

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»
(ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого»)

Кафедра химии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на тему:

Химический состав минеральной части торфа Ярославской области и
пути ее использования

Выполнена: студенткой 5 курса группы ХЭ
очной формы обучения
специальности «Химия окружающей среды и
химическая экспертиза»
факультета естественных наук
Гришиной Еленой Андреевной

Тула – 2014

Работа выполнена на естественнонаучном факультете
ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н.Толстого»

Научный руководитель - Половецкая Ольга Сергеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии.

Работа допущена к защите:

заведующий кафедрой химии

д.х.н., профессор

Атрощенко Ю.М.

Рецензент – Горохова Марина Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза Новомосковского института РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Защита состоится «__» _____ 2014 г в учебном корпусе № 2
ТГПУ им. Л.Н.Толстого, ауд. №__ в ____ часов.

Декан естественнонаучного факультета

И.В.Шахкельдян

Содержание

Введение	3
Основная часть	5
Обзор литературы.....	5
1.1. Качественная характеристика и классификация торфа.....	5
1.2. Общетехнические и агрохимические свойства торфа.....	9
1.3. Состав минеральной части торфа.....	13
2. Методика и техника эксперимента.....	24
2.1. Определение влажности.....	24
2.2. Определение зольности.....	25
2.3. Определение минерального состава.....	26
2.4. Определение ботанического состава и степени разложения.....	26
2.5. Методика выделения металлов из золы торфа.....	27
3. Результаты исследования и их обсуждение.....	30
Выводы	41
Список использованных источников и литературы	42

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение торфа в химической технологии, сельском хозяйстве и медицине стимулирует проведение исследований, направленных на разработку методов комплексной переработки этого сырья.

Торф представляет собой сложную полидисперсную многокомпонентную систему, физические свойства которого зависят от свойств отдельных частей, соотношений между ними, степени разложения или дисперсности твёрдой части, оцениваемой удельной поверхностью.

Агрономическая ценность торфа в значительной мере определяется его неорганической частью, составом и содержанием зольных элементов. Эти свойства торфа, обусловленные водно-минеральным режимом среды образования торфяной залежи, очень часто являются диагностическими при определении его природы.

Данных по накоплениям микроэлементов в торфяных отложениях и их средним содержаниям не имеются в достаточном количестве, практически не изучен минеральный состав отложений. Материалы комплексных исследований минерального, макро- и микроэлементного состава торфяных отложений и подстилающих их пород, представленные в работе, позволяют установить общие закономерности в дифференциации химических элементов в торфяных отложениях и прилегающих к ним ландшафтах.

Цель работы - изучить особенности количественного и качественного минерального состава торфяных отложений на территории Ярославской области (с. Брейтово) и определить пути возможного использования ее для производства ценной химической продукции.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучить геохимический и минеральный составы торфяных отложений;

- сопоставить уровни накопления химических элементов в отложениях в зависимости от глубины залегания торфа;

- установить динамику формирования минерального состава торфяных отложений.

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в том, что впервые для торфяных отложений территории Ярославской области (с. Брейтово) получены данные о содержании микро- и макроэлементов.

Основные защищаемые положения

1. Макро- и микроэлементный состав торфяных отложений, уровни накопления в них химических элементов определяются гео- и гидрогеохимическими условиями и различаются в пределах одного месторождения.

2. Минеральный состав торфяных отложений формируется при ведущей роли процессов механического переноса отложений и химической миграции элементов, а также их перераспределении внутри толщи в результате годовой смены водного режима.

Практическая значимость

Результаты, полученные в ходе исследования, могут быть применены для агрохимической оценки использования торфяных отложений, а также служить основой для составления геохимических карт, разработки мероприятий по экологическому мониторингу.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Обзор литературы

1.1. Качественная характеристика и классификация торфа

Торф — горючее полезное ископаемое растительного происхождения, предшественник генетического ряда углей. Образуется в результате естественного отмирания и неполного распада болотных растений под воздействием биохимических процессов в условиях повышенной влажности и недостатка кислорода. Залегают на поверхности Земли или на глубине первых десятков метров под покровом минеральных отложений (рис. 1). От почвенных образований торф отличается по содержанию в нём органических соединений (не менее 50% по отношению к абсолютно сухой массе), от бурого угля — повышенным содержанием влаги и форменных растительных остатков, а в химическом отношении — наличием сахаров, гемицеллюлоз и целлюлозы [1].

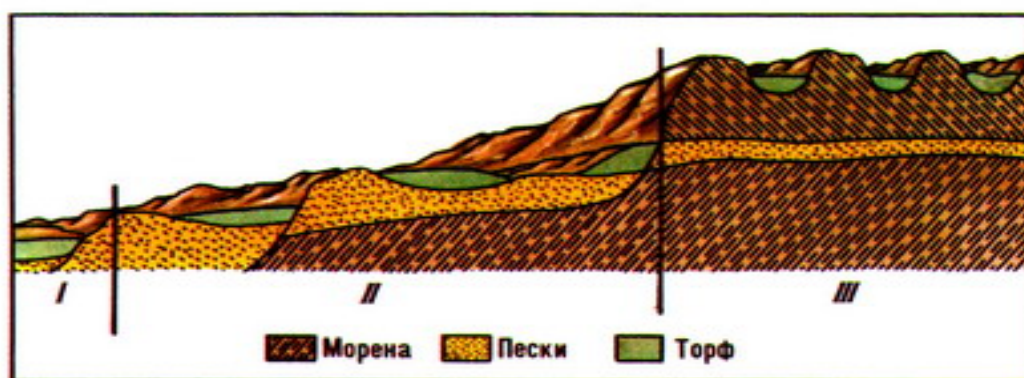


Рис.1. Залежи торфа

Органическое вещество торфа состоит из растительных остатков, претерпевших различную степень разложения. Перегной (гумус) придает торфу тёмную окраску. Относительное содержание в общей массе торфа

продуктов распада растительных тканей, утративших клеточную структуру, называют степенью разложения торфа [1].

Различают торф слаборазложившийся (до 20%), среднеразложившийся (20-35%) и сильноразложившийся. Торф имеет сложный химический состав, который определяется условиями генезиса, химическим составом растений-торфообразователей и степенью разложения. В соответствии с составом исходного растительного материала, условиями образования торфа и его физико-химическими свойствами торф относят к одному из 3 типов: верховому, переходному и низинному [2].

