

Влияние водорода на окислительно-восстановительные свойства и гумус черноземных почв (на примере модельных опытов)

© 2025 Н. И. Суханова ¹, А. В. Кирюшин ¹, Н. В. Ларин ²

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Ленинские горы, д. 1, стр. 12, г. Москва, 199899, Россия. Email: vogudin@yandex.ru, akiriushin@mail.ru

²ФГБУН Институт физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН, ул. Б. Грузинская, д. 10, стр. 1, г. Москва, 123242, Россия

Цель исследования. На основании данных модельных опытов выявить изменение окислительно-восстановительной обстановки и ряда характеристик гумуса в черноземах под воздействием водородного потока.

Место и время проведения. Проведение модельных опытов осуществляли в лабораторных условиях факультета почвоведения МГУ. В опытах использовали пробы верхних пахотных горизонтов чернозема обыкновенного (Воронежская область) и чернозема выщелоченного (Липецкая область), отобранных на участках исследовательских полигонов вне действия водородного флюида.

Методы. Общее содержание органического углерода определили по методу Тюрина, растворенный органический углерод в почвенном растворе – методом каталитического окисления на ТОС-анализаторе с ИК-детектором, величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и pH водной суспензии – потенциометрически. Выделение и очистку препаратов гуминовых кислот (ГК) проводили методом, рекомендованным Международным гуминовым обществом (IHSS). Элементный состав препаратов ГК определили на элементном анализаторе Vario EL III. Измерения содержания элементов в почвенном растворе осуществляли методом ИСП-ОЭС на оптико-эмиссионном спектрометре Agilent 5110 (М-МВИ-80-2008). Определение содержания железа несиликатных соединений проводили в вытяжке Мера-Джексона, железа слабоокристаллизованных соединений в составе несиликатных – в вытяжке Тамма. Спектры ЯМР¹H и ЯМР¹³C гуминовых кислот получены на ЯМР-спектрометре «Bruker AMX-400».

Основные результаты. В серии модельных опытов показано, что в черноземных почвах под воздействием водородного потока резко меняются окислительно-восстановительные условия, интегральным показателем смены которых является снижение величины окислительно-восстановительного потенциала почвы до крайне низких значений; при этом наблюдается некоторое снижение актуальной кислотности. В таких условиях происходит трансформация гумуса. По данным спектров ЯМР ¹³C можно констатировать, что переувлажнение почвы незначительно влияет на фрагментный состав гуминовых кислот чернозема, тогда как поступающий водород обеспечивает деструкцию периферийной части гуминовых молекул без разрушения ароматических кластеров. В условиях модельного опыта в присутствии потока водорода в почве повышается содержание цитраторастворимого и оксалаторстворимого железа, а их соотношение свидетельствует об интенсификации глеевого процесса. Кроме того, усиливаются процессы выноса органического вещества из почвы в почвенный раствор, а возрастание концентрации в нем алюминия говорит о вероятном разрушении кристаллических решеток алюмосиликатов, входящих в состав твердой фазы почвы.

Ключевые слова: глубинный водород; черноземные почвы; гумус; гуминовые кислоты; фульвокислоты; гуминовые препараты; органическое вещество почв; спектры ЯМР¹H и ЯМР¹³C гуминовых кислот почв.

Цитирование: Суханова Н.И., Кирюшин А.В., Ларин Н.В. Влияние водорода на окислительно-восстановительные свойства и гумус черноземных почв (на примере модельных опытов) // Почвы и окружающая среда. 2025. Том 8. № 3. е310. DOI: [10.31251/pos.v8i3.310](https://doi.org/10.31251/pos.v8i3.310)

ВВЕДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования показали, что почвы, испытывающие воздействие глубинного водорода в местах его выхода из недр Земли, при прочих равных условиях резко отличаются от почв окружающих территорий (Суханова и др., 2013, 2020; Суханова, Кирюшин, 2022; Sukhanova, Zubkova, 2018). Влияние фактора потока водорода отражается и на морфологическом профиле, и на химическом состоянии почв, а результат воздействия глубинного водорода на почву зависит от ее типовой принадлежности, геологических особенностей территории дегазации, климатических циклов и, наконец, времени контакта поступающего из недр Земли водорода с почвенной массой. В таких условиях почва испытывает не только действие водородного потока

разной интенсивности, но и многих биосферных факторов, таких как цикличное переувлажнение и иссушение, смена теплового и микробиологического режимов и др. Это, несомненно, влияет на взаимодействие почвенных компонентов и водорода. В такой неоднородной и очень сложной системе как почва трудно предсказать, как и с какой интенсивностью будет происходить превращение поступающего из недр молекулярного водорода в активные формы. Поэтому количественно вычленив из результата ансамбля факторов действие водорода – задача крайне сложная, иногда почти нереализуемая, особенно в случаях, когда факторы однонаправленные (Суханова, Кирюшин, 2023). Приблизиться к решению этой задачи возможно путем постановки лабораторных модельных экспериментов, в которых можно отсечь влияние многих мешающих воздействий.

Следует отметить, что исследований влияния молекулярного водорода на почвы ранее практически не было по следующим причинам. Молекулярный водород считался малоактивным газом; для превращения его в активные формы требуется большое количество энергии – 436 кДж/моль. Вместе с тем, исследования геологической науки последних лет обнаружили высокую встречаемость мест выделения больших количеств молекулярного водорода на всех континентах планеты (так называемая холодная дегазация), часто это явление охватывает значительные площади. Однако в этих исследованиях почва не рассматривалась.

Анализ большого количества литературных источников из смежных областей науки говорит о довольно высокой активности молекулярного водорода в различных природных средах и технологиях, где он выступает как восстановитель (Пискарев и др., 2010; Травин, 2018; Еспаев, Альжанов, 2019). Следует полагать, что и в почве, если в нее поступает много водорода, а микробиота не способна его весь утилизировать, он может играть ту же роль и менять почвенную окислительно-восстановительную обстановку. Интегральным показателем, характеризующим ее смену, является величина **окислительно-восстановительного потенциала (ОВП)**. В полевых условиях по известным причинам провести измерения ОВП с необходимой точностью бывает затруднительно. Кроме того, полученные полевые результаты далеко не всегда отражают реальную динамику окислительно-восстановительных процессов в почве. Поэтому мы поставили серию лабораторных модельных опытов, имитирующих различные режимы водородного потока, цель которых – выявить изменение окислительно-восстановительной обстановки и ряда характеристик гумуса в черноземах под воздействием водородного потока.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются пахотные горизонты чернозема выщелоченного территории Кривоборгского и Салтыковского прогиба (Липецкая область) и чернозема обыкновенного территории Хоперского разлома (Воронежская область). Для модельных опытов 1 и 2 использовали фоновые пробы чернозема выщелоченного, отобранные на участках, не подвергающихся воздействию водородного флюида. На территории распространения чернозема обыкновенного почвенные пробы отбирали в западине с потоком глубинного водорода (H_2) и на территории, окружающей западину без выхода H_2 (фоновые). Для модельного опыта 3 использовали фоновые почвы чернозема обыкновенного, отобранные на участках, не подвергающихся воздействию водородного флюида.

Модельные опыты поставлены с учетом факта, что водородный газ обладает высокой скоростью диффузии, особенно в воздухе, и стремится вверх. Поэтому подачу водорода осуществляли снизу. Источник водорода – электролизный генератор ЛБ2.832.01 высокочистого водорода (99,9 об. %) производительностью около 60 мл/мин. В качестве емкостей для опытов использовали делительные воронки.

Модельный опыт 1. Почва – чернозем выщелоченный. Навески почвы по 400 г помещали в литровые стеклянные емкости в трех повторностях, затапливали дистиллированной водой так, чтобы зеркало поверхности воды было выше поверхности почвы примерно на 2 см (точно по 200 мл воды в каждую емкость). Через затопленную почву из генератора снизу пропускаться водород однократно в течение 30 минут; емкости не закрывали. После прекращения обработки водородом измерения величин ОВП проводили через каждые 10 минут в течение 5 часов и далее однократно через 72 часа.

Модельный опыт 2. Почва – чернозем выщелоченный. Навески почвы по 400 г помещали в литровые стеклянные емкости (всего 6 шт.) и затапливали водой (по 200 мл воды в каждую). Три из них – контрольные; в другие три емкости снизу через затопленную почву каждые 3–4 дня пропускаться водород в течение 30 минут, емкости не закрывали. Измерения величин ОВП и pH проводили в емкостях до обработки и сразу после обработки водородом. Опыт проходил в три этапа. Каждый этап длился около 20 дней. После каждого этапа почву оставляли для естественной сушки в

течение месяца. После периода сушки в почву опять добавляли 200 мл воды и через те же емкости пропускали водород (этап 2) в том же режиме. После окончания этапа 2 колбы опять оставляли на сушку в течение месяца, а затем все повторялось (этап 3).

Модельный опыт 3. Почва – чернозем обыкновенный. Навески почвы по 400 г помещали в литровые стеклянные емкости (всего 6 шт.) и затопливали водой. Три из них – контрольные. В следующих трех снизу через затопленную почву из электролизного генератора ежедневно пропускали поток водорода в течение 8 часов, сразу после окончания пропускания емкости закрывали. Длительность эксперимента 4 месяца. В ходе опыта ежедневно контролировали величины ОВП и pH. По окончании опыта простым сливанием отобрали пробы почвенного раствора для определения содержания перешедших в него элементов. Почву извлекали из емкостей и готовили к дальнейшим анализам.

Общее содержание органического углерода в почвах определили по методу Тюрина, растворенный органический углерод в почвенном растворе – методом каталитического окисления на ТОС-анализаторе «Shimadzu» с ИК-детектором; величины окислительно-восстановительного потенциала и pH водной суспензии – потенциометрически. Данные ОВП для простоты представлены в абсолютных значениях ЭДС. Содержание элементов почвенного раствора определили методом ИСП-ОЭС на оптико-эмиссионном спектрометре Agilent 5110 (М-МВИ-80-2008). Определение содержания железа несиликатных соединений проводили в вытяжке Мера-Джексона, железа слабо окристаллизованных соединений в составе несиликатных – в вытяжке Тамма. Выделение и очистку препаратов гуминовых кислот проводили методом, рекомендованным Международным гуминовым обществом (IHSS). Элементный состав выделенных препаратов ГК определили на элементном анализаторе Vario EL III.

Спектры ЯМР ^1H всех препаратов **гуминовых кислот (ГК)** получены на ЯМР-спектрофотометре «Bruker AMX-400» в идентичных количественных условиях регистрации (растворы в D_2O , при $\text{pH} \approx 12$, 600 МГц). Количественные спектры ЯМР ^{13}C получены для растворов ГК с максимально достижимой концентрацией (max 10 % вес.) в D_2O с добавкой NaOH ($\text{pH} = 12$). Условия регистрации спектров – комнатная температура, 150 МГц, импульс 90° 13,7 мксек, $\text{AT} = 0,7$ сек, $\text{RD} = 7$ сек, число проходов 10000 при диаметре ампулы для ЯМР 10 мм. То есть каждый спектр – результат 20-часового накопления информации.

Результаты модельных опытов представлены как среднее арифметическое из трех повторностей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модельный опыт 1 был поставлен для того, чтобы понять, как меняется величина ОВП почвы после прекращения 30-минутного пропускания через нее водорода в заданных условиях последующего лабораторного опыта. 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 -570 мВ. После прекращения обработки водородом измерения величин ОВП проводили через каждые 10 минут. Данные представлены на рисунке 1.

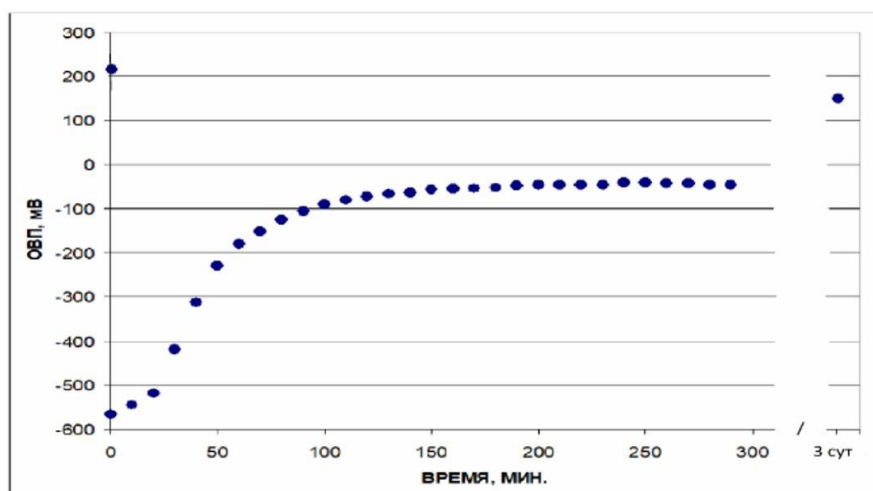


Рисунок 1. Ход изменения значений окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) почвы после прекращения обработки ее молекулярным водородом (модельный опыт 1).

