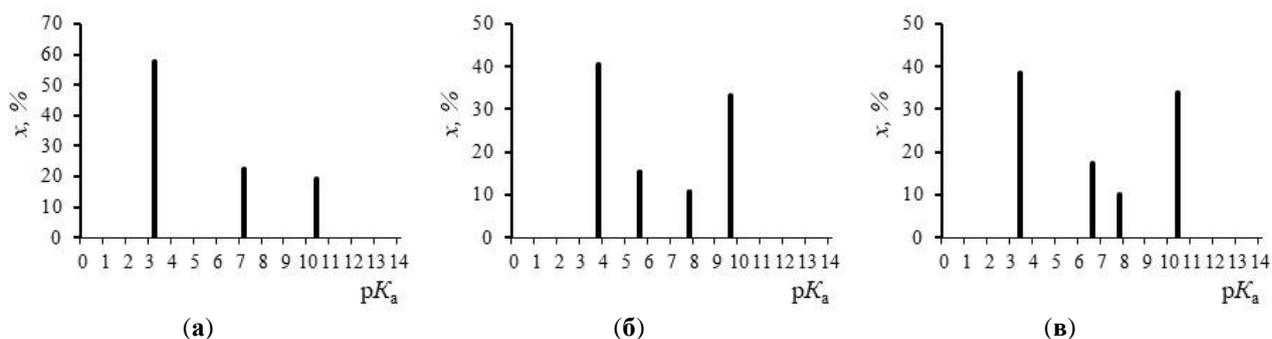


Рисунок 2. pK -спектры ФК, выделенных из органогенных горизонтов (Oe) торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной (а), целинной (б) и пахотной (в) подзолистых почв.

Для изучения протолитических свойств жидкой фазы почв были использованы образцы органогенных горизонтов трех дерново-подзолистых почв. Как видно из рисунка 3, сглаженные кривые титрования водных вытяжек и промывных вод существенно различаются.

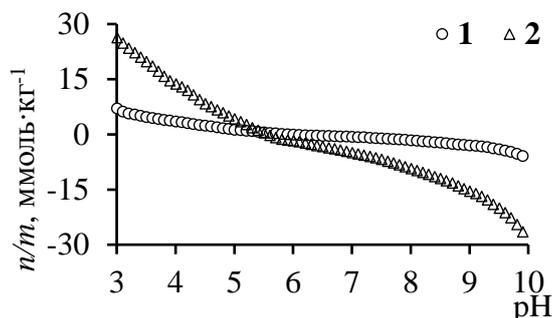


Рисунок 3. Сглаженные усредненные кривые титрования водной вытяжки (1) и промывных вод (2) дерново-подзолистой глееватой почвы.

В рК-спектрах выделяются пять полос с одинаковыми диапазонами значений рК: 3,5–3,8, 4,6–4,9, 6,4–7,1, 8,6–8,9 и 9,6–9,8 (рис. 4). Карбоксильные группы ($-\text{COOH}$), имеющие рК 3,5–3,8, входят в состав низкомолекулярных кислот, например, муравьиной, яблочной, гликолевой, молочной и др. ФК содержат карбоксильные группы, которые характеризуются значениями рК от 2,9 до 7,8 (табл. 2) и, в зависимости от положения в молекуле, могут обладать как более сильными, так и более слабыми кислотными свойствами (Рязанов и др., 2001). Это также наблюдается у гидроксалат- и дигидроцитрат-анионов, масляной, фумаровой и других кислот. Карбоновые и малеиновые кислоты могут образовывать третью полосу в рК-спектре. Аминогруппы аминокислот, а также $-\text{OH}$ -группы фенолов и фенольных кислот имеют рК более 8,0.