Верховой торф - вид торфа; состоит из остатков сфагновых мхов, пушицы, багульников; характеризуется: низкой зольностью, высокой теплотворной способностью, высокой влагоемкостью (от 600 до 1200%), повышенной кислотностью, низкой степенью разложения (рис. 2). Верховой (или светлый) - торф верхнего слоя залежи со степенью разложения до 15%. Это молодой слаборазложившийся торф характеризует малый удельный вес - от 150 до 250 кг/м³, большая газо - и водопоглотительная способность, но меньшее содержание гуминовых и аминокислот, вследствие незаконченности процессов разложения; 100 г сухого торфа способны удерживать 1 л воды, поэтому переувлажнения почвы даже при обильном поливе не происходит, что является важным условием при выращивании рассады, т.к. избыток влаги может вызвать корневые гнили, подпревание стебля и даже отмирание корней.



Рис. 2. Верховой торф

Низинный торф - еще более древний вид торфа (до 30000 лет). Это легкое вещество, влажное, состоящее из мелких частиц (рис. 3.). Этот торф легко слеживается, образует комки, впитывает много воды и плохо ее отдает.

Низинный (или темный) - торф нижних слоев, со степенью разложения более 15%. Это более "зрелый" торф, с удельным весом от 350 кг/м³, высоким содержанием гумуса. Низинный торф эффективно используется в качестве основы универсальных плодородных грунтов предназначенных для выращивания рассады и цветочно-декоративных культур. Может быть использован для улучшения грунтов любого состава (от песка до тяжелых суглинков и глин), насыщает минеральную часть почвы органикой и питательными элементами, способствует улучшению физических свойств почв (связывает пески и разрыхляет глины). Низинный торф характеризуется слабокислой или близкой к нейтральной реакцией среды - pH 5,5-7,0. Содержит: азот- 2,5-3%, фосфор до 1% и более, калий- 0,05-0,15%, органические вещества. Торф низинный - основной компонент почвосмеси, обладает высокой поглотительной способностью [2].



Рис. 3. Низинный торф

Торфа содержат: растительные волокна, улучшающие водно-воздушное состояние почвы; гуминовые кислоты, активирующие рост растений; химические элементы: азот, калий, фосфор, кальций, железо, магний и прочие необходимые растениям.

Особой разновидностью верхового торфа является волокнистый торф, который не просеивают и не формуют, как это бывает обычно, а всего лишь дробят на небольшие комья, которые сохраняют волокнистую структуру (рис.4).



Рис. 4. Волокнистый торф

Торф имеет широкие сферы применения. В качестве топлива торф применяется в нескольких видах [3].

Торфяной брикет - высококалорийный продукт большей степени прессования на технологическом оборудовании, заменяет каменный уголь.

Полубрикет - (кусковой) торф, малой степени прессования, производимый непосредственно на торфяной залежи.

Торфяная гранула (пеллеты) - гранулы изготавливаемые из торфа для топлива размером 6, 8, 12 мм, как правило для твёрдотопливных отопительных котлов управляемых автоматикой (рис. 5) [4].



Рис. 5. Пеллеты

Торфогрунт - приготовленный по определенной рецептуре грунт из торфа с добавкой: извести или доломитовой муки, основных минеральных

удобрений (азот, фосфор, калий) и микроэлементов. Такой торфогрунт готовится в тепличных хозяйствах или предприятиями, перерабатывающими торф [4].

1.2. Общетехнические и агрохимические свойства торфа

При выборе направления использования торфа большое значение придается его видовой принадлежности. Например, установлено, что торф травяной и древесной групп богаче гуминовыми веществами и азотом, чем моховой, но беднее углеводами. Древесные виды торфа содержат еще больше гуминовых веществ и меньше углеводов по сравнению с травяными [5].

Важной характеристикой торфа является его показатель степени разложения. Она колеблется в широком диапазоне — от 1-5 до 60-80%. С ее возрастанием количество углеводов в торфе уменьшается, а гуминовых веществ увеличивается.

Степень разложения при определенном ботаническом составе оказывает большое влияние на влагоемкость торфа — по мере ее снижения влагоемкость возрастает. Со степенью разложения в той или иной мере связаны почти все другие свойства торфа. С геоботаническим составом и степенью разложения наиболее тесно связаны свойства и показатели торфа верхового типа. У торфа низинного типа с повышением содержания зольной части и такая связь почти не выявляется [6].

Сельскохозяйственная ценность торфа во многом, а иногда и в основном определяется его органической частью. Органическое вещество торфа состоит из битумов, гуминовых веществ, углеводов, трудногидролизуемых веществ (или целлюлозы) и негидролизуемого остатка (лигнина) [7].

Гуминовая часть представляет для земледелия наибольшую ценность. В составе гуминовых веществ различают гуминовые кислоты и фульвокислоты.

Несмотря на большое количество исследований, структура гуминовой кислоты и природа ее образования еще далеко не изучены.

Установлено, что природные гуминовые вещества торфов представляют собой соединения кислотной природы, содержащие ароматические комплексы и белковоподобные компоненты, отщепляющие при гидролизе аминокислоты. Всего обнаружено более 17 аминокислот. В наибольшем количестве встречаются глутаминовая кислота, глицин и треонин.

Гуминовые кислоты, имея различный химический состав, но общий тип строения, относятся к гетерополиконденсатам, не являющимися химически индивидуальными соединениями.

Состав и содержание гуминовых веществ различны не только в пределах групп торфов, но и для одного и того же вида. Среднее содержание гуминовых кислот в торфе низинного типа составляет 38-40%, переходного – 35-39%, верхового – 24-26%; фульвокислот – 16-17% для торфа низинного типа, 17-19% для переходного и верхового. Гуминовые вещества представлены гумусовыми кислотами, прогуминовыми веществами и гумином [8].

Гумусовые кислоты представляют собой азотосодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты с интенсивной темно-бурой окраской. Гумусовые кислоты по растворимости разделяют на гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты и фульвокислоты.

В состав гумуса входят гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумины.