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 медленным выходом водорода из почвенных ловушек – мелких пор, нанотрещин и др. Далее в течение 3 суток величина ОВП постепенно приближалась к исходному значению, но все равно оставалась ниже первоначальной. Объяснить последний факт пока затруднительно. Неясно, что происходит (или не происходит) с водородом в теле почвы, как ведут себя окислительно-восстановительные пары в почве и др. Это требует дальнейших специальных исследований.

Модельный опыт 2. В некоторых разломных зонах планеты поток водорода может быть очень интенсивным и при длительном воздействии сопровождается нарушениями кристаллических пород в верхних слоях Земли и выносом материала в осадочных породах, перекрывающих разломные участки (Филиппова, 2023; Prinzhofer et al., 2019). В результате со временем на таких равнинных территориях формируются специфические западины – топографически круговые неглубокие понижения разного размера (Ларин и др., 2010; Суханова и др., 2020; Larin et al., 2015). В отличие от западин, образованных водой без выхода глубинного водорода, они не повторяют особенности рельефа и имеют правильно круглую форму. Данные водородометрии на различных разломных территориях и у разных авторов показывают, что импульсный поток водорода наблюдается в течение всего года, но самые интенсивные выбросы водородного газа происходят в апреле-мае и октябре-ноябре (Сывороткин, 2002, 2013; Перевозчиков, 2012). В это время водородные западины в черноземной зоне, как правило, обводнены. Почвы в таких западинах испытывают совокупное действие двух негативных факторов – пульсирующего потока водорода и временного переувлажнения. Поэтому наш опыт был поставлен по схеме, имитирующей, в первом приближении, режимы, подобные режимам водородных западин с кратковременным импульсным потоком водородного газа через обводненную почву. Водород пропускался каждые 3–4 дня в течение 30 минут, затем емкости закрывались на час. То есть полноценный контакт почвы с водородным газом осуществлялся в течение 1,5 часов. Остальное время до следующего акта обработки емкости были открыты.

Результаты модельного опыта 1 и начального этапа модельного опыта 2 были опубликованы нами ранее (Суханова, Кирюшин, 2024). В дальнейшем опыт 2 был продолжен во времени, данные статистически обработаны и в данной статье приведены в полном виде.

Величины показателей ОВП и pH представлены на рисунках 2–5. Для статистической обработки данных использовали прикладной математический пакет Microsoft Excel 2021, где проведено сравнение выборок методом коробчатой диаграммы и рассчитаны доверительные интервалы средних. Результаты представлены в приложении (рис. 1–6, табл. 1–2).

В контрольных вариантах без потока водорода в течение 18 дней первого этапа происходит закономерное уменьшение значений ОВП, связанное, возможно, с постепенным расходом кислорода в условиях затопления, изменением структуры микробиоты и пр. (рис. 2 А). Здесь и далее на графиках данные представлены как среднее из трех повторностей опыта.

В течение второго этапа (после высушивания и повторного затопления) величины ОВП остаются постоянными, аналогичными значениям окончания первого этапа (рис. 2 Б). После следующего акта высушивания и затопления в течение 3 этапа они возвращаются к значениям начала опыта и остаются практически таковыми до конца (рис. 2 В).

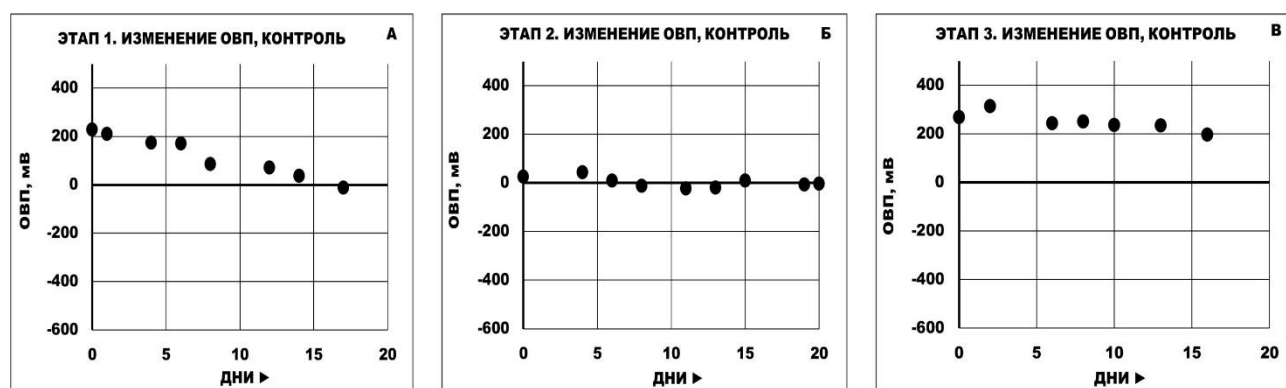


Рисунок 2. Изменение величины ОВП почвы в контрольном варианте (без потока водорода) модельного опыта 2 (А – 1 этап, Б – 2 этап, В – 3 этап).

В вариантах с водородом сразу после начала его пропускания (в ходе первого этапа) окислительно-восстановительный потенциал резко снижается (-500 мВ, на рисунке 3 А показано крестиками), а к следующему акту пропускания через 2–3 дня его величина увеличивается, но не достигает исходных значений (показано треугольниками) начала опыта.

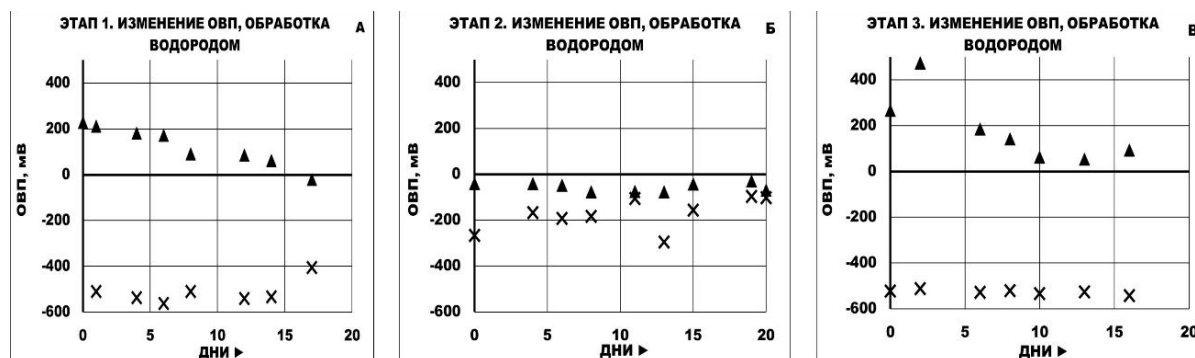


Рисунок 3. Изменение величины ОВП в варианте с пропусканием водорода в модельном опыте 2 (А – 1 этап, Б – 2 этап, В – 3 этап). Крестиками показаны значения, измеренные сразу после обработки водородом, треугольниками – до обработки.

Результат второго этапа варианта с водородом после высушивания и последующего затопления показывает иную картину (рис. 3 Б). После пропускания водорода величина ОВП по сравнению с первым этапом снижается, но незначительно и мало меняется во времени. Кроме того, размах скачков значений ОВП (до пропускания и после пропускания) невелик.

В течение третьего этапа, так же, как и в первом, наблюдается резкое снижение ОВП при пропускании водорода через почву и значительный размах колебаний его значений «до пропускания» и «после пропускания» (рис. 3 В).

В итоге, оценивая ход изменения величины ОВП в вариантах с водородом в течение всех трех этапов опыта, можно отметить, что почва в момент прохождения водорода меняет свой режим на резко восстановительный. Такие низкие значения ОВП в почвах естественных ландшафтов вне территорий водородной дегазации, как правило, не встречаются (Орлов и др., 2005). После прекращения воздействия водорода величина окислительно-восстановительного потенциала постепенно увеличивается, но не всегда достигает предыдущего значения. Это повторяется почти при каждом акте обработки водородом.

При оценке достоверности результатов по конечным точкам измерений в каждом этапе опыта можно уверенно полагать, что водород оставляет некоторый след в почве (приложение: рис. 1–3, табл. 2). Особенно это проявляется в течение второго и третьего этапов.

В то же время, окислительно-восстановительный потенциал почвы в условиях переувлажнения без потока водорода меняется во времени не столь значительно, на 200 мВ за 20 дней в течение первого этапа, и практически не меняется в течение 2 и 3 этапов.

Значения актуальной кислотности (учитывая точность метода измерения) в контрольной почве в течение каждого отдельного этапа практически постоянны, но заметно меняются при смене гидрологического режима (рис. 4 А, Б, В).

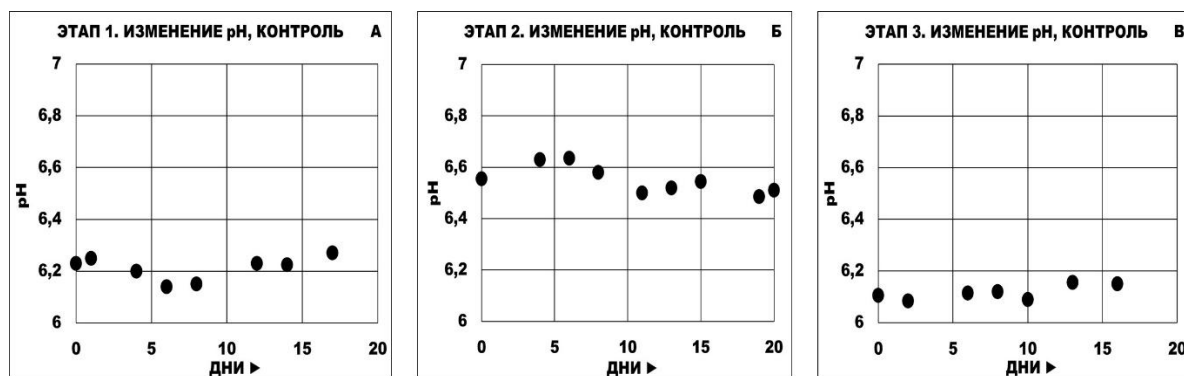


Рисунок 4. Изменение величины pH почвы в контрольном варианте (без потока водорода) модельного опыта 2 (А – 1 этап, Б – 2 этап, В – 3 этап).

В вариантах с током водорода значения величины pH почвы оказываются выше контрольных. Причем это отмечается на протяжении всех трех этапов опыта. Однако размах колебаний величин pH до и после обработки водородом (рис. 5) незначим по сравнению с размахом таковых колебаний величин ОВП. Если сравнивать с контрольными вариантами, обработка водородом стабильно увеличивает величину pH, которая только иногда не возвращается к предыдущему значению (приложение: рис. 4, 5, 6; табл.1, 2).

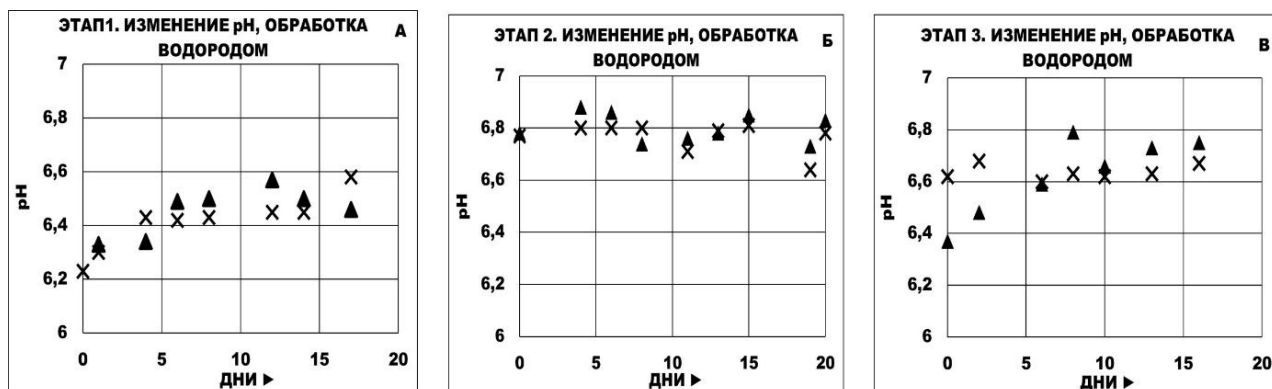


Рисунок 5. Изменение величины pH в варианте с пропуском водорода в модельном опыте 2 (А – 1 этап, Б – 2 этап, В – 3 этап). Крестиками показаны значения, измеренные сразу после обработки водородом, треугольниками – до обработки.