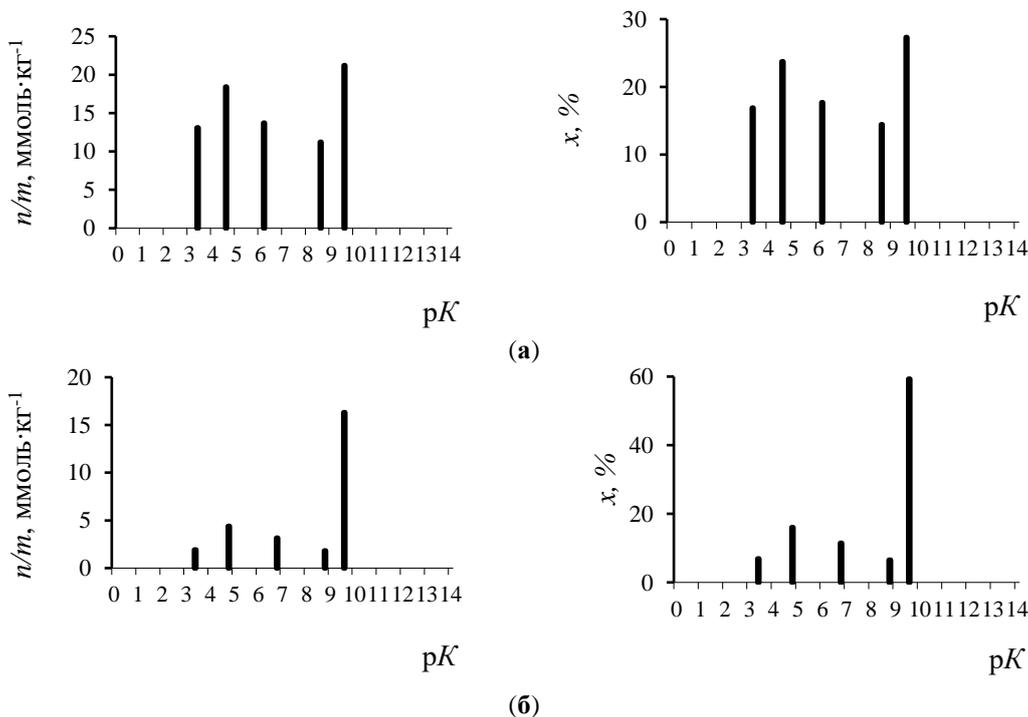


Рисунок 4. рК-спектры водных вытяжек (а) и промывных вод (б) органогенного горизонта дерново-подзолистой глееватой почвы: n/m – количество кислотных групп, x – мольная доля.

Соединения алюминия, представленные металлоорганическими комплексными соединениями, также могут участвовать в протолитических равновесиях в широком диапазоне рН. При низких значениях рН основность комплексных ионов снижается и при титровании водных вытяжек кислотным соединением происходит ступенчатое протонирование комплексного иона с образованием Al^{3+} . При увеличении значений рН более 5 основность металлоорганических комплексов возрастает вплоть до образования и выпадения в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. При $\text{pH} > 7,5$ осадок растворяется и образуются

отрицательно заряженные аквагидрокомплексы алюминия. Аналогично может происходить разрушение Fe- и Mn-органических комплексных соединений, если таковые присутствуют в почве (Шамрикова, 2013). Максимальное общее количество кислотных групп органических соединений, перешедших в водный экстракт, содержится в дерново-подзолистой неоглеенной, а минимальное – в дерново-подзолистой глеевой, наиболее увлажненной почве (табл. 1).

Таблица 1

Содержание кислотных групп в соединениях, экстрагированных дистиллированной водой

Почва	Общее число групп, <i>n/m</i> , ммоль·кг ⁻¹			Мольная доля групп, перешедших в водную вытяжку, <i>x</i> , %
	Водные вытяжки	Промывные воды	Сумма	
Дерново-подзолистая неоглеенная	78	28	105	74
Дерново-подзолистая глееватая	110	45	155	71
Дерново-подзолистая глеевая	51	15	65	78
Характеристика погрешности, ± Δ <i>n/m</i> , ммоль·кг ⁻¹	±6	±4	±5	–

ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рК-спектров (рис. 2) позволяет сделать вывод о сходном наборе карбоксильных и фенольных групп в структуре ФК, находящихся в одной почве. Основные характеристики рК-спектров ФК приведены в таблице 2. Наличие такого широкого спектра групп различной кислотности в препаратах ФК свидетельствует о присутствии в их структуре карбоксильных и фенольных функциональных групп, занимающих различные позиции в углеродном скелете ФК.

Самые низкие значения рК = 2,9 имеют наиболее кислые карбоксильные группы, которые находятся в орто-положении с гидроксильными или другими карбоксильными группами в бензольном кольце. Чуть менее кислотными (рК = 3,2–3,8) являются карбоксильные группы, находящиеся в мета- или пара-положении с вышеуказанными группами в бензольном кольце или в β-положении в алифатической цепи. Карбоксильные группы жирных кислот имеют значения рК = 4,9–7,8, как и карбоксильные группы, имеющие в непосредственной близости нуклеофильную группу, но диссоциирующие на второй или третьей ступени. Максимальные значения рК = 9,4–10,5 имеют гидроксильные группы фенольных фрагментов ФК. Наличие карбоксильных и фенольных групп в этих позициях углеродного скелета ФК подтверждено многими исследователями (Чуков и др., 2018; Enev et al., 2021).

Таблица 2

Характеристики рК-спектров фульвокислот

Горизонт	Параметр	Номер группы					
		1	2	3	4	5	6
Торфянисто-подзолистая поверхностно-оглеенная							
Oe	рК	3,2±0,3	-	-	7,1±0,4	-	10,4±0,3
	<i>x</i> , % *	57,95	-	-	22,71	-	19,34
Eh	рК	3,4±0,4	-	-	7,1±0,3	9,5±0,7	10,5±0,3
	<i>x</i> , %	57,80	-	-	24,63	0,0550	12,07
B	рК	4,0±0,3	-	-	7,3±0,4	-	10,4±0,3
	<i>x</i> , %	30,05	-	-	26,53	-	43,42
Целинная подзолистая							
Oe	рК	3,8±0,3	5,6±0,4	-	7,8±0,7	9,5±0,5	-
	<i>x</i> , %	40,65	15,30	-	0,1088	33,17	-
Eh	рК	2,9±0,3	4,9±0,4	6,2±0,3	-	9,7±0,3	-
	<i>x</i> , %	54,65	10,08	15,23	-	20,04	-
B	рК	-	5,0±0,2	6,8±0,7	-	9,4±0,8	10,5±0,3
	<i>x</i> , %	-	30,67	16,44	-	3,64	49,25
Пашотная подзолистая							
Oe	рК	3,4±0,3	-	6,7±0,4	7,8±0,3	-	10,4±0,4
	<i>x</i> , %	38,60	-	17,32	10,24	-	33,84

Примечание.