Гуминовые кислоты — это группа веществ темного цвета, которые выделяются из почвы щелочами и осаждаются кислотами. Они характеризуются высоким содержанием углерода (50—62 %), аморфным состоянием, полидисперсностью (различной величиной частиц) и гетерогенностью [9].

При взаимодействии с катионами гуминовые кислоты образуют соли — гуматы. Гуматы одновалентных катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ образуют в почве

коллоидные растворы — золи, которые легко растворяются и вымываются из почвы. Гуматы двух- и трехвалентных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) находятся в почве в виде нерастворимых гелей, не вымываются, накапливаются в местах образования, больше всего их в верхних слоях почвы.

Гуминовые кислоты — наиболее ценная часть гумуса, они имеют большую собирательную поверхность, играют важную роль в образовании агрономически ценной структуры почвы и основного фонда питательных веществ (прежде всего азот для растений).

Группа гуминовых кислот разделяется на две подгруппы: чёрные (серые) и бурые гуминовые кислоты. Разделение чёрных и бурых гуминовых кислот может быть осуществлено методом высаливания: в 2 н. растворе NaCl чёрные гуминовые кислоты коагулируют и выпадают в осадок. Эти две подгруппы отличаются по содержанию углерода, оптической плотности и другим признакам. Так, у бурых гуминовых кислот оптическая плотность в 2 раза ниже, чем у черных гуминовых кислот, больше относительная молекулярная масса, они более гетерогенны, имеют рыхлую химическую структуру и более лиофильны. Черные гуминовые кислоты характеризуются сродством к Ca^{2+} , в то время как бурые гуминовые кислоты — к полуторным оксидам.

Фульвокислоты — это гуминовые вещества желтого или красного цвета, которые остаются в растворе после выпадения в осадок гуминовых кислот. Фульвокислоты отличаются от гуминовых меньшим содержанием азота, более высокой кислотностью, высокой растворимостью в воде их соединений с минеральной частью почвы. Благодаря высокой кислотности фульвокислоты разрушают почвенные минералы и способствуют перемещению продуктов разложения в нижние слои почвы [10].

Гумины представляют собой комплекс гуминовых веществ с меньшим содержанием углерода и состоят из тех же гуминовых и фульвокислот, высоко полимеризованных, уплотненных и более тесно связанных между

собой.

Прогуминовые вещества (или меланины) представляют собой высокомолекулярные темноокрашенные биогенного происхождения пигменты, образующиеся при окислительной полимеризации фенольных соединений, включая и азотсодержащие.

До сих пор главный принцип разделения гумусовых веществ на гуминовые кислоты и фульвокислоты основан на предположении, что гуминовые кислоты нерастворимы в сильно кислых растворах при $\text{pH} \sim 1-2$, что разделение гумусовых соединений на гуминовые кислоты и фульвокислоты обусловлено различной агрегативной устойчивостью этих групп специфических соединений. Агрегативную устойчивость (устойчивость к агрегации) дисперсной системы определяют по скорости коагуляции, она носит термодинамический характер. В такой дисперсной системе поверхностная энергия скомпенсирована энтропийной составляющей, благодаря чему система проявляет термодинамическую агрегативную устойчивость и в ней не происходит процесс коагуляции. В связи с этим потеря агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы ГВ (в частности молекул гуминовых кислот) приводит к их коагуляции и, как следствие, осаждению в сильно кислой среде (при $\text{pH} \sim 1-2$). Таким образом, из находящихся в растворе ГВ, лишь ГК могут представлять собой агрегативно неустойчивую систему. Разделение смеси гумусовых кислот на ГК и ФК также связано с гидрофильно-гидрофобным балансом молекул ГВ. Известно, что гидрофильность карбоксильной группы ($-\text{COOH}$), замещенной ионом водорода ниже, чем содержащей катионы Na^+ или K^+ ($-\text{COONa}$ и $-\text{COOK}$). При подкислении (до $\text{pH} \sim 1-2$) достаточно концентрированного щелочного раствора гумусовых кислот происходит замещение ионов натрия и калия на ион водорода в кислых функциональных группах, вследствие этого гидрофильно-гидрофобный баланс ГК ещё больше сдвигается в гидрофобную сторону. В результате ГК теряют свою агрегативную устойчивость и выпадают в осадок. Выявлено, что при содержании

гумусовых кислот в количестве, не превышающем определённую концентрацию; подкисление в этом случае не приводит к ассоциации отдельных молекул, и в растворе присутствуют как бы только одни ФК [11].

1.3. Состав минеральной части торфа

Основной показатель качества торфа – его химическая характеристика. Химический состав торфа характеризуется химическим составом растений-торфообразователей.

Растения-торфообразователи состоят из двух основных частей: органической и минеральной. На долю органической части приходится в среднем 95 %, а на долю минеральной – 5 %. Элементный состав органической части торфов составляет: углерода – 45 %, кислорода – 42 %, водорода – 6,5 % и азота – 1,5 %.

Углерод, кислород, водород и азот являются основным строительным материалом органических соединений. Для синтеза сложных органических веществ (белков, фосфатидов, витаминов и пр.) используются и многие соли минеральной части. В составе минеральной части встречается много разных металлов. Основными жизненно важными для растений элементами являются – калий, кальций, магний, сера, фосфор. Кроме того, в ничтожно малых количествах нужны микроэлементы – марганец, цинк, медь, молибден, кобальт, алюминий, бор, бром, йод, фтор и др.

Свойства торфяных почв и сельскохозяйственная их ценность в значительной мере определяются накоплением и формами аккумуляции таких минеральных веществ, как кремний, железо, алюминий, фосфор, кальций, магний, калий и др. [12].

Кремний по распространению в литосфере занимает второе после кислорода место. По данным А. П. Виноградова, среднее содержание его в литосфере 29,5 %. Он входит в состав горных пород, почв и растений, является одним из основных компонентов минеральной части растений-

торфообразователей и торфяных почв. Обладая малой растворимостью в условиях кислой реакции этих почв, он накапливается в больших количествах при минерализации растительных остатков. Значительная часть его в торфяных почвах имеет биогенное происхождение, но в почвах, сформированных при участии делювиального наноса, могут преобладать формы первичных минералов (кварц).