В целом следует отметить большую изменчивость величины показателей ОВП и актуальной кислотности в вариантах с водородом в ходе всех трех этапов. Такая динамичная картина есть результат действия факторов временного избыточного переувлажнения, потока водорода и смены гидрологического режима. В соответствии с геологическими особенностями земной дегазации можно полагать, что такой резко пульсирующий режим показателей изменения окислительно-восстановительных условий наблюдается и в натуральных условиях водородных западин. Резкое снижение ОВП при поступлении больших количеств газообразного водорода в почву свидетельствует о том, что в ее теле появляются активные формы водорода. Механизм такого превращения можно, пока гипотетически, рассматривать, опираясь на многочисленные литературные данные смежных наук.

Водород проходит через все материалы и обладает высокой диффузионной способностью не только в пористых или аморфных, но и в твердых средах с выраженной в той или иной степени кристаллической решеткой, таких как металлы, стекло, минералы, горные породы и др. (Водород в металлах, 1981; Левшунова, 1982, 1994; Комаров, 1990; Кашлев, 2005; Яницкий, 2005). В кристаллической решетке твердых тел основной механизм диффузии водорода междоузельный. Модель этого процесса в упрощенном виде можно представить следующим образом. Молекула водорода на поверхности 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. Поведение водорода зависит не только от внешних факторов, но и от состояния решетки. В случае объемных дефектов решетки, например наличия нанотрещины, протон входя в ее пространство либо молизуется (тогда в результате в трещине может накапливаться водородный газ), либо может с чем-то прореагировать. Объединение протона в молекулу в дефектах кристаллической решетки может создавать давление, приводя к охрупчиванию и разрушению материала. Геологи неоднократно указывали на изменение физических свойств и даже на необычное разрушение горных пород (гранитов, гранитогайсов) там, где наблюдаются потоки водорода. В результате низкоэнергетического воздействия в твердом скелете минералов образуются поля напряжений, структурные перестройки, текстуры деформаций, развивается общая пористость. 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 (Гуфельд и др., 1998; Заводинский и др., 2004; Гниденко, 2005; Гуфельд, 2007, 2012). В работе Левшуновой (1982) на модельных опытах показано активное вхождение водорода в структуру карбонатных минералов, в результате чего менялись их механические свойства, такие как прочность и др.

Хорошо известны превращения молекулярного водорода при встрече с живой составляющей почвы. Водород – это ценный строительный элемент для микробиоты, поэтому природа сформировала систему ферментов для перевода молекулярного водорода в активную и доступную для потребления форму. Недавние исследования упорядочили и классифицировали несколько тысяч гидрогеназ (Greening et al., 2016; Liu et al., 2023). Они были извлечены из всех типов субстратов окружающей среды. Некоторые ученые полагают, что при потреблении активного водорода микробиотой возможны потери, не исключая его кратковременного присутствия вблизи бактериальной клетки (Канивец, 1970).

Кроме того, экспериментально показано, что при насыщении очищенной воды водородом меняется ее окислительно-восстановительный потенциал до крайне низких значений (-500 – -700 мВ); вода при этом приобретает иные свойства. Этот процесс не быстрый, такой потенциал устанавливается только через сутки при непрерывном контакте водорода и воды, при этом величина pH не меняется (Пискарев и др., 2010). На основании кластерной модели структуры воды, предложенной Я.И. Френкелем (1975), полагают, что в кластерах за счёт кооперативных взаимодействий между водородными связями может происходить миграция протона по эстафетному механизму, приводящая к делокализации его 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. Конечно, это в чистой воде. Для растворов, особенно таких сложных как почвенные, картина на порядок сложнее, но все-таки и в них нельзя исключать трансформацию молекулярного водорода в активные формы.

Таким образом, на основании обширных научных данных о поведении молекулярного водорода в разных средах, полученных в последнее время, можно отметить, что молекулярный водород в многокомпонентной, многофазной и динамичной почвенной среде может под воздействием различных факторов менять свою активность от инертной молекулы до очень активных атома и протона. Протон способен проходить через кристаллические решетки, например, минералов в любых условиях. Выходя из решетки на поверхность, через несколько десятых долей секунды протоны объединяются в молекулу. Если на пути водорода в момент выделения окажется подходящая молекула другого вещества, то даже долей секунды достаточно, чтобы прореагировать с ней. Не исключено, что аналогичный процесс может происходить при превращении молекулярного водорода в его активные формы посредством внекорневой гидрогеназы – либо он утилизируется микробной клеткой, либо молизуется, либо с чем-то вступает в химическую связь.

Кроме того, известно, что районы дегазации – это районы с повышенной сейсмичностью и с тектоническими нарушениями. На этих территориях повышен радиоактивный фон, наблюдаются аномальные изменения гравитационного и электромагнитного полей. Многолетнее изучение зон глубинных разломов показало, что в этих условиях некоторые из них являются генераторами вихревых потоков ионизированных частиц и низкочастотного электромагнитного излучения, проникающих из недр Земли высоко в атмосферу и регистрируемых со спутников (Сергеева и др., 2004; Экология человека ..., 2006; Лосева и др., 2009; Кутинов, Чистова, 2012). В этих условиях нельзя исключать появление активных форм водорода и в почве. Таким образом, можно полагать, что водород в условиях его избыточного потока из разломных зон Земли, превращаясь в активные формы в многокомпонентной почвенной среде, выступает как сильный восстановитель, в результате свойства почвы могут значимо меняться. По мнению И.С. Кауричева и Д.С. Орлова (1982) контрастное проявление окислительно-восстановительных процессов в почвах приводит к возникновению совокупности явлений, отражающих основу глеевого процесса. Это формирование специфического состава органического вещества, разрушение устойчивых соединений минеральной части почвы, образование водорастворимых органоминеральных соединений и их миграции по почвенному профилю. Восстановительные процессы способствуют замедленному превращению растительных остатков, образованию наиболее подвижных и активных форм органического вещества. В почве могут накапливаться, кроме так называемых фульвокислот, низкомолекулярные органические кислоты, полифенолы и их производные с повышенной миграционной способностью. При длительном накоплении таких веществ в теле почвы величина показателя pH почвы в результате резко снижается. Кроме того, постоянное поступление в почву органических веществ с кислотными свойствами может приводить к трансформации соединений Fe, Al, Mn из устойчивых труднорастворимых форм в более мобильные (Кауричев, Орлов, 1982).

Модельный опыт 3 был поставлен с целью оценки влияния длительного потока водорода на органическое вещество почв. Почвенный гумус, как известно, энергетически достаточно устойчивое соединение, а водородный газ быстро мигрирует от места своего появления. Кратковременный

контакт потока водорода с почвой может не показать видимого нашими методами результата. Поэтому опыт поставлен так, чтобы почва в сосудах практически постоянно контактировала с водородом. Чтобы обеспечить такие условия, водород пропусклся каждый день в течение 8 часов, а затем колбы на ночь закрывались стеклянной пробкой. В контрольном варианте без водорода через сутки после начала опыта наблюдалось снижение значений окислительно-восстановительного потенциала на 100, а в варианте с пропуском водорода на 800 мВ. Конечно, его содержание в сосуде в течение суток сохранить постоянным не представляется возможным, какая-то его часть со временем теряется. Однако почва в течение всего опыта находилась в среде с повышенной концентрацией газообразного водорода, поэтому значение показателя ОВП почв оставались таковыми с незначимыми колебаниями (± 30 мВ) в течение всего периода опыта, при этом значения pH постепенно увеличивались от 5,64 в начале и до 6,15 в конце опыта.

После окончания эксперимента из проб почв модельного эксперимента были выделены препараты ГК по стандартной методике (III – обработка водородом и IV – контроль) и препараты ГК из почв, сформированных в водородной западине (II), и на территории, окружающей западину без водорода (I – фон). Во всех препаратах гуминовых кислот определена зольность и элементный состав (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав препаратов гуминовых кислот (ГК) исследованных почв

Проба*	Зольность	Содержание на сухое беззольное вещество														
		Массовая доля, %				Атомные проценты				Атомные отношения			Степень окисления	Ароматичность	C _{ал}	C _{ар}
		C	H	O	N	C	H	O	N	H:C	O:C	C:N				
Нативные условия																
II	1,35	53,0	4,3	39,6	3,2	38,9	37,2	21,8	2,0	0,96	0,56	19,5	0,17	68,2	0,82	38,1
I	1,27	54,2	3,9	37,4	4,5	40,7	35,3	21,1	2,9	0,87	0,52	14,0	0,17	68,1	0,73	40,0
Модельный опыт 3																
IV	3,28	53,5	3,6	39,6	3,4	41,6	33,1	23,1	2,2	0,79	0,56	18,9	0,32	72,4	0,72	40,9
III	1,52	54,4	3,5	39,4	2,7	42,6	32,5	23,1	1,8	0,76	0,54	23,7	0,32	74,3	0,69	41,0

Примечание.

* Почвенные пробы, отобранные в нативных (I – западина с потоком водорода (H₂), II – фон без выхода H₂) и модельных (III – с пропуском H₂, IV – контроль без потока H₂) условиях.

На основании результатов элементного состава показано, что в условиях модельного опыта в составе гуминовых кислот черноземных почв, подвергающихся влиянию водорода, происходят следующие изменения: обуглероживание, снижение отношения Н:С. Это указывает на уменьшение доли алифатических цепочек в ГК, и, в результате, увеличение степени ее ароматичности (табл. 1). То есть в условиях водородного флюида в почвах, вероятно, происходит трансформация гумуса путем отщепления алифатических фрагментов ГК. Те же закономерности наблюдаются и в естественных условиях пары «фон – западина». Гуминовые кислоты в пробах, отобранных в водородной западине, по сравнению с ГК почв окружающей территории, более обуглерожены и степень ароматичности в них выше. В естественных условиях по сравнению с модельным опытом эти различия проявляются ярче, т.е. водород усиливает действие фактора переувлажнения. Не вдаваясь глубоко в сложнейшие биохимические механизмы почвенных процессов, можно полагать, что действие фактора переувлажнения реализуется в результате постепенной убыли кислорода из почвенной массы, а действие водородного фактора за счет поступления в тело почвы сильного восстановителя.

Для подтверждения этого результата была осуществлена регистрация количественных спектров ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР тех же четырех препаратов ГК почв, отобранных в нативных (западина I и фон II) и модельных (с насыщением водородом III и без водорода IV) условиях. Поскольку предполагается, что образец ГК из почвы западины в нативных условиях (I) подвергался влиянию водорода, выходящего из недр Земли, то его отличия от фонового нативного образца (II) должны быть аналогичны отличиям образца, обработанного водородом (III), от контрольного (IV) в модельном опыте.

На рисунках 6 и 7 представлены спектры ЯМР ¹H всех препаратов ГК, полученные в идентичных количественных условиях регистрации спектров.

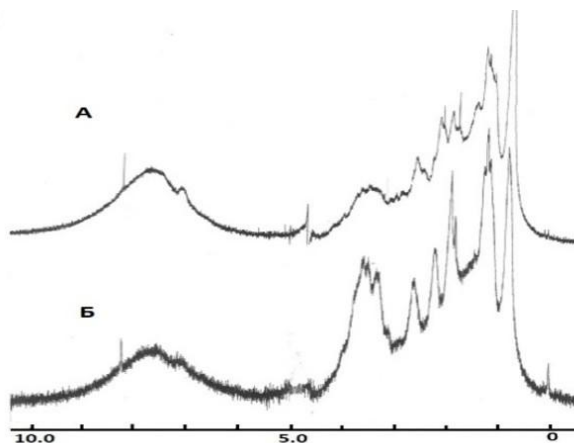


Рисунок 6. ^1H ЯМР спектры гуминовых кислот (ГК) чернозема обыкновенного в нативных условиях (А – западина с потоком водорода, Б – фон без выхода водорода).

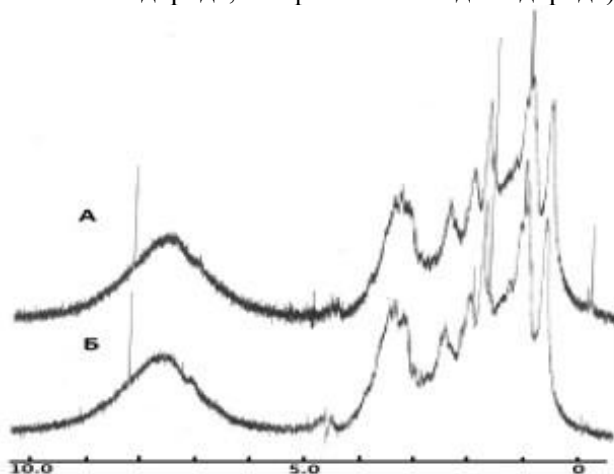


Рисунок 7. ^1H ЯМР спектры ГК чернозема обыкновенного в модельном опыте 3 (А – с пропусканием водорода, Б – контроль без потока водорода).