* *x* – мольная доля групп с заданным рК.

Как видно из таблицы 2, доля карбоксильных групп (имеющих $pK \leq 8$) увеличивается в горизонтах Eh в обеих целинных почвах и далее уменьшается в горизонтах В. Полученные данные свидетельствуют о том, что ФК из подзолистого горизонта наиболее обогащены карбоксильными группами и, следовательно, лучше растворяются в воде и участвуют в реакциях комплексообразования с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и др. Относительное уменьшение количества кислых групп и рост фенольных фрагментов при переходе от органогенных горизонтов к минеральному (В) можно объяснить микробиологической деструкцией молекул ФК и отщеплением карбоксильных групп. Лучшая аэрация горизонта Е подзолистой почвы по сравнению с полугидроморфной торфянисто-подзолистой поверхностно-оглеенной вызывает увеличение количества кислородсодержащих групп (гидроксильных и карбоксильных) в составе ФК, а также их кислотности (уменьшаются значения pK); это, в свою очередь, приводит к интенсификации процесса выщелачивания минералов, что и составляет суть процесса подзолообразования (Максимова и др., 2010).

Фенольные фрагменты более устойчивы к разложению и, поэтому, накапливаются в структуре ФК. Скучные данные по изучению кислотно-основных характеристик гумусовых веществ методом pK -спектроскопии указывают на наличие в структуре ФК трех-четырёх ионогенных групп с различными значениями pK (Данченко и др., 1998).

В результате проведенных исследований установлено, что окультуривание и сельскохозяйственное использование почв практически не изменяет общее количество кислотных групп в структуре ФК по сравнению с целинными аналогами (табл. 3). Однако существенно изменяется их качественный состав, а именно в ФК из горизонта Oe снижается доля сильнокислотных групп с 55 до 39 % и появляются пики со значениями $pK 6,7 \pm 0,4$ и $7,8 \pm 0,3$, соответствующие среднекислотным карбоксильным группам. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что ФК из горизонта Oe обладают более слабыми кислотными свойствами и менее агрессивны по сравнению с ФК органогенных горизонтов целинных почв.

Поскольку метод pK -спектроскопии позволяет определить относительное содержание карбоксильных и фенольных групп в структуре ФК, было проведено сравнение полученных результатов с содержанием этих групп, полученным ранее методом ^{13}C -ЯМР-спектроскопии (Lodygin et al., 2017). Из таблицы 3 видно, что расхождение между результатами анализа содержания карбоксильных групп в составе ФК, полученными разными методами, незначимо. Рассчитанный коэффициент корреляции между содержанием $-COOH$ -групп, полученным методом ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и методом pK -спектроскопии, составляет 0,992 ($P = 0,95$; $n = 5$).

Таблица 3

Относительное содержание кислотно-основных групп в составе фульвокислот

Горизонт	Доля $-COOH$ групп, %		Расхождение		Значимость расхождения
	Результат, полученный ^{13}C -ЯМР спектроскопией	Результат, полученный pK -спектроскопией	Фактическое, $ X_1 - X_2 $	Допустимое, $t_{0,95} \sqrt{d_1^2 + d_2^2}$	
Торфянисто-подзолистая поверхностно-оглеенная					
Oe	0,72±0,11	0,67±0,05	0,05	0,52	незначимо
Eh	0,86±0,13	0,80±0,06	0,06	0,62	незначимо
Целинная подзолистая					
Oe	0,86±0,13	0,81±0,07	0,05	0,63	незначимо
Eh	0,89±0,13	0,82±0,07	0,07	0,63	незначимо
Пахотная подзолистая					
Oe	0,73±0,11	0,66±0,05	0,07	0,52	незначимо

При однократной обработке почвы дистиллированной водой в раствор перешло только 70–80% групп водорастворимых органических соединений от их общего количества. Следует отметить, что при такой обработке почвы соединения, содержащие группы с $pK 9,6–9,8$, извлекаются только на 60% из образцов дерново-подзолистой неоглеенной и дерново-подзолистой глееватой и на 70% из дерново-подзолистой глеевой. В большей степени (85–90%) переходят в раствор соединения, чьи ионогенные группы образуют четвертую полосу ($pK 8,6–8,9$). Общие закономерности перехода соединений первых трех групп из разных типов почв в водный раствор не установлены.

Однократной обработки почвы дистиллированной водой недостаточно для извлечения водорастворимых органических соединений, так как состав смеси соединений, перешедших в раствор

и оставшихся во влажном остатке, различен. Соединения, содержащие группы с рК 9,6–9,8, наиболее прочно удерживаются почвой при однократной обработке дистиллированной водой (Шамрикова, 2013). Определение состава и свойств водорастворимых соединений на основе результатов исследования однократных водных вытяжек может привести к необоснованным выводам (табл. 4).