И. Ф. Ларгин указывает, что валовое содержание кремния определяется аморфными формами кремнезема, формами, входящими в состав органоминеральных комплексов, коллоидов, фитолиitaria, а также кварцем биогенного и терригенного происхождения. На долю кремнезема падает до 60 % массы золы растений-торфообразователей, в составе которых обнаружен опал фитолиitaria. Содержание этих кремниевых образований составляет до 14 % от массы золы растений. Эти образования при отмирании растений в условиях кислой среды торфяных почв превращаются в кварц биогенного происхождения, который является более устойчивой формой кремния в условиях болота. Кварц биогенного и терригенного происхождения является основным минералом торфяных почв верховых и низинных болот. Содержание кварца нарастает во всех типах торфяников от центра к окрайкам [13].

В валовом содержании кремния в центральной части верховых торфяников преобладают аморфные формы, а на долю кварца приходится 20—25 % кремния. В низинных торфяниках содержание кварца колеблется в очень широких пределах в зависимости от геологического окружения. При песчаном окружении преобладает кварц. Количество его при этом резко возрастает в придонной и окрайковой зонах торфяника. При глинистом окружении доля кварца не превышает 20 % валового содержания кремния, преобладающей формой кремния является не кварц, а органоминеральные коллоидные и прочие формы. Т. В. Трошичева отмечает, что в процессах превращения кремния в торфяных почвах важное место отводится фитолитарию болотных растений. Однако Х. Финней и Р. Фарнхем

указывают, что растительный опал в торфах имеет в основном форму клеток трав семейства Gramineae, не произрастающих на болоте, а следовательно, он не является новообразованием болотистых растений и привнесен из почв прерий. Авторы утверждают, что в большинстве современных растений верховых болот опал не образуется, хотя и оставляет эту возможность за растениями семейства Eriophorum, Carex и Phragmites. Каковы бы ни были источники опала, видно, что он в ходе почвообразования в условиях кислой среды торфов переходит в более устойчивую форму — кварц, который и накапливается в профиле. В низинных торфяных почвах при щелочной реакции грунтовых вод возможно отчуждение кремния из профиля, на что указывает значительное снижение содержания SiO_2 с глубиной [13].

Содержание **железа** в литосфере составляет 4,65 %. Первоисточником его в почвах являются первичные железосодержащие минералы. При их выветривании железо высвобождается и переходит во вторичные глинистые минералы или находится в аморфной форме. При разрушении вторичных минералов также образуются аморфные формы железа, которые кристаллизуются и образуют минералы группы оксидов и гидроксидов: гематит, гетит, маггемит и др., в результате чего в почвах происходит накопление железа [14].

Главными источниками железа для торфяных почв являются почвообразующие породы прилегающих к болоту суходолов и минеральные породы, подстилающие сам торфяник. Железо, высвободившееся из почвообразующих пород при подзолообразовании на суходолах, передвигается с грунтовыми водами к депрессиям местности, где и накапливается. К. И. Лукашев с сотрудниками считает, что роль грунтовых вод в привносе железа с суходолов сильно преувеличена. По их мнению, основными источниками поступления железа в торфяник являются твердая взвесь, попадающая на поверхность торфяника, и подстилающая торфяник минеральная порода, где под воздействием водорастворимых органических кислот происходит восстановление железа. Однако сильное ожелезнение

торфяных почв при грунтовом напорном питании болота железистыми водами все же свидетельствует о значительном привносе железа с грунтовыми водами с суходолов. Источниками железа для торфяников служат не только минеральные подстилающие породы и грунтовые воды, но и атмосферная пыль, делювиальные и речные наносы. Ландшафты таежной зоны характеризуются повышенной миграцией железа, что связано с бедностью почвообразующих пород кальцием и способностью железа к образованию комплексов с водорастворимыми органическими кислотами при кислой реакции среды. Попадая в торфяные почвы, железо претерпевает ряд трансформаций, связанных со спецификой окислительно-восстановительных условий и переменной валентностью.

Содержание железа в торфяных почвах колеблется в очень широких пределах: от сотых долей процента в пересчете на сухой торф в верховых торфяных почвах атмосферного питания до 1—3 % при грунтовом питании низинных торфяных почв. При питании торфяника напорными железистыми водами содержание железа составляет 5—6 %, а в отдельных случаях достигает 28—35 %.

Железу принадлежит большая роль в болотном почвообразовании и питании растений. Оно активно взаимодействует с гумусовыми веществами, образуя железоорганические соединения. Оно сильно поглощает фосфат-ионы, двухвалентные формы образуют вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Отсутствие железа вызывает у растений хлороз, а высокое содержание двухвалентной формы токсично для растений. Формы аккумуляции железа в торфяных почвах сложны и многообразны. Силикатные формы железа, входящие в состав кристаллических решеток первичных и вторичных (глинистых) минералов, могут реально существовать только в пойменных и делювиально заиленных торфяных почвах. Остальные торфяные почвы практически не содержат первичных и вторичных минералов, и в них преобладает несиликатное, т. е. свободное железо (оксиды и гидрооксиды с различной степенью кристаллизации, аморфные железистые и гумусовожелезистые,

обменные и водорастворимые формы). При изучении форм аккумуляции железа нами определены водорастворимые соединения железа, обменное железо и железо железогумусовых соединений. Железо гидрооксидов и оксидов рассчитывалось по разности между определенными формами [15].

В верховых и низинных обедненных кислых торфяных почвах значительная часть **алюминия** находится в обменной форме. Это объясняется большей подвижностью алюминия по сравнению с железом вследствие двойственной природы алюминия в составе алюмогумусовых соединений [16].

В алюмогумусовых соединениях часть алюминия находится как в обменной форме, так и в составе анионной части гумусовых кислот. В низинных торфяных почвах с нейтральной реакцией практически весь алюминий аккумулируется в форме алюмогумусовых соединений. Существованием нерастворимых комплексных алюмогумусовых соединений и предопределяется возможность относительного и абсолютного накопления алюминия в профиле торфяных почв. Можно полагать, что алюминий входит также и в состав глинистых минералов, попавших в торфяник в форме взвесей.

Фосфор является одним из основных элементов питания. Содержание его в торфяных почвах колеблется в более широких пределах, чем в минеральных (от 0,08—0,15 % в верховых до 0,2 (0,6) % на сухой торф в низинных почвах). В отдельных случаях аккумуляция фосфора может достигать очень больших величин (вивианитовые торфа) [17].