Качественные их отличия состоят в следующем. В высокочастотной области спектра ГК нативных почв западины (I) и фона (II) присутствует слабый сигнал в области 8,36 м.д., интенсивность которого одинаково резко возрастает в спектрах ГК проб модельного опыта (III, IV). Причины увеличения интенсивности сигнала в этой области относятся к спорным вопросам (Степанов и др., 1997). В нашем случае это можно отнести, вероятно, к результату длительного непрерывного пребывания проб в условиях переувлажнения в модельном опыте в отличие от нативных условий. В спектре ГК почвы из водородной западины (I) сигнал CH_3 -групп в γ -положении линейной цепи относительно любого фрагмента, иного чем CH_2 , в области спектра около 0,9 м.д. имеет наибольшую пиковую интенсивность, тогда как в спектре ГК из остальных образцов почв (II-IV) наиболее интенсивен сигнал CH_2 -групп алифатических цепей. Кроме того, в спектре ГК почвы из водородной западины (I) в отличие от ГК из остальных образцов почв (II-IV) менее выражен сигнал алифатических протонов CH -, CH_2 -, CH_3 -групп в α -положении к атому кислорода в области 3,0–4,2 м.д. Следует заметить, что 4 отдельных сигнала в области 1,2–2,5 м.д. в образце фоновой нативной почвы (II), а также и проб почв модельного опыта (III, IV) имеют более четкую структуру, чем в I. Все эти факты свидетельствуют о большем разнообразии фрагментного состава протонсодержащих групп в ГК почвы водородной западины (I) в нативных условиях относительно всех остальных образцов.

Результаты количественного анализа спектров ЯМР ^1H представлены в таблице 2, в которой даны **интегральные интенсивности (ИИ)**, характеризующие относительное содержание атомов водорода в ароматических фрагментах C_6H (6–10 м.д.), алифатических OSalkHn ($\approx 3,0$ –4,5 м.д.), алифатических групп SalkH ($\approx 0,8$ –3 м.д.) и групп $\gamma\text{-CH}_3$ длинных алкильных цепей ($< 1,0$ м.д.). Следует отметить, что деление спектра на области осуществлялось не по фиксированным значениям химических сдвигов ^1H , а по минимумам между отдельными сигналами в достаточно плавной огибающей спектра.

Таблица 2

Содержание различных молекулярных фрагментов гуминовых кислот из интегральных интенсивностей сигналов в их спектрах ЯМР ^1H

Образец	Содержание фрагментов, %			
	СарН	ОСалкН	СалкН	CH ₃
Модельный опыт 3				
IV (контроль без H ₂)	25,7	20,2	45,4	8,7
III (с пропуском H ₂)	27,6	22,7	43,8	5,9
Нативные условия				
II (фон без выхода H ₂)	21,7	22,3	48,2	7,8
I (западина с потоком H ₂)	28,2	11,8	48,3	11,7

Наиболее ярко отличается образец ГК почвы водородной западины (I) от остальных тем, что в нем существенно (на 10% и более) понижено содержание групп ОСалкН и повышено (на 3% и более) содержание групп CH₃.

Полученные данные говорят о том, что при сравнении пар образцов ГК «обработка водородом–контроль» в модельном опыте и в нативных условиях наблюдается общая закономерность – увеличение степени ароматичности на 1,9 и 6,5%, соответственно. Для отдельных алифатических фрагментов эффекты разнонаправленные или несущественные.

Поскольку представленная количественная информация из спектров ЯМР ^1H за исключением содержания фрагментов СарН может иметь весьма значительные погрешности (до 3%), обусловленные сильным перекрыванием сигналов протонов алифатических фрагментов, была осуществлена регистрация количественных ЯМР ^{13}C спектров этих же препаратов ГК (рис. 8–11).

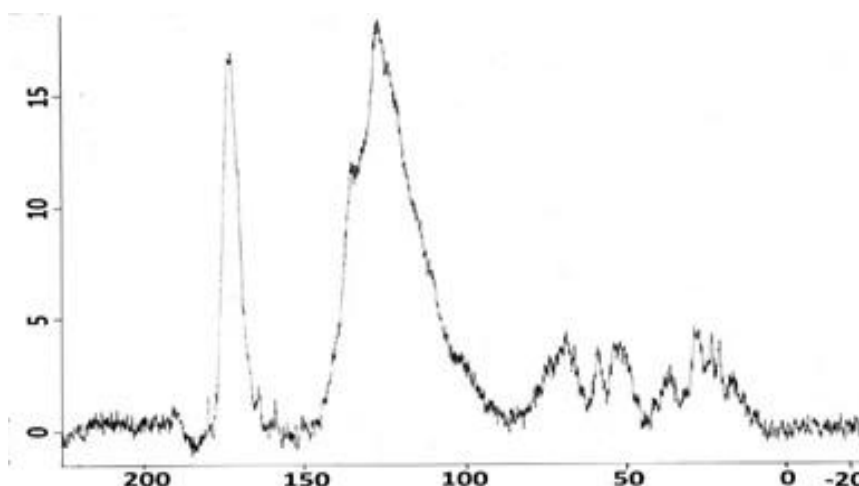


Рисунок 8. ^{13}C ЯМР спектры ГК чернозема обыкновенного в нативных условиях западины с потоком водорода.

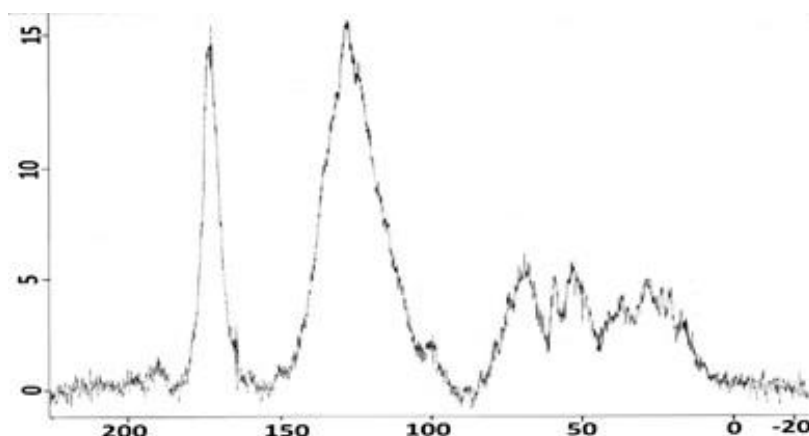


Рисунок 9. ^{13}C ЯМР спектры ГК чернозема КА обыкновенного в нативных условиях без выхода водорода (фон).

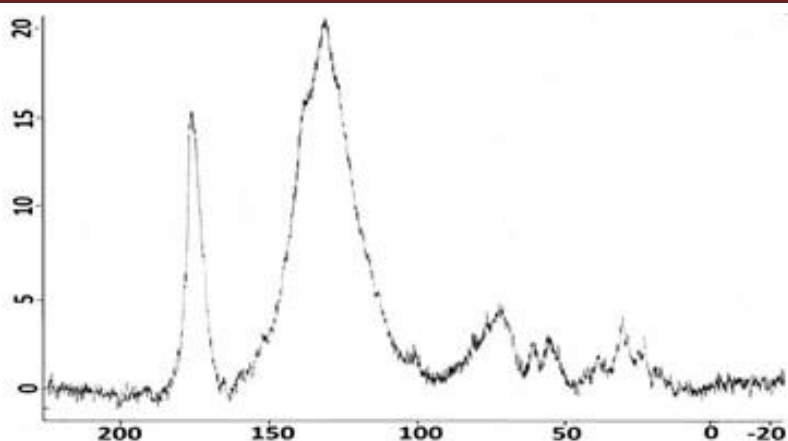


Рисунок 10. ^{13}C ЯМР спектры ГК чернозема обыкновенного в модельном опыте 3 с пропуском водорода.

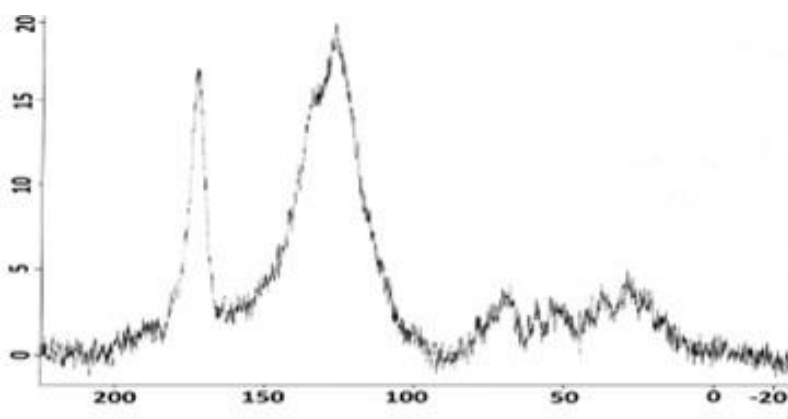


Рисунок 11. ^{13}C ЯМР спектры ГК чернозема обыкновенного в модельном опыте 3 без потока водорода (контроль).

В отличие от спектров ЯМР ^1H в спектре ЯМР ^{13}C можно выделить 4 иных области спектра: область выше ≈ 160 м.д. – фрагменты $\text{C}=\text{O}$ с различным замещением; 90–160 м.д. – атомы углерода ароматических/гетероароматических циклов (Сар), а также в меньшей степени углеродные атомы фрагментов типа $\text{O}-\text{CH}_n-\text{O}$; 50–90 м.д. – атомы углерода алкокси-фрагментов, т.е. ОСалк; < 50 м.д. – атомы углерода всех иных алифатических атомов углерода (Салк).

Качественное сопоставление спектров I–IV не выявляет каких-либо значительных их отличий. Количественное сопоставление интегральных интенсивностей, как и в случае ЯМР ^1H , осуществлялось путем деления спектра на вышеперечисленные поддиапазоны по минимумам спектральной плотности сигналов. Значения ИИ отдельных групп сигналов представлены в таблице 3.

Обработка почвы водородом в модельном опыте приводит к небольшому увеличению (на 2 %) содержания фрагментов ($\text{C}=\text{O}$), увеличению (на 11 %) углерода ароматических/гетероароматических циклов (Сар). При этом уменьшается содержание углерода алкокси-фрагментов (ОСалк) и иных алифатических атомов углерода (Салк) на 6 и 7 % соответственно.

Таблица 3

Содержание различных молекулярных фрагментов гуминовых кислот из интегральных интенсивностей сигналов в их спектрах ЯМР ^{13}C .

Образец	Содержание фрагментов, %			
	$\text{C}=\text{O}$	Сар	ОСалк	Салк
Модельный опыт 3				
IV (контроль без H_2)	15	52	19	14
III (с пропуском H_2)	17	63	13	7
Нативные условия				
II (фон без выхода H_2)	14	48	22	16
I (западина с потоком H_2)	19	63	9	9

При сопоставлении пар образцов ГК «контроль → обработка водородом» в модельном опыте (IV→III) и в нативных условиях (II → I) характер изменений демонстрирует синхронность с той разницей, что в естественных условиях эти изменения более значимые. Это объясняется тем, что почва в водородной западине испытывает хоть и импульсные воздействия потоков водорода, но долгие годы, достаточные для накопления в ней соответствующих изменений, а в модельном опыте контакт водородного газа практически постоянен, но время проведения опыта всего четыре месяца.

Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C согласуются в предположении о том, что при воздействии водорода на рассматриваемые гуминовые вещества происходит разрушение периферии их ароматических кластеров, что отражается как в росте значений Сар, так и уменьшении значения ОСалк и Салк. Это отнюдь не значит, что ароматических атомов углерода стало больше. Стало больше их относительное содержание.

Обращает на себя внимание рост Сар на 10 % и более при возрастании содержания СарН всего на 6 % и менее (табл. 2, табл. 3). Возможно, при разрушении периферийной части гуминовых молекул образуются новые связи Сар-Сар или Сар-Салк, т.е. относительное содержание протонов в ароматических и алифатических структурах более сбалансировано. Этому не противоречат несущественные или разнонаправленные изменения содержания протонов в молекулярных фрагментах ОСалкН, СалкН и CH_3 в парах II → I и IV → III.

Не касаясь типов химических превращений и основываясь на количественной информации из спектров ЯМР ^{13}C можно констатировать, что переувлажнение фонового образца ГК (II) незначительно влияет на его фрагментный состав (в пределах ошибки измерений), тогда как воздействие водорода вызывает рост ароматичности на 10% и более. Поступающий водород не может вести к образованию новых ароматических структур, но обеспечивает деструкцию периферийной части гуминовых молекул без разрушения ароматических кластеров.

Если для наглядности представить данные по соотношению алифатических и ароматических фрагментов в препаратах ГК исследованных почв в более кратком виде, то становится очевидным, что оба фактора «переувлажнение» и «поток водорода» действуют в одном направлении в части установления восстановительных условий в почве, и, как следствие, в части итоговых результатов этих действий (табл. 4).