Таблица 4

Мольные доли (x) кислотных групп в промывных водах от их общего количества, содержащегося в водных вытяжках и промывных водах, в соответствии с диапазонами рК

Номер полосы в рК-спектре	Диапазон значений рК	Дерново-подзолистая неоглеенная	Дерново-подзолистая глееватая	Дерново-подзолистая глеевая
		x , %		
1	3,5–3,8	13	19	28
2	4,6–4,9	19	24	15
3	6,4–7,1	18	27	21
4	8,6–8,9	15	9	15
5	9,6–9,8	43	38	28

Количественная оценка состава смеси водорастворимых органических соединений почв была проведена с учетом результатов исследования, как вытяжек, так и промывных вод. Во всех изученных почвах накапливаются соединения, содержащие группы с рК 9,6–9,8, что согласуется с ранее полученными результатами (Гармаш и др., 1998; Шамрикова, 2013). Доля от всех типов кислотных групп в дерново-подзолистой неоглеенной, дерново-подзолистой глееватой и дерново-подзолистой глеевой почвах составляет 40, 50 и 25%, соответственно. Обращает на себя внимание большое значение доверительного интервала погрешности для количества групп в указанном диапазоне рК (табл. 5). Вероятно, это связано с наиболее устойчивым удержанием почвой соединений, содержащих эти группы, и их затрудненным переходом в жидкую фазу.

Распределение кислотных групп по первым четырем полосам спектра в образцах дерново-подзолистой глееватой и дерново-подзолистой глеевой почв одинаково ($r = 0,93$, $P = 0,95$). В органогенном горизонте автоморфной почвы отмечается низкая доля групп с рК 3,5–3,8. Этот вывод согласуется с данными, полученными при изучении состава низкомолекулярных кислот (рис. 5 а, б). Выявленные закономерности могут быть связаны с мезорельефом ключевой зоны. Вероятно, новообразованные органические соединения необратимо вытесняются с боковым стоком, накапливаясь в дерново-подзолистой глеевой почве, чему способствуют осадки и снеготаяние. Кроме того, данные рК-спектроскопии согласуются с данными, полученными при изучении состава низкомолекулярных кислот почв методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектроскопии (Шамрикова и др., 2015).

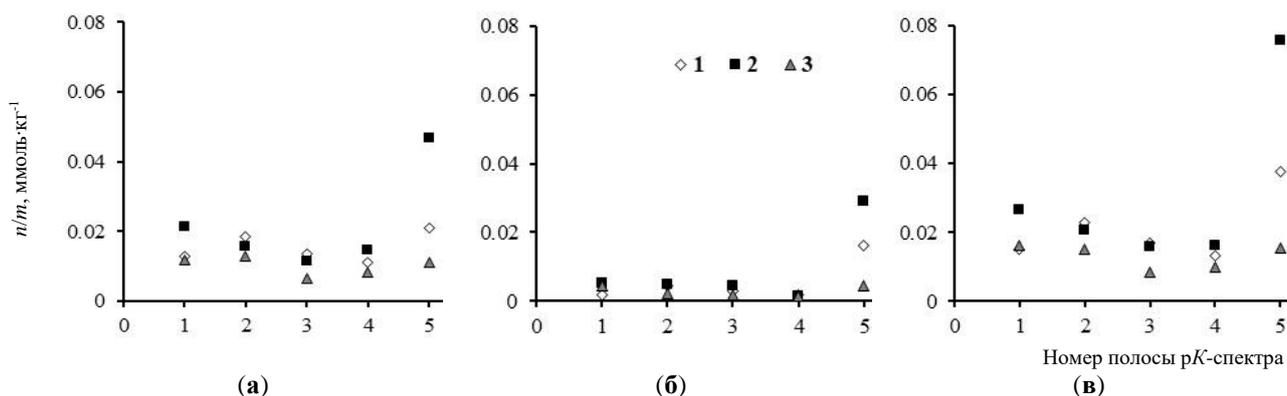


Рисунок 5. Количество кислотных групп (n/m) водных экстрактов (а), промывных вод (б) и их общее количество (в) в образцах органогенных горизонтов в интервалах рК: 1 – дерново-подзолистая неоглеенная почва; 2 – дерново-подзолистая глееватая почва; 3 – дерново-подзолистая глеевая почва.

В частности, показано, что некоторое увеличение влажности почвы, характерное для дерново-подзолистой глеевой почвы (рис. 5 в), по сравнению с автоморфной (дерново-подзолистой неоглеенной) почвой, способствует накоплению низкомолекулярных кислот. Они содержат фенольные

соединения ($pK > 9$) и наиболее сильные алифатические оксикислоты ($pK < 4,0$). Эта особенность объясняется замедлением реакций дегидратации оксикислот до ненасыщенных и окисления до поликислот в условиях повышенной влажности (Шамрикова и др., 2019). Некоторые исследователи связывают накопление ароматических кислот с биологическим фактором: деятельностью микроорганизмов, разложением растительных остатков и корневых экссудатов (Yu et al., 2019; Yang et al., 2020).