Содержание фосфора в торфяных почвах увеличивается с севера на юг европейской территории России, что свидетельствует о биогенном накоплении этого элемента и усилении биогенности торфяных почв в этом направлении. Если в целинных низинных торфяных почвах Мурманского Севера содержание валового фосфора не превышает 0,05—0,25 %, то в Карельской АР — 0,02—0,44 %, в Полесье Белоруссии 0,1—0,63 %, а Украины — 0,16—0,95 % [18].

Максимальное содержание фосфора в большинстве торфяных почв (кроме содержащих вивианит) приурочено к самому верхнему слою, что свидетельствует о ярко выраженной биологической его аккумуляции и об осаждении фосфора совместно с железом в зоне окисления последнего. Второй максимум фосфора может быть приурочен к нижней части профиля почвы, характеризующейся повышенной зольностью и накоплением железа и алюминия на границе с минеральной породой (низинная обедненная почва болота «Чернореченское»).

Нижние слои низинных торфяных почв, резко обогащенных кальцием (до 6% СаО на сухой торф), обычно бедны фосфором. Высокое содержание кальция в водах на первых стадиях развития болота объясняется щелочной реакцией, существовавшей в это время, которая ограничивала возможности миграции фосфора и привноса его в торфяник из коры выветривания. Способ выражения элементов питания в процентах на сухой торф не дает представления об их запасах в почве из-за очень больших различий в объемной массе торфов. Необходимо подсчитывать запасы этих элементов в определенном слое почвы на гектаре [19].

Верховые торфяные почвы наименее обеспечены фосфором, запасы которого в верхнем 20-сантиметровом слое исключительно низки — 80 кг/га, а в метровом — всего 500 кг/га. Запасы валового фосфора в 20-сантиметровом слое низинных почв составляют около 1,5 т/га, т. е. в 2 раза меньше, чем в бедных фосфором дерново-подзолистых почвах. В метровом слое обедненных и типичных низинных исследованных почв запасы фосфора составляют 2,5—3 т/га, т. е. значительно меньше, чем в минеральных почвах. Следовательно, при освоении этих почв неизбежно возникновение дефицита фосфора для питания растений. Вопрос о формах аккумуляции фосфора в торфяных почвах и степени его подвижности, а значит, и усвояемости растениями приобретает большое научное и практическое значение. В почвах фосфор входит в состав как органических, так и минеральных соединений.

Органические фосфаты представлены соединениями, входящими в состав растительных остатков и животных продуктов их разложения, почвенных микроорганизмов, почвенного гумуса. Питание растений происходит в основном за счет минеральных форм фосфора, а органические фосфаты становятся доступными растению по мере минерализации фосфорорганических соединений. Таким образом, во всех торфяных почвах преобладающая часть фосфатов находится в форме сложных органических соединений, недоступных растению. Хотя освоение этих почв и сопровождается процессами минерализации торфа с освобождением доступных минеральных фосфатов, существует настоятельная необходимость во внесении фосфорных удобрений в осваиваемые почвы (из-за малого содержания фосфора в растениях-торфообразователях и торфах). Запасы фосфора в торфяных почвах значительно ниже, чем в минеральных.

В отдельных случаях (вивианитовые торфа) аккумуляция фосфора может достигать очень больших величин: 2—8 % на сухой торф. Вивианитовые торфа распространены в основном в южной части таежной зоны и в лесостепи [20].

Щелочные и щелочноземельные металлы имеют большое значение в питании растений, а кальций является регулятором процесса торфообразования. Велика роль щелочных и щелочноземельных металлов в аккумуляции и миграции гумусовых веществ в торфяных почвах. Значительный интерес представляет познание процессов взаимодействия этих катионов с гумусовыми веществами. И. А. Хаинский, И. Н. Антипов-Каратаев и Л. Н. Александрова показали, что реакции между этими катионами и водородом функциональных групп гумусовых кислот протекают в строго эквивалентных количествах и обратимы. Эти исследователи считают невозможным образование комплексных соединений гумусовых кислот с катионами K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} вследствие полярного характера гумат-ионов и катионов, вступающих между собой в гетерополярную связь. Считается, что катионы K^+ и Na^+ не обладают способностью к комплексообразованию, а

Ca^{2+} и Mg^{2+} участвуют в этих реакциях очень слабо, да и то только с активными комплексообразователями (этилен-диаминтетрауксусная кислота). Однако, имеются работы, указывающие на возможность образования комплексных соединений гумусовых кислот с кальцием и магнием. В минеральных почвах щелочные и щелочноземельные элементы входят в кристаллическую решетку первичных или вторичных минералов, либо находятся в поглощенном состоянии.

Роль кальция в процессах болотного почвообразования очень велика. М. Флейшер показал зависимость между формирующимся типом торфа и содержанием в нем кальция. М. Н. Никонов считает, что кальций, регулируя почвенную кислотность, является и регулятором торфообразовательного процесса. Количество водорастворимых соединений кальция возрастает при переходе от торфяных почв верховых болот к почвам низинных болот. Однако если в низинных торфяных почвах доля этих соединений составляет лишь около 1 % от валового его количества, то в верховых торфяных почвах они составляют до 25 % от общего его содержания. Наибольшее количество водорастворимых соединений во всех торфяных почвах приурочено к самому верхнему слою, что свидетельствует о биогенном характере его аккумуляции. Нахождение кальция в составе живого вещества защищает его от выноса в условиях кислой реакции торфяных почв. По мере отмирания растений и их минерализации значительная часть водорастворимых солей кальция выносится из профиля торфяной почвы, часть перехватывается новыми поколениями растений, а часть переходит в обменное состояние [11].