Таблица 4

Соотношение алифатических и ароматических фрагментов в препаратах гуминовых кислот исследованных почв, %

Образец	Объект	Сал	Сар
По данным элементного состава ГК			
I	Фоновая проба чернозема обыкновенного (вне западины). Почва не испытывала временного избыточного переувлажнения	0,82	38,1
V	Контрольная проба (та же фоновая) в ходе модельного эксперимента 3, находилась в условиях переувлажнения без потока водорода	0,72	40,9
II	Та же фоновая, но в ходе модельного эксперимента находилась в условиях переувлажнения и под воздействием потока водорода	0,69	41,9
По данным спектров ЯМР ^{13}C			
I	Фоновая проба чернозема обыкновенного (вне западины). Почва не испытывала временного избыточного переувлажнения	38	48
V	Контрольная проба (та же фоновая) в ходе модельного эксперимента 3, находилась в условиях переувлажнения без потока водорода	33	52
II	Та же фоновая, но в ходе модельного эксперимента 3 находилась в условиях переувлажнения и под воздействием потока водорода	20	63

По данным элементного состава в условиях модельного опыта переувлажнение почвы приводит к увеличению ароматических фрагментов препаратов ГК от 38,1 до 40,9%, а при действии дополнительного фактора водорода от 38,1 до 41,9%. В то же время содержание углерода алифатической части ГК в этом ряду снижается. Такие же, но количественно более проявленные закономерности наблюдаются и при анализе данных спектров ЯМР ^{13}C (табл. 4).

Полученные данные свидетельствуют о том, что при интенсивном потоке молекулярного водорода из недр Земли возможно деструктивное гидрирование органического вещества почв. Можно предположить, что это осуществляется за счет расщепления двойных углерод-углеродных связей подобно механизмам технологий переработки угля, сланцев, нефти, древесины в жидкое

топливо в токе молекулярного водорода (Лозовой, Дьякова, 1940; Малолетнев, Шпирт, 2008; Поляков, Андриевская, 2017; Барышников и др., 2019). Конечно, переработка органического сырья осуществляется в жестких условиях при повышенной температуре и давлении в присутствии катализаторов (металлов переменной валентности и их оксидов) быстро и с достаточной полнотой. В нашем же случае может работать фактор времени, солнечная радиация, роль которой в этом аспекте недооценена, и др. Механизм такого процесса, скорее всего, очень сложен, кроме того, может быть и не один.

Полученные данные модельных опытов и проведенные ранее нами исследования черноземных почв водородных западин в нативных условиях позволяют полагать, что в них осуществляется превращение стабильных гуминовых веществ в более подвижные и агрессивные низкомолекулярные фрагменты, действие которых, вероятно, может приводить к подкислению почв черноземного ряда (Суханова и др., 2020).

В условиях модельного опыта в вариантах с переувлажнением без водорода наблюдается некоторое повышение содержания цитраторастворимого (вытяжка по Мера-Джексона, $Fe_{цит}$) и оксалаторстворимого железа (вытяжка по Тамму, $Fe_{окс}$) на 0,06–0,07 %, а при добавлении в систему фактора водорода их содержание становится еще больше на 0,09–0,14 %, соответственно (табл. 5).

Таблица 5

Содержание цитрато- и оксалаторстворимого железа в почвенных пробах модельного опыта 3 и в нативных условиях, % от почвы

Проба	$Fe_{цит}$	$Fe_{окс}$	$Fe_{окс}/Fe_{цит}$
Фоновая проба чернозема обыкновенного (вне западины). Почва не испытывала временного избыточного переувлажнения	0,47	0,08	0,17
Модельный опыт 3			
Контрольная проба (та же фоновая) в ходе модельного эксперимента, находилась в условиях переувлажнения без потока водорода	0,54	0,14	0,26
Та же фоновая, но в ходе модельного эксперимента находилась в условиях переувлажнения и под воздействием потока водорода	0,56	0,22	0,39
Нативные условия			
Почва западины с потоком водорода	0,95	0,58	0,61

Соотношение цитрато- и оксалаторстворимого железа в присутствии водорода свидетельствует о нарастании в почвах процессов гидроморфизма, т.е. можно полагать, что поток водорода из недр усиливает не только вынос железа из твердой фазы почв, но и, возможно, процессы выноса железа из почвенного профиля, что говорит об интенсификации глеевого процесса.

В пробах почвенного раствора в модельном опыте 3 проведено определение органического углерода и содержание некоторых элементов (табл. 6).

Таблица 6

Содержание элементов в почвенном растворе в ходе модельного опыта 3, мг/л

Элемент	H_2O	H_2O+H_2
Na	13,450	9,940
Mg	21,160	7,880
Al	0,0851	2,460
K	1,310	1,350
Ca	35,280	37,900
Cr	0,114	0,005
Mn	0,054	0,033
Fe	3,050	2,030
Ni	0,015	0,027
Cu	0,007	0,035
Zn	0,025	0,023
As	0,015	0,033
Sr	0,462	0,206
Ba	0,055	0,029

По окончании опыта почвенный раствор переувлажненной почвы без водорода содержал органического углерода 0,03 мг/л, в то время как вариант переувлажненной почвы с водородом 0,07

мг/л. Можно полагать, что в условиях водородной дегазации усиливаются процессы выноса органического вещества из тела почвы. Это находит свое отражение в особенностях морфологического профиля почв водородных западин, где фиксируются гумусовые кутаны, псевдофибры и часто интенсивные нисходящие гумусовые потеки (Суханова и др., 2013).

Из анализа полученных данных видно, что элементы в разных условиях модельного опыта ведут себя по-разному. Обращает на себя внимание повышенный в условиях водородного потока выход в почвенный раствор алюминия (2,460 против 0,085 мг/л). Возрастание концентрации алюминия в жидкой фазе практически на два порядка говорит о вероятном разрушении кристаллических решеток алюмосиликатов, входящих в состав твердой фазы почвы. Увеличивается также растворимость следующих элементов: Ca, Ni, Cu, As. В то же время в условиях водородного потока в почвенном растворе снижаются концентрации элементов: Na, Mg, Cr, Mn, Fe, Sr, Ba. Содержание в жидкой фазе K и Zn при воздействии водорода в условиях модельного опыта практически не меняется. Объяснить такое разное поведение элементов в условиях переувлажнения с водородным потоком и в условиях только переувлажнения на данном этапе нет возможности, хотя это показатель глубоких изменений в почве, ее минеральной матрице. Это выходит за рамки настоящей работы и требует более обширных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В серии модельных опытов по влиянию потока водорода на черноземные почвы показано, что:

- кратковременное 30-минутное воздействие водородного потока в открытом объеме почвы снижает ее окислительно-восстановительный потенциал до -650 мВ. После прекращения воздействия водорода в течение двух часов значения потенциала резко повышаются до -100 мВ. Затем в течение опыта наблюдается постепенное возрастание величины ОВП почвы. Однако за 72 часа величина ОВП не достигает своего первоначального значения;

- в условиях переувлажнения без воздействия водорода величины окислительно-восстановительного потенциала почвы постепенно немного снижались от +200 до 0 мВ, а в условиях переувлажнения с кратковременным импульсным потоком водорода наблюдалось импульсное снижение ОВП до крайне низких величин (-600 мВ). По окончании воздействия водорода ОВП стремился к предыдущим значениям, но далеко не всегда их достигал;

- в условиях модельного опыта кратковременный поток водорода приводит к увеличению значений pH;

- большое влияние на величины ОВП и pH почвы оказывает смена гидрологического режима как в условиях только переувлажнения, так и в условиях переувлажнения с током водорода;

- на основании элементного состава гуминовых кислот показано, что в условиях модельного опыта в составе ГК почвенных проб, подвергающихся длительному влиянию водорода, происходит обуглероживание и снижение отношения Н:С, что указывает на уменьшение доли алифатических цепочек в ГК;

- основываясь на количественной информации из спектров ЯМР ^{13}C , можно констатировать, что переувлажнение незначительно влияет на фрагментный состав ГК почв (в пределах ошибки измерений), тогда как воздействие водорода вызывает рост ароматичности на 10 % и более. Поступающий водород обеспечивает деструкцию периферийной части гуминовых молекул без разрушения ароматических кластеров;

- оба фактора «переувлажнение» и «поток водорода» действуют в одном направлении и в части установления восстановительных условий в почве, и, как следствие, в части итоговых результатов этих действий;

- в присутствии потока водорода усиливаются процессы выноса органического углерода из тела почвы, повышается содержание цитраторастворимого и оксалаторстворимого железа, а их соотношение свидетельствует об интенсификации глеевого процесса;

- в присутствии потока водорода наблюдается возрастание концентрации алюминия в жидкой фазе, что говорит о вероятном разрушении кристаллических решеток алюмосиликатов, входящих в состав твердой фазы почвы.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы МГУ имени М.В. Ломоносова, № госзадания 121040800154-8.

ЛИТЕРАТУРА

- Барышников С.В., Мирошникова А.В., Казаченко Ю.С., Маляр А.Н., Таран О.П., Лавренев А.В., Дьякович Л., Кузнецов Б.Н. Гидрирование древесины и этанолигнина пихты водородом в среде сверхкритического этанола в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO₂ // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2019. Том 12. № 4. С. 550–561. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0150>
- Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда, И. Фёльки. Москва: Мир, 1981. Том 2. 480 с.
- Гниденко А.А. Исследование влияния давления на поведение гелия и водорода в кристаллическом кремнии. Автореферат диссертации ... канд. физ.-мат. наук. Хабаровск, 2005. 98 с.
- Гуфельд И.Л. Сейсмический процесс. Физико-химические аспекты. Королев: ЦНИИМаш, 2007. 160 с.
- Гуфельд И.Л. Геологические следствия аморфизации структуры литосферы и верхней мантии, вызванные водородной дегазацией // Геодинамика и тектонофизика. 2012. Том 3. № 4. С. 417–435. <https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-4-0083>
- Гуфельд И.Л., Гусев Г.А., Матвеева М.И. Метастабильность литосферы как проявление восходящей диффузии легких газов // Доклады Академии наук. 1998. Том 362. № 5. С. 677–680.
- 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. № 11. С. 1281–1284.
- Еспаев Н.Е., Альжанов М.К. Использование альтернативных восстановителей при производстве черных металлов // Металлургия XXI столетия глазами молодых: сборник материалов V Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов (Донецк, 22 мая 2019 г.). Донецк: ДОННТУ, 2019. С. 361–362.
- Канивец В.И. Взаимодействие водорода, метана и сероводорода с минеральной частью почвы // Почвоведение. 1970. № 5. С. 52–59.
- Кауричев И.С., Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. Москва: Колос, 1982. 247 с.
- Кашлев Ю.А. Три режима диффузионной миграции атомов водорода в металлах // Теоретическая и математическая физика. 2005. Том 145. № 2. С. 256–271.
- Кутинов Ю.Г., Чистова З.Б. Комплексная модель процессов межгеосферного взаимодействия в тектонических узлах Севера Русской плиты [Электронный ресурс], 2012. URL: <http://www.j-spacetime.com/actual%20content/t1v1/1109.php> (дата обращения 17.12.2024).
- Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. Москва: Металлургия, 1990. 216 с.
- Ларин Н.В., Ларин В.Н., Горбатиков А.В. Кольцевые структуры, обусловленные глубинными потоками водорода // Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь: материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения акад. П.Н. Кропоткина Москва, 18–22 октября 2010 г.). Москва: ГЕОС, 2010. С. 712.
- Левшунова С.П. О распространении сорбированного водорода в осадочных породах // Геология нефти и газа. № 9. 1982. С. 53–55.
- Левшунова С.П. Водород и его биогеохимическая роль в образовании углеводородных газов в осадочных породах земной коры. Автореферат диссертации ... доктора геол.-мин. наук. Москва, 1994. 200 с.
- Лозовой А.В., Дьякова М.К. Гидрогенизация топлива в СССР. Москва; Ленинград: Академия наук СССР, 1940. 272 с.
- Лосева Т.В., Кузьмичева М.Ю., Спивак А.А. Модель генерации электрических и магнитных импульсов при стесненном повороте блоков земной коры // Проблемы взаимодействия геосфер: сборник научных трудов ИДГ РАН. Москва: ГЕОС, 2009. С. 250–259.
- Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // Российский химический журнал. 2008. Том 52. № 6. С. 44–52.
- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. Москва: Высшая школа, 2005. 558 с.
- Перевозчиков Г.В. Поле водорода на месторождении ГАЗЛИ по данным геохимических исследований в нефтегазоносном регионе Средней Азии // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Том 7. С. 1–13.
- Пискарев И.М., Ушканов В.А., Аристов Н.А., Лихачев П.П., Мысливец Т.С. Установление окислительно-восстановительного потенциала воды, насыщенной водородом // Биофизика. 2010. Том 55. № 1. С. 19–24.