Таким образом, при отделении водной вытяжки от твердой фракции водорастворимые органические соединения на 20–30% удерживаются влажной почвой и не переходят в раствор. Соотношение компонентов в экстракте и в осадке различно, соединения с pK 9,6–9,8 в основном удерживаются влажным остатком почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Программа «PKSVD» позволяет рассчитывать pK -спектры с достаточно высокой точностью для сложных природных полиэлектролитов, таких как фульвокислоты и водорастворимые органические вещества почв. Использование программы «SPLINE» для сглаживания экспериментальной зависимости позволяет улучшить результаты построения pK -спектра. Использование метода pK -спектроскопии позволило определить значения констант кислотности групп сложных природных систем, рассчитать число кислотных групп, получить новые результаты как фундаментального, так и прикладного характера.

Метод pK -спектроскопии, использующий линейный регрессионный анализ с ограничениями на неотрицательность решений, открывает широкие возможности для потенциометрического анализа сложных протолитических систем, в том числе различных объектов окружающей среды. Этот метод значительно расширяет представления о физико-химических свойствах гумусовых веществ и почвенного органического вещества.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации рамках госбюджетной темы отдела почвоведения Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН «Почвы и почвенные ресурсы Европейского Северо-Востока России в условиях современных климатических изменений, антропогенного пресса и социально-экономических вызовов» (№ 125021902454-1).

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеева С.А., Дронова Т.Я., Ладонин Д.В., Соколова Т.А. Буферность к кислоте элювиальных горизонтов торфянисто-подзолисто-глееватой почвы и выделенных из нее гранулометрических фракций // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2003. № 2. С. 3–8.
- Ванчикова Е.В., Шамрикова Е.В., Королев М.А., Кызьюрова Е.В., Михайлов В.И. Исследование кислотности сильноокислых почв $pH_{KCl} < 3,3$, содержащих обменные ионы железа (III) // Почвоведение. 2021. № 2. С. 183–195. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21020155>
- Гармаш А.В., Воробьева О.Н., Кудрявцев А.В., Данченко Н.Н. Потенциометрический анализ полиэлектролитов методом pK -спектроскопии с использованием линейной регрессии // Журнал аналитической химии. 1998. Том 53. № 4. С. 411–417.
- Данченко Н.Н., Перминова И.В., Гармаш А.В., Кудрявцев А.В. Определение карбоксильной кислотности гумусовых кислот титриметрическими методами // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 1998. Том 39. № 2. С. 127–131.
- Максимова Ю.Г., Маряхина Н.Н., Толпешта И.И., Соколова Т.А. Кислотно-основная буферность подзолистых почв и ее изменение под влиянием обработок реактивами Мера-Джексона и Тамма // Почвоведение. 2010. № 10. С. 1208–1220.
- Русакова Е.С., Ишкова И.В., Толпешта И.И., Соколова Т.А. Кислотно-основная буферность почв транзитных и транзитно-аккумулятивных позиций ненарушенных ландшафтов южной тайги // Почвоведение. 2012. № 5. С. 562–573.
- Рязанов М.А., Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Злобин Д.А. Использование метода pK -спектроскопии для оценки кислотно-основных свойств фульвокислот // Почвоведение. 2001. № 8. С. 934–941.