В низинных высокозольных торфяных почвах с высоким содержанием кальция некоторая часть его аккумулируется в форме карбоната, а в торфах с высоким содержанием серы — гипса. По мнению М. Н. Никонова, аккумуляция кальция в форме карбоната возможна в высокозольных торфах при содержании CaO свыше 4,8 % на сухой торф. В этом случае все группы органического вещества насыщены кальцием, и создаются условия для его аккумуляции в форме карбоната. Т. В. Трошичева, исследуя минеральные

образования в торфах и болотных растениях, обнаружила в них вторичный кальциевый минерал вивелит. Вследствие того, что в торфяных почвах необменных форм кальция очень мало, а процессы взаимодействия кальция с гумусовыми кислотами носят характер солеобразования и обратимы, существует возможность выноса кальция из профиля этих почв. Следовательно, при культуре на торфяных почвах может возникнуть необходимость в пополнении запасов кальция. Известкование кислых торфяных почв нельзя рассматривать только как прием по сдвигу реакции в начальный период освоения почвы, оно должно быть систематическим с целью пополнения запасов кальция. На севере таежной зоны формируются бедные кальцием торфяные почвы. Торфяные почвы с высоким содержанием кальция имеют здесь ограниченное распространение и приурочены к выходам известняков. На юге таежной зоны, и особенно в лесостепной зоне, увеличиваются площади низинных торфяных почв, богатых кальцием, вследствие лессовидного характера окружающих торфяники пород [21, 22].

Магний наряду с кальцием является одним из элементов питания растений. Известна его роль в биохимических процессах и растениях — он входит в состав хлорофилла. Валовое содержание в литосфере составляет 1,87 %.

Во всех торфяных почвах преобладающей формой аккумуляции магния является форма обменного катиона (в особенности в почвах верховых болот). В обедненных низинных торфяных почвах, имеющих значительно большую зольность по сравнению с почвами верховых болот, магний аккумулируется и в необменной форме. Особенно отчетливо увеличение содержания этой формы магния наблюдается для нижних горизонтов низинных обедненных торфяных почв, имеющих контакт с минеральной породой и отличающихся повышенной зольностью. В низинных типичных торфяных почвах значительная часть магния аккумулярована также в необменной форме.

Магний входит в состав кристаллической решетки многих минералов почвы, как первичных (слюда), так и вторичных (группа монтмориллонита).

Необменный магний в торфяных почвах, очевидно, заключен в кристаллической решетке минералов, привнесенных в толщу торфяной почвы с поверхностно-стоковыми водами и атмосферной пылью. Синтез вторичных глинистых минералов в ходе болотного процесса почвообразования даже в высокозольных торфяных почвах сомнителен. Количество водорастворимых соединений магния нарастает от торфяных почв верховых болот к торфяным почвам низинных болот. Однако в процентах от валового количества магния эта форма преобладает в торфяных почвах верховых болот. Это и предопределяет значительные размеры отчуждения магния в процессе перехода торфообразователей в торф. В этих условиях растения могут страдать от недостатка магния как элемента питания. В низинных освоенных торфяных почвах растения также могут испытывать недостаток магния как элемента питания [23].

Калий является одним из основных элементов питания. Валовое содержание калия в литосфере составляет 2,50 %. Общее содержание калия в торфяных почвах очень низкое, а в исследованных нами колеблется от 0,015 до 0,39 % на сухой торф. Максимальное его количество приурочено к самому верхнему слою, к живым растениям-торфообразователям и является следствием ярко выраженной биологической аккумуляции. Запасы калия во всех типах торфяных почв крайне низкие. Валовые запасы калия составляют от 60 до 434 кг/га в слое 0—20 см, от 128 до 786 кг/га — в слое 0—60 см и от 180 до 1100 кг/га — в метровом слое торфяных почв. Эти почвы намного беднее калием, чем минеральные. Запасы доступных растению форм калия очень низки. После освоения торфяных почв природных запасов калия хватает на создание не более двух-трех урожаев. Следовательно, на торфяных почвах острая необходимость во внесении калийных удобрений возникает с первого же года сельскохозяйственной культуры, так как растения без этих удобрений не дают урожая.

Во всех подтипах торфяных почв калий находится преимущественно в водорастворимой и обменной формах. Необменные формы калия, а также

калий, входящий в кристаллическую решетку минералов, может реально существовать только в заиленных торфяных почвах или минералах, привнесенных на поверхность болота с атмосферной пылью. Максимальное количество водорастворимых соединений калия сосредоточено в живых растениях-торфообразователях. После отмирания растений калий может переходить в обменное состояние, либо перехватываться новыми поколениями растений, либо отчуждаться из почвенного профиля. Ниже живого слоя растений большая часть калия находится в форме обменного катиона [24].

Натрий причисляют к балласту в растении. В то же время для галофитов он необходим. Валовое содержание в литосфере составляет 2,5 %. Содержание натрия в большинстве торфяных почв очень низкое: от 0,016 до 0,083 % на сухой торф, меньше всего в верховых, больше в низинных торфяных почвах. В верхних слоях торфяных почв наблюдается отчетливая аккумуляция натрия. Природа этой аккумуляции неясна. Возможно обогащение верхнего слоя торфа за счет импัลверизации солей в приморских районах. Не исключена и возможность «активного» захвата натрия растениями и его биологической аккумуляции, так как при явном недостатке калия в растений натрий может заменить его отдельные функции (оводненность клеток и др.). Верхняя часть профиля всех почв обогащена водорастворимыми соединениями натрия. Дундас Самес пишет, что при удобрении ряда культур (сахарная свекла, хлопчатник, кормовые корнеплоды, капуста) половина нормы калия может быть заменена натрием без снижения урожая, а дополнительное внесение натрия на фоне калия, по его данным, может увеличивать урожай, на 15—30 % [25].

>----->

Таким образом, установлено, что агрономическая ценность торфа в значительной мере определяется его неорганической частью, составом и

содержанием зольных элементов. Эти свойства торфа, обусловленные водно-минеральным режимом среды образования торфяной залежи, очень часто являются диагностическими при определении его природы.

В составе зольных элементов торфа верхового типа, питающегося в основном за счет биогенной миграции минеральных веществ из нижних горизонтов и поступлений в виде пыли из атмосферы, преобладает кремний. Переходные виды торфа содержат больше алюминия и железа. Низинный торф, питающийся в основном грунтовыми водами, наряду с алюминием и железом обогащен кальцием (до 4-5%).

Таким образом, торф по своей природе и свойствам весьма многообразен. Неоднородность его характерна не только по отдельным видам различных торфяных месторождений, но и в равной мере различным горизонтам и участкам одной и той же торфяной залежи. Это благоприятствует получению из торфа различных продуктов и препаратов и предопределяет комплексность разработки торфяных месторождений. При этом резко возрастает потенциал экономичности и эффективности использования торфа в различных отраслях.