- Поляков Б.В., Андриевская Н.В. Химическая технология топлива и углеродных материалов. Гидрогенизационные процессы глубокой переработки нефти. Красноярск: СибГУ, 2017. 83 с.
- Сергеева Н.Г., Ларкина В.И., Сенин Б.В. Выявление зон техногенного загрязнения в морях Северной Атлантики и Северного Ледовитого океана с помощью спутниковых данных // Геодинамика и геологические измерения в окружающей среде северных регионов: сборник материалов всероссийской конференции. Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 2004. Том 1. С. 242–246.
- 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. с184. <https://doi.org/10.31251/pos.v5i3.184>
- Суханова Н.И., Кирюшин А.В. Проблемы, возникающие при изучении действия фактора потока эндогенного водорода на почвенный покров // Почвы и окружающая среда [Электронный ресурс]: Сборник научных трудов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 55-летию Института почвоведения и агрохимии СО РАН (2–6 октября 2023 г., г. Новосибирск). Новосибирск: ИПА СО РАН, 2023. 189–194 с. <https://doi.org/10.31251/conf1-2023>.
- Суханова Н.И., Кирюшин А.В. Изучение влияния эндогенного водорода на почвы: теория и практика // Геополитика и экогеодинамика регионов. 2024. Том 20. № 2. С. 205–223.
- 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 эксгальции // Почвоведение. 2013. № 2. С. 152–162. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13020147>
- 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. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20020124>
- Степанов А.А., Жаркова Л.В., Степанова Е.А. Применение ¹H-ЯМР спектроскопии для характеристики гуминовых веществ // Почвоведение. 1997. № 2. С. 173–177.
- Сывороткин В.Л. Глубинная дегазация земли и глобальные катастрофы. Москва: Геоинформцентр, 2002. 250 с.
- Сывороткин В.Л. Озонная методика изучения водородной дегазации Земли [Электронный ресурс], 2013. URL: http://www.j-spacetime.com/actual%20content/t4v1/2227-9490e-aprov_r_e-ast4-1.2013.21.php (дата обращения 04.02.2025).
- Травин С.О. Современные методы математического моделирования химических и биологических процессов в окружающей среде // Химическая безопасность. 2018. Том 2. № 1. С. 22–49. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12881>
- Филиппова Д.С. Водород в геологической среде: особенности генерации и аккумуляции // SOCAR Proceedings. 2023. Special Issue No. 2. P. 006–013. <https://doi.org/10.5510/OGP2023SI200885>
- Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Наука, 1975. 592 с.
- Экология человека в изменяющемся мире. Под общ. ред. В.А. Черешнева. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 570 с.
- Яницкий И.Н. Состав и свойства вещества в недрах Земли. Москва: РИЦ ВИМС, 2005. 48 с.
- Greening C., Biswas A., Carere C.R., Jackson C.J., Taylor M.C., Stott M.B., Gook G., Morales S. Genomic and metagenomic surveys of hydrogenase distribution indicate H₂ is a widely utilised energy source for microbial growth and survival // ISME Journal. 2016. No. 10 (3). P. 761–777. <https://doi.org/10.1038/ismej.2015.153>
- Larin N., Zgonnik V., Rodina S., Deville E., Prinzhofer A., Larin V.N. Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia // Natural Resources Research. 2015. Vol. 24. No 3. P. 369–383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>
- Liu J., Liu Q., Xu H., Zhu D. Genesis and energy significance of natural hydrogen // Unconventional Resources. 2023. Vol. 3. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.uncres.2023.01.002>
- Prinzhofer P.A., Moretti I., Francolin J. Pacheco C., D'agostino A., Werly J., Rupin F. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: the example of a Brazilian H₂-emitting structure // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. No. 12. P. 5676–5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>
- 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. P. 186–196. <https://doi.org/10.4236/ojss.2018.88015>

Поступила в редакцию 11.04.2025

Сведения об авторах:

Суханова Наталья Ивановна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник кафедры химии почв факультета почвоведения ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва, Россия); vogudin@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4390-9834>

Киришин Алексей Валериевич – кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры химии почв факультета почвоведения ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва, Россия); akiriushin@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0773-8804>

Ларин Николай Владимирович – научный сотрудник лаборатории сейсмотектоники и сейсмического микрорайонирования ФГБН Институт физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН (г. Москва, Россия); larin.hydrogen@gmail.com

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



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

The effect of hydrogen on the chernozem redox properties and humus in model experiments

© 2025 N. I. Sukhanova ¹, A. V. Kiryushin ¹, N. V. Larin ²

¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Building 12, Moscow, Russia. Email: vogudin@yandex.ru, akiriushin@mail.ru

²Schmidt Institute of Physics of the Earth of the Russian Academy of Sciences, B. Gruzinskaya Street 10, Building 1, Moscow, Russia.

The purpose of the study was to identify changes in the redox environment and a range of chernozem humus characteristics under the influence of hydrogen flux.

Venue and time. The model experiments were carried out in the laboratory of the Faculty of Soil Science of Lomonosov Moscow State University. The experiments used samples of the upper arable horizons of ordinary (Voronezh region) and leached (Lipetsk region) chernozem, selected in the background areas of research sites located beyond the hydrogen flux.

Methods. The total organic carbon content was determined by the dichromate oxidation method, dissolved organic carbon in soil solution was measured by catalytic oxidation with a TOC analyzer with an IR detector, and the values of the redox potential and the pH of the aqueous suspensions were determined potentiometrically. The isolation and purification of humic acid (HA) preparations was carried out by the method recommended by the International Humic Substances Society. The HA elemental composition was determined using a Vario EL III elemental analyzer. Measurement of the element content in soil solution was carried out using the ICP-OES method on an Agilent 5110 optical emission spectrometer. The iron content of non-silicate compounds was measured in a Mehra–Jackson extract, and the iron of weakly crystallized compounds in the composition of non-silicate compounds was measured in a Tamm extract. The NMR ¹H and NMR ¹³C spectra of HA were obtained using a Bruker AMX-400 NMR spectrometer.

Results. In a series of model experiments it was shown that under the influence of hydrogen flux in chernozem redox conditions changed dramatically, the integral indicator of such changes being a decrease in the soil redox potential to extremely low values, while there a slight decrease in the actual acidity was observed. In such conditions, humus was transformed. According to the ¹³C NMR spectra, it can be concluded that soiln waterlogging had little effect on the fragmented composition of humic acids in chernozem, whereas the incoming hydrogen ensures the destruction of the peripheral part of humic molecules without destroying the aromatic clusters. Under conditions of the model experiment, in the presence of a hydrogen flux in the soil the content of citrate-soluble and oxalate-soluble iron increased, indicating the intensification of the gley process. In addition, the processes of removing organic matter from the soil into the soil solution intensified, and the increased aluminum concentration in it indicated the likely destruction of the crystalline lattices of aluminosilicates, which are part of the solid phase of the soil.

Keywords: deep hydrogen; humus; humic acids; fulvic acids; humic preparations; soil organic matter; NMR ^1H and NMR ^{13}C spectra of humic acids of soils.

How to cite: Sukhanova N.I., Kiryushin A.V., Larin N.V. The effect of hydrogen on the chernozem redox properties and humus in model experiments. *The Journal of Soils and Environment*. 2025. 8(3). e310. DOI: [10.31251/pos.v8i3.310](https://doi.org/10.31251/pos.v8i3.310) (in Russian with English abstract).

FUNDING

The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 121040800154-8).

REFERENCES

- Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko Yu.S., Malyar A.N., Taran O.P., Lavrenov A.V., Dyakovich L., Kuznetsov B.N. Hydrogenation of Abies Wood and Ethanol Lignin by Hydrogen in Supercritical Ethanol in the Presence of Bifunctional Catalyst Pt/ZrO₂. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2019. Vol. 12. No. 4. P. 550–561. (in Russian). <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0150>
- Hydrogen in metals / Georg Alefeld, Johann Völkl (ed.). Springer Berlin, Heidelberg. 1978. Vol. 2. 480 p. <https://doi.org/10.1007/3-540-08883-0>
- Gnidenko A.A. Investigation of the influence of pressure on the behavior of helium and hydrogen in crystalline silicon. Abstract of Dissertation ... Cand. of Phys.-Math. Sci. Khabarovsk, 2005. 98 p. (in Russian).
- Gufeld I.L. The seismic process. Physico-chemical aspects. Korolev: Publishing House TsNIIMash, 2007. 160 p. (in Russian).
- Gufeld I.L. Geological consequences of amorphization of the lithosphere and upper mantle structures caused by hydrogen degassing. *Geodynamics & Tectonophysics*. 2012. Vol. 3. No. 4. P. 417–435. (in Russian). <https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-4-0083>
- Gufeld I.L., Gusev G.A., Matveeva M.I. Metastability of the lithosphere as a manifestation of upward diffusion of light gases. *Doklady Earth Sciences*. 1998. Vol. 363. No. 8. P. 1111–1114.
- Zavodinsky V.G., Gnidenko A.A., Misiuk A., Bak-Misiuk J. Effects of Pressure and Hydrogen on the Formation of Vacancies and Divacancies in Crystalline Silicon. *Semiconductors*. 2004. Vol. 38. No. 11. P. 1241–1244. <https://doi.org/10.1134/1.1823052>
- Espaev N.E., Alzhanov M.K. The use of alternative reducing agents in the production of ferrous metals. In book: *Metallurgy of the XXI century through the eyes of the young. Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students (Donetsk, 22 May, 2019)*. Donetsk: DONNTU, 2019. P. 361–362. (in Russian).
- Kanivets V.I. Interaction of hydrogen, methane and hydrogen sulfide with mineral part of soil. *Pochvovedenie*. 1970. No. 5. P. 52–59. (in Russian).
- Kaurichev I.S., Orlov D.S. Redox processes and their role in the genesis and fertility of soils. Moscow: Kolos Publ., 1982. 247 p. (in Russian).
- Kashlev Yu.A. Three Regimes of Diffusion Migration of Hydrogen Atoms in Metals. *Theoretical and Mathematical Physics*. 2005. Vol. 145. No. 2. P. 1590–1603. <https://doi.org/10.1007/s11232-005-0185-8>
- Kutinov Yu.G., Chistova Z. B. A complex model of the processes of inter-geospheric interaction in the tectonic nodes of the North of the Russian plate [Electronic resource], 2012. URL: <http://www.j-spacetime.com/actual%20content/t1v1/1109.php> (accessed on 17.12.2024). (in Russian).
- Komarov F.F. Ion implantation in metals. Moscow: Metallurgia, 1990. 216 p. (in Russian).
- Larin N.V., Larin V.N., Gorbatiykov A.V. Ring structures caused by deep hydrogen flows. In book: *Degassing of the Earth: geotectonics, geodynamics, geofluids; oil and gas; hydrocarbons and life. Proceedings of the All-Russian Conference with international participation dedicated to the 100th anniversary of the birth of Academician P. N. Kropotkin (Moscow 18–22 October, 2010)*. Moscow: GEOS Publ., 2010. P. 712. (in Russian).
- Levshunova S.P. On the distribution of sorbed hydrogen in sedimentary rocks. *Russian Oil and Gas Geology*. 1982. No. 9. P. 53–55. (in Russian).
- Levshunova S.P. Hydrogen and Its Biogeochemical Role in Hydrocarbon Gases Formation in Earth Crust Sedimentaries. Dissertation ... Dr. of Geol.-Mineral. Sci. Moscow, 1994. 200 p. (in Russian).
- Lozovoy A.V., Dyakova M.K. Hydrogenation of fuel in the USSR. Moscow; Leningrad: Academy of Sciences of the USSR, 1940. 272 p. (in Russian).