- Рязанов М.А., Шамрикова Е.В., Ванчикова Е.В., Казаков В.Г. Исследование кислотно-основных свойств водорастворимых органических соединений почв методом рК-спектроскопии // Вестник Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2006. № 2 (100). С. 27–29.
- Ситников П.А., Кучин А.В., Рязанов М.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Федосеев М.С., Терешатов В.В. Влияние кислотно-основных свойств поверхности оксидов на их реакционную способность при взаимодействии с эпоксидными соединениями // Журнал общей химии. 2014. Том 84. № 5. С. 717–722.
- Славинская Г.В. Константы ионизации фульвокислот // Почвоведение. 2004. № 1. С. 68–70.
- Соколова Т.А. Низкомолекулярные органические кислоты в почвах: источники, состав, содержание, функции в почвах (обзор) // Почвоведение. 2020. № 5. С. 559–575. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20050159>
- Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Абакумов Е.В. Использование ¹³C ЯМР-спектроскопии в исследовании органического вещества почв (обзор) // Почвоведение. 2018. № 8. С. 952–964. <https://doi.org/10.1134/S0032180X18080026>
- Шамрикова Е.В. Кислотность почв таежной и тундровой зон Европейского Северо-Востока России. СПб: Наука, 2013. 157 с.
- Шамрикова Е.В., Каверин Д.А., Пастухов А.В., Лаптева Е.М., Кубик О.С., Пунегов В.В. Водорастворимые органические кислоты торфяных мерзлотных почв юго-востока Большеземельской тундры // Почвоведение. 2015. № 3. С. 288–295. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15030107>
- Шамрикова Е.В., Кубик О.С., Денева С.В., Пунегов В.В. Состав водорастворимой фракции почв побережья Баренцева моря: органический углерод и азот, низкомолекулярные компоненты // Почвоведение. 2019. № 11. С. 1322–1338. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19110108>
- Bondareva L., Kudryasheva N. Direct and indirect detoxification effects of humic substances // Agronomy. 2021. Vol. 11. No. 2. P. 198. <https://doi.org/10.3390/agronomy11020198>
- Boutsidis C., Drineas P. Random projections for the nonnegative least-squares problem // Linear Algebra and its Applications. 2009. Vol. 431. No. 5–7. P. 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.laa.2009.03.026>
- Enev V., Sedlacek P., Kubikova L., Sovova S., Duskocil L., Klucakova M., Pekar M. Polarity-based sequential extraction as a simple tool to reveal the structural complexity of humic acids // Agronomy. 2021. Vol. 11. No. 3. P. 587. <https://doi.org/10.3390/agronomy11030587>
- Garcia-Gil J.C., Ceppi, S.B., Velasco M.I, Polo A., Senesi N. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids // Geoderma. 2004. Vol. 121. No. 1–2. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.11.004>
- Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E. Humic substances elemental composition of selected taiga and tundra soils from Russian European North-East // Polish Polar Research. 2017. Vol. 38. No. 2. P. 125–147. <https://doi.org/10.1515/popore-2017-0007>
- Lodygin E., Shamrikova E. Use of the pK spectroscopy method in the study of protolytic properties of humic substances and other soil polyelectrolytes // Agronomy. 2021. Vol. 11. No. 6. P. 1051. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061051>
- Matveeva N.V., Garmash A.V., Shishkin M.A., Dymov A.A., Rogova O.B., Volkov D.S., Proskurnin M.A. Fast high-resolution pKa spectrotitrimetry for quantification of surface functional groups of Retisols // Soil Systems. 2024. Vol. 8. No. 2. P. 63. <https://doi.org/10.3390/soilsystems8020063>
- Ryazanov M.A., Dudkin B.N. Acid-base properties of the surface of the α -Al₂O₃ suspension // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2009. Vol. 83. P. 2318–2321. <https://doi.org/10.1134/s0036024409130238>
- Shamsipur M., Hemmateenejad B., Akhond M. Multicomponent acid–base titration by principal component-artificial neural network calibration // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 461. No. 1. P. 147–153. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(02\)00236-2](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(02)00236-2)
- Swift R.S. Organic matter characterization // In book: Methods of soil analysis: Part 3 Chemical Methods, 5.3. Madison: Soil Science Society of America, 1996. P. 1018–1020. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c35>
- Tikhonov A.N., Arsenin V.Ya. Solution of ill-posed problems // Society for Industrial and Applied Mathematics. 2012. Vol. 21. P. 266–267.
- Wang Y., Cheng P., Li F., Liu T., Cheng K., Yang J., Lu Y. Variable charges of a red soil from different depths: Acid-base buffer capacity and surface complexation model // Applied Clay Science. 2018. Vol. 159. P. 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.003>
- Yang Y., Wang Y., Peng Y., Cheng P., Li F., Liu T. Acid-base buffering characteristics of non-calcareous soils: Correlation with physicochemical properties and surface complexation constants // Geoderma. 2020. Vol 360. P. 114005. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114005>

Yu C., Devlin J., Bi E. Bonding of monocarboxylic acids, monophenols and nonpolar compounds onto goethite // Chemosphere. 2019. Vol. 214. P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.080>

Поступила в редакцию 14.02.2025

Принята 21.03.2025

Опубликована 25.03.2025

Сведения об авторах:

Лодыгин Евгений Дмитриевич – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник отдела почвоведения Института биологии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кomi научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (г. Сыктывкар, Россия); lodigin@ib.komisc.ru

Шамрикова Елена Вячеславовна – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник отдела почвоведения Института биологии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кomi научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (г. Сыктывкар, Россия); shamrikovaelena@yandex.ru

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Статья доступна по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Assessment of protolytic properties of soil organic polyelectrolytes by pK-spectroscopy

© 2025 E. D. Lodygin , E. V. Shamrikova 

Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Kommunisticheskaya str., 28, Syktyvkar, Russia. E-mail: lodigin@ib.komisc.ru

The aim of the study was to test the possibility of using the pK spectroscopy to evaluate the acid-base properties of humic substances and water-soluble soil fractions.

Location and time of the study. The studied preparations of fulvic acids were isolated from the organogenic horizons of peaty-podzolic surface-gley soil (Eutric Albic Stagnic Histic Retisol (Loamic)), virgin and arable podzolic soils (Eutric Albic Retisols (Loamic)). The soils are located in the middle taiga zone (Maximovsky station of the Institute of Biology, 8 km west of Syktyvkar and the field of Syktyvkar state farm, 5 km south-west of Syktyvkar). Soils were sampled from 1 to 30 August 2014. To study the protolytic properties of the soil liquid phase, samples of the organogenic horizons of three soils were also taken in July 2018: sod-podzolic non-gleyed (Eutric Albic Retisol (Loamic)), sod-podzolic gleyed (Distric Gleyic Retisol (Loamic)) and sod-podzolic gleyed (Eutric Albic Retisol). The soils are located 1 km north-west of Krutotylyla village, Priluzsky district (Komi Republic, Russia).