2. Методика и техника эксперимента

Объект исследования – торф Ярославской области (Брейтовский район, с. Брейтово).

2.1. Определение влажности

В основе метода лежит нагревание образца до некоторой температуры и определение потери массы, которая равна массе удаляемой воды.

Температуру нагрева выбирают так, чтобы при определении влажности из топлива удалялась только влага.

Торф предварительно измельчали в ступке и просеивали. Навеску массой $1,0 \pm 0,1$ г помещали в предварительно взвешенный бюкс,

распределяли топливо ровным слоем и высушивали при 150-160 °С. Крышка бюкса при высушивании должна быть рядом. Через 10 мин тигель вынимали, закрывали крышкой и спустя 5 мин переносили в эксикатор. После охлаждения тигля до комнатной температуры, его взвешивали на аналитических весах. Для контроля проводили повторное высушивание пробы в течение 10 мин. Если потеря массы при этом не превышала 0,01 г, анализ считали законченным, в противном случае высушивание повторяли.

Содержание влаги (W^a , %) рассчитывали по формуле (1):

$$W^a = \frac{m \cdot 100}{m_T}, \quad (1)$$

где: m – масса влаги, удаленная при высушивании пробы, г; m_T – масса навески торфа, г. [26].

2.2. Определение зольности

Минеральные вещества, присутствующие в твердом топливе, имеют двойное происхождение. С одной стороны, это песок, глина и другие виды пустой породы, попавшие в топливо при его добыче. Другая часть минеральных веществ связана с торфом. Независимо от происхождения наличие минеральных веществ ухудшает качество топлива, а при высоком содержании часто затрудняет его применение.

Определение зольности основано на сжигании навески топлива и прокаливании остатка до полной минерализации.

Навеску торфа массой $1,0 \pm 0,1$ г помещали в предварительно прокаленную и взвешенную фарфоровую лодочку и ставили в муфельную печь, предварительно нагретую до 250-300 °С. Затем температуру печи в течение 1-2 ч постепенно повышали до 850-875 °С и выдерживали при указанной температуре 1 ч. После этого лодочку вынимали из муфельной печи, охлаждали 5 мин на воздухе и переносили в эксикатор, где она охлаждалась до комнатной температуры. После охлаждения ее взвешивали на аналитических весах. Для контроля проводили повторное прокаливание в

течение 15 мин.

Содержание золы (зольность) (A^a , %) рассчитывали по формуле (2):

$$A^a = \frac{m_z \cdot 100}{m_T}, \quad (2)$$

где: m_z – масса золы, г; m_T – масса торфа, г [27].

2.3. Определение минерального состава

Рентгено-флуоресцентный анализ выполняли на энергодисперсионном спектрометре «Oxford instruments ED-2000» при следующих условиях: рентгеновская трубка с родиевым анодом, фильтр первичного рентгеновского излучения тонкий родиевый, напряжение на трубке 35 кВ, ток 31 мА, время съемки 300 с (для «средних» элементов); фильтр первичного рентгеновского излучения толстый медный, напряжение на трубке 50 кВ, ток 242 мА, время съемки 300 с (для «тяжелых» элементов); фильтр не использует, напряжение на трубке 5 кВ, ток 485 мА, время съемки 300 с (для «легких» элементов).

2.4. Определение ботанического состава и степени разложения

Ботанический состав и степень разложения торфа определяли по микроскопическому методу П.Д.Варлыгина с использованием определительных таблиц Н.И.Пьявченко и А.В. Пичугина [28].

Определение ботанического состава торфа под микроскопом производится по сохранившим клеточную структуру остатками растительных органов — корней и корневищ осок, тростника, хвоща и немногих других трав; по коре и древесине, листочкам сфагновых и бурых (гипновых) мхов. Соотношение этих остатков в торфе существенно изменяется по сравнению с составом торфообразующих фитоценозов не только вследствие разложения или плохой сохранности ряда растительных видов, но также под влиянием вторичных изменений, вызванных

проникновением в торф корневищ позднее поселившихся растений. Например, корневища тростника нередко проникают в торф на значительную глубину и, разветвляясь в нем, обуславливают изменение в истинном ботаническом составе торфа. Смена растительности после болотных пожаров также вызывает проникновение в сохранившийся торф корней иных растений, не участвовавших в его образовании [29].

2.5. Методика выделения металлов из золы торфа

Навеска воздушно-сухого торфа помещалась в фарфоровую чашку и нагревалась в муфельной печи при 600°C до полного выгорания органической части. После этого твердый остаток охлаждался до комнатной температуры и анализировался.

Выделение оксидов кальция и магния осуществлялось в круглодонной колбе (0,5 л), снабженной механической мешалкой и обратным водяным холодильником. Навеска золы в течении 2 ч перемешивалась при температуре 50°C с концентрированной соляной кислотой. По окончании эксперимента содержимое колбы охлаждалось до комнатной температуры и отфильтровывалось под вакуумом на фильтре Шотта. Твердый остаток отмывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы, сушился до постоянной массы и анализировался с целью установления полноты отделения кальция и магния. Раствор хлоридов кальция и магния предварительно упаривался, после чего охлаждался до 0°C . В результате данной операции соли выпадали в осадок, их отфильтровывали под вакуумом, сушили и взвешивали.

Твердый остаток, обогащенный алюминием, подвергался обработке 60%-ной серной кислотой. Температура 110°C , время – 2 часа, соотношение зольный остаток : кислота – 1 : 3 (масс. %). Выщелачивание оксида алюминия(III) проводилось в круглодонной колбе (0,5 л), снабженной механической мешалкой, термометром и водяным обратным холодильником.

По истечении 2 часов реакционная масса сливалась в стеклянный стакан (1,0 л), охлаждалась до комнатной температуры и отфильтровывалась под вакуумом на фильтре Шотта. Полученный фильтрат нагревался до 120-130°C, отгонялась основная масса воды, а остаток охлаждался. При этом выпал осадок, который промывался спиртом и высушивался при 80°C.

Эмиссионный спектральный анализ остатка после выщелачивания оксида алюминия(III) показал на присутствие в его составе достаточно больших количеств Fe, Ti, Cr, Ni, Mo, V, W, Pb, Sn, Zr, Co, редкоземельных металлов, среди которых преобладают Ce, Nd, La, металлов платиновой группы.