- Loseva T.V., Kuzmicheva M.Yu., Spivak A.A. Model of generation of electric and magnetic pulses under constrained rotation of blocks of the Earth's crust. Problems of interaction of geospheres. In Book: Collection of scientific papers of the Russian Academy of Sciences. Moscow: GEOS Publ., 2009. P. 250–259. (in Russian).
- Maloletnev A.S., Shpirt M.Ya. The modern state of technologies for production of liquid fuels from coal. Rossijskij Himicheskij Zhurnal. 2008. Vol. 52. No. 6. P. 44–52. (in Russian).
- Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Sukhanova N.I. Soil chemistry. Moscow: Higher School, 2005. 558 p. (in Russian).
- Perevozchikov G.V. Geochemical research on hydrogen accumulation in the GAZLI gas field. Petroleum Geology. Theoretical and Applied Studies. 2012. Vol. 7. P. 1–13. (in Russian).
- Piskarev I.M., Ushkanov V.A., Aristova N.A., Likhachev P.P., Myslivets T.S. Establishment of the redox potential of water saturated with hydrogen. Biophysics. 2010. Vol. 55. No. 1. P. 13–17. <https://doi.org/10.1134/S0006350910010033>
- Polyakov B.V., Andrievskaya N.V. Chemical technology of fuels and carbon materials. Hydrogenation processes of deep oil refining. Krasnoyarsk: SibGU, 2017. 83 p. (in Russian).
- Sergeeva N.G., Larkina V.I., Senin B.V. Identification of technogenic pollution zones in the seas of the North Atlantic and the Arctic Ocean using satellite data. In book: Geodynamics and geological measurements in the environment of the northern regions. Proceedings of the All-Russian Conference. Arkhangelsk: IEPS Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2004. Vol. 1. P. 242–246. (in Russian).
- Sukhanova N.I., Kiryushin A.V. Humus status of the chernozem soils formed under deep hydrogen release and different humidification. The Journal of Soils and Environment. 2022. Vol. 5. No. 3. e184. (in Russian). <https://doi.org/10.31251/pos.v5i3.184>
- Sukhanova N.I., Kiryushin A.V. Problems arising in the study of the effect of the endogenous hydrogen flow factor on the soil cover. In book: Soils and Environment [Electronic resource]: Collection of scientific papers of the All-Russian scientific conference with international participation, dedicated to the 55th anniversary of the Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS (Novosibirsk, 2–6 October, 2023). Novosibirsk: ISSA SB RAS, 2023. P. 189–194. (in Russian). <https://doi.org/10.31251/conf1-2023>
- Sukhanova N.I., Kiryushin A.V. Studying the effect of endogenous hydrogen on soils: theory and practice. Geopolitika i ekogeodinamika regionov. 2024. Vol. 20. No. 2. P. 205–223. (in Russian).
- Sukhanova N.I., Trofimov S.Ya., Polyanskaya L.M., Larin N.V., Larin V.N. Changes in the humus state and the structure of microbial biomass in hydrogen exhalation places. Eurasian Soil Science. 2013. Vol. 46. No. 2. P. 135–144. <https://doi.org/10.1134/S1064229313020142>
- Sukhanova N.I., Trofimov S.Y., Stepanov A.L., Kiryushin A.V. Specific features of chernozemic soils in the area of the Koper deep fault in the earth crust. Eurasian Soil Science. 2020. Vol. 53. No. 2. P. 197–206. <https://doi.org/10.1134/S106422932002012X>
- Stepanov A.A., Zharkova L.V., Stepanova E.A. Application of ¹H NMR Spectroscopy for the Characterization of Humic Substances. Pochvovedenie. 1997. No. 2. P. 173–177. (in Russian).
- Syvorotkin V.L. Deep degassing of the earth and global catastrophes. Moscow: Geoinformcentr, 2002. 250 p. (in Russian).
- Syvorotkin V.L. Ozone methodology for studying hydrogen degassing of the Earth [Electronic resource], 2013. URL: http://www.j-spacetime.com/actual%20content/t4v1/2227-9490e-aprov_r_e-ast4-1.2013.21.php (accessed on 04.02.2025). (in Russian).
- Travin S.O. Modern methods of mathematical modeling of environmental chemical and biological processes. Chemical Safety Science. 2018. Vol. 2. No. 1. P. 22–49. (in Russian). <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12881>
- Filippova D.S. Hydrogen in the geological environment: features of generation and accumulation. SOCAR Proceedings. 2023. Special Issue No. 2. P. 006–013. <https://doi.org/10.5510/OGP2023SI200885>
- Frenkel Ya.I. Kinetic Theory of liquids. Leningrad: Nauka Publ., 1975. 592 p. (in Russian).
- Human ecology in a changing world. V.A. Chereshev (ed.). Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2006. 570 p. (in Russian).
- Yanitskiy I.N. Composition and properties of matter in the bowels of the Earth. Moscow: RIC VIMS, 2005. 48 p. (in Russian).
- Greening C., Biswas A., Carere C.R., Jackson C.J., Taylor M.C., Stott M.B., Gook G., Morales S. Genomic and metagenomic surveys of hydrogenase distribution indicate H₂ is a widely utilised energy source for microbial growth and survival. ISME Journal. 2016. No. 10 (3). P. 761–777. <https://doi.org/10.1038/ismej.2015.153>

Larin N., Zgonnik V., Rodina S., Deville E., Prinzhofer A., Larin V.N. Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. *Natural Resources Research*. 2015. Vol. 24. No 3. P. 369–383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>

Liu J., Liu Q., Xu H., Zhu D. Genesis and energy significance of natural hydrogen. *Unconventional Resources*. 2023. Vol. 3. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.uncres.2023.01.002>

Prinzhofer P.A., Moretti I., Francolin J. Pacheco C., D'agostino A., Werly J., Rupin F. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: the example of a Brazilian H₂-emitting structure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. No. 12. P. 5676–5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>

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. P. 186–196. <https://doi.org/10.4236/ojss.2018.88015>

Received 11 April 2025

Accepted 19 August 2025

Published 15 September 2025

About the authors:

Natalia I. Sukhanova – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher with the Department of Soil Chemistry, Faculty of Soil Science, Lomonosov Moscow State University (Moscow, Russia); vogudin@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4390-9834>

Alexey V. Kiryushin – Candidate of Biological Sciences, Senior Lecturer with the Department of Soil Chemistry, Faculty of Soil Science, Lomonosov Moscow State University (Moscow, Russia); akiriushin@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0773-8804>

Nikolay V. Larin – Researcher in the Laboratory of Seismotectonics and Seismic Microdistricting at the Schmidt Institute of Physics of the Earth of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia); larin.hydrogen@gmail.com

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/)

ПРИЛОЖЕНИЕ

На каждом рисунке диаграмм представлено по три группировки данных (рис. 1–6).

«фон» – это значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и pH почвенных образцов в контрольных вариантах (без потока водорода) модельного опыта 2.

«до пропускания» – это значения ОВП и pH в тот же день, прямо перед пропусканием водорода через почву.

«после пропускания» – это значения ОВП и pH в тот же день сразу после пропускания водорода через почву.

Цветами обозначены дни, в которые проводилось пропускание водорода через почву и измерения показателей.

Условные обозначения на графиках размаха (рис. 1–6):

× Среднее

– Медиана

□ Межквартильный размах (25%–75%)

| Диапазон вариации

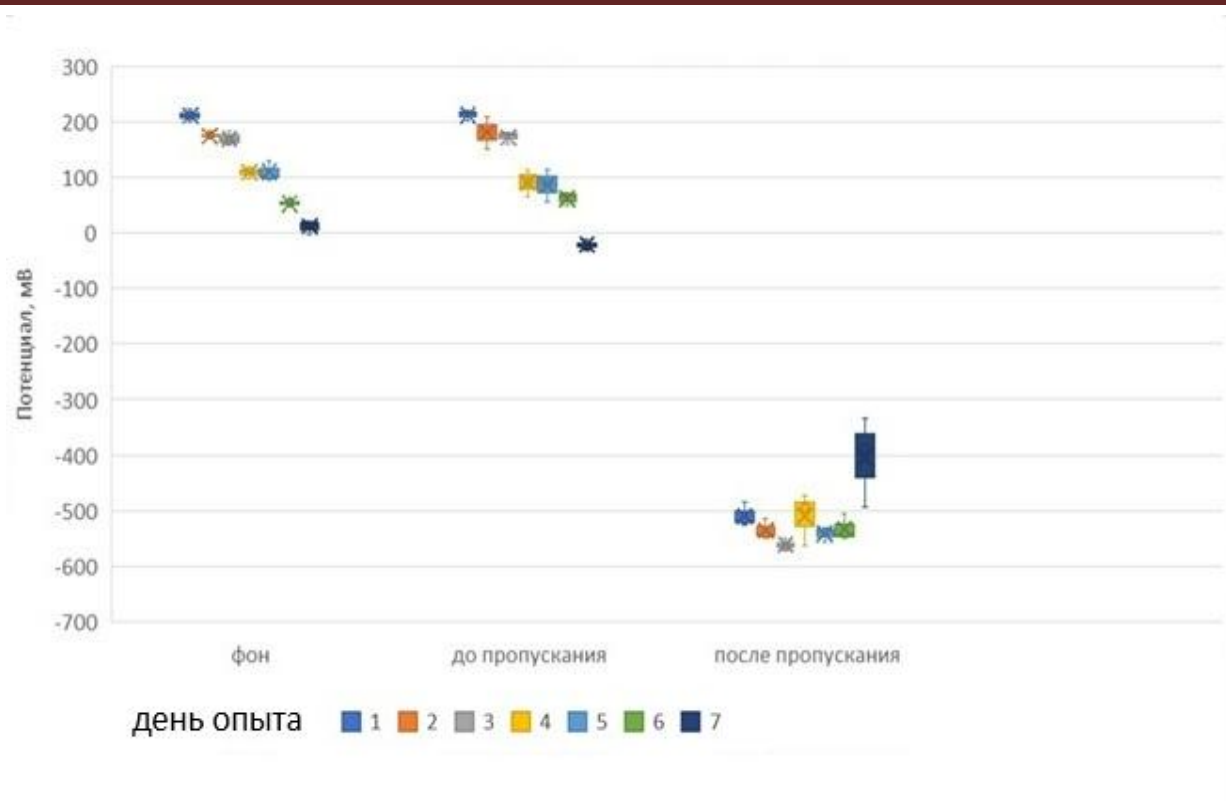


Рисунок 1. ОВП почв до и после пропускания водорода, 1 этап.

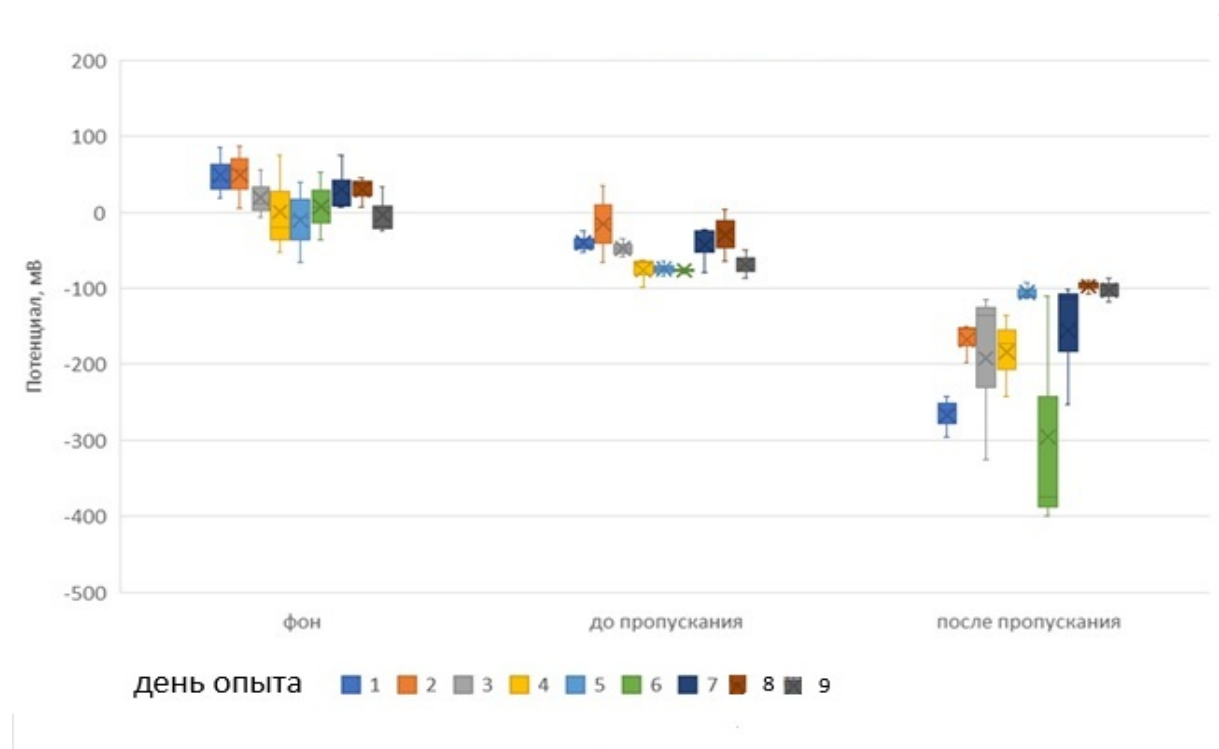


Рисунок 2. ОВП почв до и после пропускания водорода, 2 этап.