Methods. Potentiometric titration of soil organic polyelectrolyte solutions was carried out at 25±1 °C. The EMF of the titrated solutions was measured on a pH-150 ionometer using an ESL-15-11 glass electrode. Aliquots of aqueous solutions of fulvic acids and soil extracts were titrated with HCl or NaOH solutions. Titration was carried out in pH ranges from the starting point of titration to 3.0 when titrating with acid solution and to 10.0 when titrating with base solution. Titration of solutions of organic compounds was carried out in 3–5 replicates. The pK-spectra of the systems were calculated from the potentiometric titration curves using the “PKSVD” computer program.

Results. The results of the pK-spectroscopy testing showed that this method was more illustrative and informative than the traditional method of continuous potentiometric titration. The “PKSVD” programme allows pK-spectra to be calculated with sufficient accuracy for complex natural polyelectrolytes such as fulvic acids and water-soluble organic substances of soils. The use of the “SPLINE” programme for experimental relationship smoothing allows the results of pK-spectra construction to be improved. The application of the pK-spectroscopy method allowed to determine the values of acidity constants for groups of complex natural systems, to calculate the number of acid groups and to obtain new results of both fundamental and applied character. The organic polyelectrolytes of the soils studied revealed the presence of three to five ionogenic groups with pK values ranging from 3.2 to 9.6.

Conclusions. The method of pK-spectroscopy using linear regression analysis with restrictions on non-negativity of solutions opens wide possibilities for potentiometric analysis of complex protolytic systems, including various environmental objects. This method significantly extends the understanding of the physico-chemical properties of humic substances and soil organic matter.

Keywords: acid-base properties; titration; pK-spectrum; soil; fulvic acids; water-soluble organic matter.

How to cite: Lodygin E.D., Shamrikova E.V. Assessment of protolytic properties of soil organic polyelectrolytes by pK-spectroscopy. *The Journal of Soils and Environment*. 2025. 8(1). e299. DOI: [10.31251/pos.v8i1.299](https://doi.org/10.31251/pos.v8i1.299) (in Russian with English abstract).

FUNDING

The study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 125021902454-1).

REFERENCES

- Alekseeva S.A., Dronova T.Ya., Ladonin D.V., Sokolova T.A. Acid buffering of eluvial horizons of a peaty podzolic gley soil and particle size fractions separated from it. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 17. Pochvovedenie (Lomonosov Soil Science Journal)*. 2003. No. 2. P. 3–8. (in Russian).
- Vanchikova E.V., Shamrikova E.V., Korolev M.A., Kyzurova E.V., Mikhailov V.I. Application of model systems containing exchangeable iron (III) to study acidity characteristics of strongly acid soils ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 3.3$). *Eurasian Soil Science*. 2021. Vol. 54. No. 2. P. 189–200. <https://doi.org/10.1134/s1064229321020150>
- Garmash A.V., Vorob'eva O.N., Kudryavtsev A.V., Danchenko N.N. Potentiometric analysis of polyelectrolytes by pK spectroscopy using linear regression analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 1998. Vol. 53. No. 4. P. 361–367.
- Danchenko N.N., Perminova I.V., Garmash A.V., Kudryavtsev A.V. Determination of carboxylic acidity of humic acids by titrimetric methods. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 17. Pochvovedenie (Lomonosov Soil Science Journal)*. 1998. Vol. 39. P. 127–131. (in Russian).
- Maksimova Y.G., Maryakhina N.N., Tolpeshta I.I., Sokolova T.A. The acid-base buffer capacity of podzolic soils and its changes under the impact of treatment with the Mehra-Jackson and Tamm reagents. *Eurasian Soil Science*. 2010. Vol. 43. No. 10. P. 1120–1131. <https://doi.org/10.1134/s1064229310100054>
- Rusakova E.S., Ishkova I.V., Tolpeshta I.I., Sokolova T.A. Acid-base buffering of soils in transitional and transition-accumulative positions of undisturbed southern-taiga landscapes. *Eurasian Soil Science*. 2012. Vol. 45. No. 5. P. 503–513. <https://doi.org/10.1134/s1064229312050110>
- Ryazanov M.A., Lodygin E.D., Beznosikov V.A., Zlobin D.A. Evaluation of the acid-base properties of fulvic acids using pK spectroscopy. *Eurasian Soil Science*. 2001. Vol. 34. No. 8. P. 830–836.
- Ryazanov M.A., Shamrikova E.V., Vanchikova E.V., Kazakov V.G. Study of acid-base properties of water-soluble organic compounds of soils by the method of pK-spectroscopy. *Vestnik of Institute of Biology of Komi Scientific Center of Ural Branch of RAS*. 2006. No. 2 (100). P. 27–29. (in Russian).
- Sitnikov P.A., Kuchin A.V., Ryazanov M.A., Belykh A.G., Vaseneva I.N., Fedoseev M.S., Tereshatov V.V. Influence of acid-base properties of oxides surface on their reactivity towards epoxy compounds. *Russian Journal of General Chemistry*. 2014. Vol. 84. No. 5. P. 810–815. <https://doi.org/10.1134/s107036321405003x>
- Slavinskaya G.V. Ionization constants of fulvic acids. *Eurasian Soil Science*. 2004. Vol. 37. No. 1. P. 57–59.
- Sokolova T.A. Low-molecular-weight organic acids in soils: sources, composition, concentrations, and functions: A review. *Eurasian Soil Science*. 2020. Vol. 53. No. 5. P. 580–594. <https://doi.org/10.1134/s1064229320050154>
- Chukov S.N., Lodygin E.D., Abakumov E.V. Application of ^{13}C NMR spectroscopy to the study of soil organic matter: a review of publications. *Eurasian Soil Science*. 2018. Vol. 51. No. 8. P. 889–900. <https://doi.org/10.1134/s1064229318080021>
- Shamrikova E.V. Soil acidity in the taiga and tundra zones of the European North-East of Russia. St. Petersburg: Nauka Publ., 2013. 157 p. (in Russian).
- Shamrikova E.V., Kaverin D.A., Pastukhov A.V., Lapteva E.M., Kubik O.S., Punegov V.V. Water Soluble Organic Acids in Cryomorphic Peat Soils of the Southeastern Bol'shezemel'skaya Tundra. *Eurasian Soil Science*. 2015. Vol. 48. No. 3. P. 250–256. <https://doi.org/10.1134/S1064229315030102>
- Shamrikova E.V., Kubik O.S., Deneva S.V., Punegov V.V. Composition of the water-soluble soil fraction on the Barents Sea coast: organic carbon and nitrogen, low-molecular weight components. *Eurasian Soil Science*. 2019. Vol. 52. No. 11. P. 1347–1362. <https://doi.org/10.1134/s1064229319110103>
- Bondareva L., Kudryasheva N. Direct and indirect detoxification effects of humic substances. *Agronomy*. 2021. Vol. 11. No. 2. P. 198. <https://doi.org/10.3390/agronomy11020198>
- Boutsidis C., Drineas P. Random projections for the nonnegative least-squares problem. *Linear Algebra and its Applications*. 2009. Vol. 431. No. 5–7. P. 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.laa.2009.03.026>

- Enev V., Sedlacek P., Kubikova L., Sovova S., Duskocil L., Klucakova M., Pekar M. Polarity-based sequential extraction as a simple tool to reveal the structural complexity of humic acids. *Agronomy*. 2021. Vol. 11. No. 3. P. 587. <https://doi.org/10.3390/agronomy11030587>
- Garcia-Gil J.C., Ceppi, S.B., Velasco M.I, Polo A., Senesi N. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. *Geoderma*. 2004. Vol. 121. No. 1–2. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.11.004>
- Lodygin E., Beznosikov V., Abakumov E. Humic substances elemental composition of selected taiga and tundra soils from Russian European North-East. *Polish Polar Research*. 2017. Vol. 38. No. 2. P. 125–147. <https://doi.org/10.1515/popore-2017-0007>
- Lodygin E., Shamrikova E. Use of the pK spectroscopy method in the study of protolytic properties of humic substances and other soil polyelectrolytes. *Agronomy*. 2021. Vol. 11. No. 6. P. 1051. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061051>
- Matveeva N.V., Garmash A.V., Shishkin M.A., Dymov A.A., Rogova O.B., Volkov D.S., Proskurnin M.A. Fast high-resolution pKa spectrotitrimetry for quantification of surface functional groups of Retisols. *Soil Systems*. 2024. Vol. 8. No. 2. P. 63. <https://doi.org/10.3390/soilsystems8020063>
- Ryazanov M.A., Dudkin B.N. Acid-base properties of the surface of the α -Al₂O₃ suspension. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009. Vol. 83. P. 2318–2321. <https://doi.org/10.1134/s0036024409130238>
- Shamsipur M., Hemmateenejad B., Akhond M. Multicomponent acid–base titration by principal component-artificial neural network calibration. *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 461. No. 1. P. 147–153. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(02\)00236-2](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(02)00236-2)
- Swift R.S. Organic matter characterization. In book: *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical Methods*, 5.3. Madison: Soil Science Society of America, 1996. P. 1018–1020. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c35>
- Tikhonov A.N., Arsenin V.Ya. *Solution of ill-posed problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics. 2012. Vol. 21. P. 266–267.
- Wang Y., Cheng P., Li F., Liu T., Cheng K., Yang J., Lu Y. Variable charges of a red soil from different depths: Acid-base buffer capacity and surface complexation model. *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 159. P. 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.003>
- Yang Y., Wang Y., Peng Y., Cheng P., Li F., Liu T. Acid-base buffering characteristics of non-calcareous soils: Correlation with physicochemical properties and surface complexation constants. *Geoderma*. 2020. Vol 360. P. 114005. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114005>
- Yu C., Devlin J., Bi E. Bonding of monocarboxylic acids, monophenols and nonpolar compounds onto goethite. *Chemosphere*. 2019. Vol. 214. P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.080>

Received 14 February 2025

Accepted 21 March 2025

Published 25 March 2025

About the authors:

Evgeny D. Lodygin – Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher in the Department of Soil Science in the Institute of Biology, Federal Research Centre "Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences" (Syktyvkar, Russia); lodigin@ib.komisc.ru

Elena V. Shamrikova – Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher in the Department of Soil Science in the Institute of Biology, Federal Research Centre "Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences" (Syktyvkar, Russia); shamrikovaelena@yandex.ru

The authors read and approved the final manuscript



The article is available under [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)