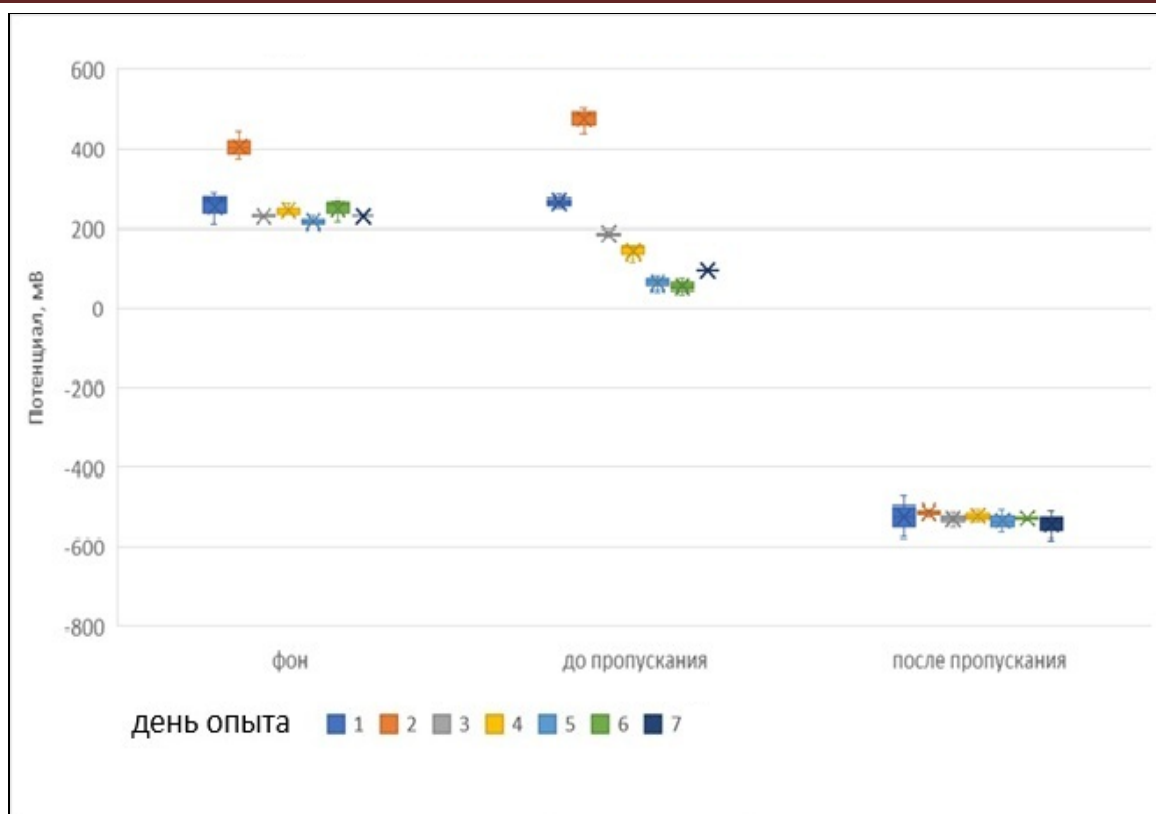


Рисунок 3. ОВП почв до и после пропускания водорода, 3 этап.

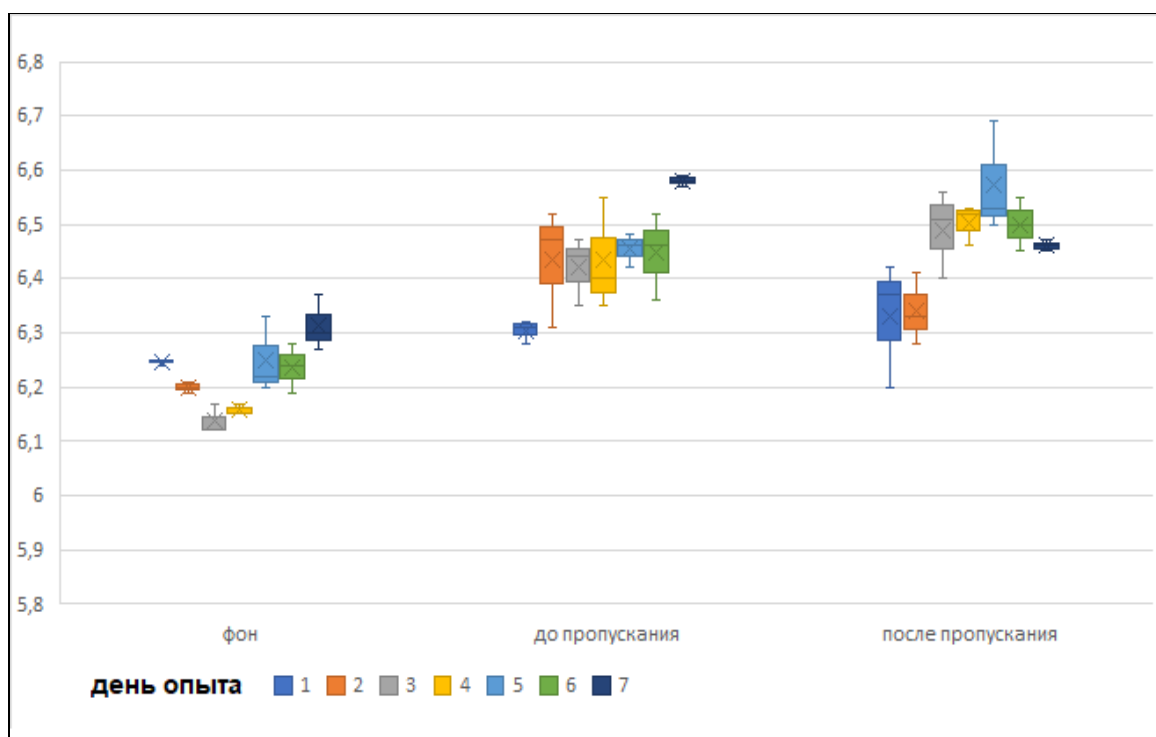


Рисунок 4. pH почвенных образцов до и после пропускания водорода, 1 этап.

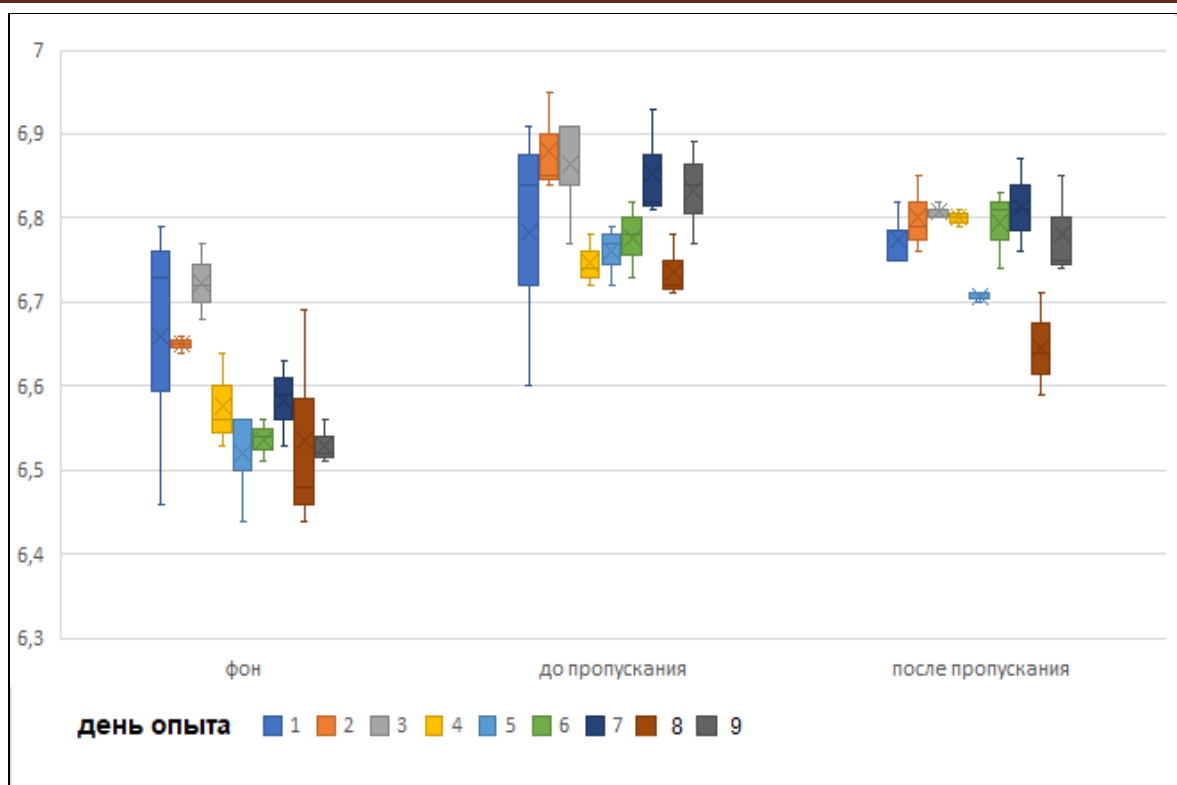


Рисунок 5. pH почвенных образцов до и после пропускания водорода, 2 этап.

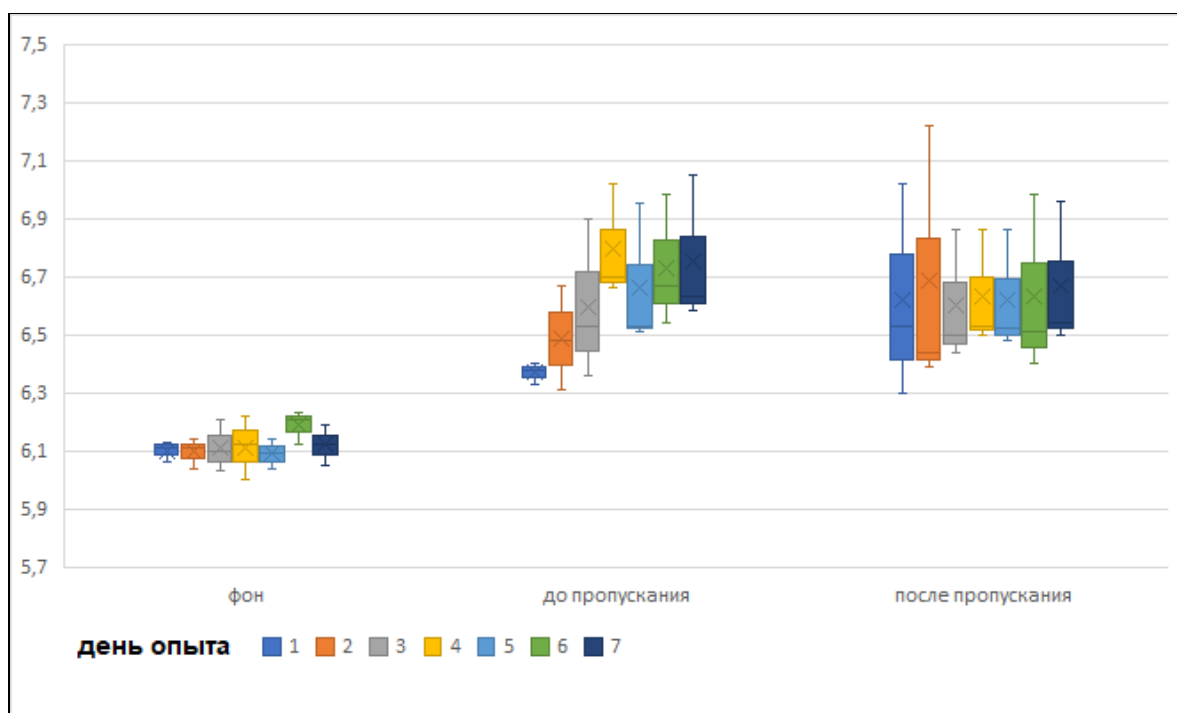


Рисунок 6. pH почвенных образцов до и после пропускания водорода, 3 этап.

Таблица 1

Доверительные интервалы средних значений ОВП и pH почвенных образцов по начальным и конечным точкам измерений этапов модельного опыта 2

Этап	Вариант	ОВП ± дов. инт., P=0,95		pH ± дов. инт., P=0,95	
		день опыта			
		первый	последний	первый	последний
1	фон	211 ± 13	11 ± 29	6,25 ± 0,01	6,31 ± 0,06
	после пропускания H ₂	-510 ± 25	-405 ± 92	6,33 ± 0,13	6,46 ± 0,01
2	фон	49 ± 38	-3 ± 36	6,66 ± 0,20	6,53 ± 0,03
	после пропускания H ₂	-267 ± 30	-102 ± 18	6,77 ± 0,05	6,78 ± 0,07
3	фон	254 ± 47	231 ± 1	6,10 ± 0,04	6,12 ± 0,08
	после пропускания H ₂	-523 ± 60	-543 ± 44	6,62 ± 0,42	6,67 ± 0,29

Таблица 2

Доверительные интервалы средних значений ОВП и pH почвенных образцов по начальным и конечным точкам измерений этапов модельного опыта 2

Этап	Вариант	ОВП ± дов. инт., P=0,95		pH ± дов. инт., P=0,95	
		день опыта			
		первый	последний	первый	последний
1	фон	211 ± 13	11 ± 29	6,25 ± 0,01	6,31 ± 0,06
	до пропускания H ₂	213 ± 12	-21 ± 9	6,30 ± 0,02	6,58 ± 0,01
2	фон	49 ± 38	-3 ± 36	6,66 ± 0,20	6,53 ± 0,03
	до пропускания H ₂	-40 ± 16	-69 ± 22	6,78 ± 0,18	6,83 ± 0,07
3	фон	254 ± 47	231 ± 1	6,10 ± 0,04	6,12 ± 0,08
	до пропускания H ₂	267 ± 20	95 ± 3	6,37 ± 0,04	6,75 ± 0,29