Данный концентрат является весьма сложным по составу, содержание элементов изменяется в довольно значительных пределах и они существенно отличаются химическими свойствами. Это осложняет выбор схемы разделения. Среди предпочтительных методов можно назвать экстракцию органическими растворителями, последовательное использование обработки растворами кислот, щелочей, солей и др. Например, лантаноиды селективно количественно концентрируются при pH 4-5 растворами масляной кислоты в хлороформе. Экстракцией из растворов, содержащих сульфосалициловую кислоту, лантаноиды можно отделить от Fe, Al, Ti, Zr, Sn, W, Mo, U, Ca, Ba и Mg. Метод позволяет концентрировать лантаноиды при их содержании в растворе 10^{-2} - 10^{-3} %, что наблюдается в фильтрате после осаждения из него алюминия.

Полученный концентрат перечисленных выше металлов, последующей селективной экстракцией и комплексообразованием может быть разделен на весьма узкие концентраты, обогащенные 2-3 металлами и даже практически одним.

Вольфрам из твердого остатка можно выделить различными путями. Например, твердый остаток вначале растворяют в горячей концентрированной H_3PO_4 . Из растворов вольфраматов щелочных металлов при подкислении выделяется осадок вольфрамовой кислоты, нерастворимый

в избытке азотной, хлорной и серной кислот (в отличие от молибденовой кислоты). Осадок вольфрамовой кислоты растворим в 9-12 н. растворе соляной кислоты. При охлаждении на холоду выделяется белый амфотерный осадок, из нагретого раствора – менее гидратированный желтый осадок. Следует отметить, что вольфрамовая кислота при подкислении соляной кислотой выделяется совместно с кремневой. Для осаждения вольфрамовых кислот можно использовать хинин, бензидин, нитрон и т.д.

Количественное осаждение молибдена(VI) протекает в присутствии купрона в среде уксусной, соляной или серной кислот. Осаждение ведут в присутствии бромной воды во избежание восстановления Mo^{6+} до Mo^{5+} , которые не осаждаются реагентом. Осаждению не мешают Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} . Мешают кремний, вольфрам и тантал, которые загрязняют осадок.

Молибден можно отделить, используя роданиды с последующей экстракцией диэтиловым эфиром и другими экстрагентами.

Выбор схемы разделения узких концентратов элементов обязательно должен учитывать особенности их химических свойств (окислительные и восстановительные, склонность к образованию различных комплексов с органическими и неорганическими реагентами, амфотерность, отношение к кислотам и т.д.).

3. Результаты исследования и их обсуждение

Для изучения содержания химических элементов в зависимости от типа торфа отобрано и усреднено по 10 образцов верхового, переходного и низинного торфа, отобранных в Брейтовском и Ново-Некоузском районах. Образцы торфа массой 500 г отбирали торфяным буром через 1 м по диагонали делянки.



Рис. 6. Карта Ярославской области

Наиболее важными свойствами торфа являются зольность, влажность, степень разложения, структура и ботанический состав, которые представлены в табл. 1.

Агрохимическая характеристика торфов

Показатель	Тип торфа		
	Верховой	Переходный	Низинный
Влажность, W ^a %	62,42	50,80	47,32
Зольность, А%	23,45	38,57	48,86
Степень разложения, R%	45	55	более 75
Общее определение степени разложения торфа	хорошо разложившийся	сильно разложившийся	весьма сильно разложившийся
Степень сохранности растительных остатков	заметны лишь незначительные растительные остатки	Растительные остатки незаметны	Растительные остатки совершенно не различимы
Продавливание при сжимании и мягкость при растирании	Масса торфа продавливается между пальцами слабо.	Масса торфа продавливается между пальцами, пачкая руку. В торфе заметны лишь некоторые растительные остатки.	Легко продавливается и сильно мажет руки.
Цвет воды, вытекающей при выжимании	Вода выделяется редкими каплями, коричневого цвета	отжимается в малом количестве, темно-коричневого цвета	Не отжимается
рН (в КСl вытяжке)	3,5	4,6	5,8
Ботанический состав, %	Кора и древесина сосны, 7 Кора и древесина ели, 5 Кустарниковая растительность, 12 Корни и волокна пушицы, 3 Листья и остатки стеблей, 53 камыш, 2 пушица, 3 Сфагновый мох, 15	Древесина сосны, 7 Кора березы, 5 осока, 5 хвощ, 3 вахта, 3 травянистая растительность, 20 Гипновые мхи, 52 Сфагновый мох, 5	Древесина хвойных, 5 Кора березы, 2 Хвощ, 1 Тростник, 5 Камыш, + Другие травы, 2 Зеленые или гипновые мхи (стебли и спорангии), 85 Сфагновый мох, +

Верховой торф имеет светло-коричневую окраску, высокую влажность (62,42%), низкую зольность (23,45) и среднюю степень разложения (45%). Однако, он обладает большой влаго- и водоемкостью, что важно для развития растений. Образуется такой торф из остатков растений, в основном, мха и кустарников.

Переходный торф имеет темно-коричневую окраску, степень разложения растений более 55 %. Основными его характеристиками является высокая зольность (38,57%) и менее высокая, чем у верхового торфа, кислотность (4,6). Он состоит из перепревших остатков растений и гипновых мхов.

Низинный торф - темно-коричневого, почти черного цвета, высокой степени разложения (более 75%) и зольности (48,86). Образуется торф из гипновых или зеленых мхов.

Важнейшее агрохимическое свойство торфа – это кислотность, выражаемая величиной рН – является типовой характеристикой, которую используют при оценке пригодности торфа для использования в сельском хозяйстве.

Верховой торф характеризуется высокой кислотностью (3,5), что объясняется более высоким содержанием в его составе свободных гуминовых кислот. Переходный торф имеет среднекислую среду (4,6); низинный – близкую к нейтральной (5,8), что объясняется способностью гуминовых кислот образовывать комплексы с металлами (Ca, Mg, Al, Fe и т.д.), количество которых в низинных торфах возрастает.

Низкое значение рН торфа может оказать отрицательное влияние на развитие сельскохозяйственных растений и снизить их урожайность. Поэтому, кислый верховой торф можно использовать как подстилочный материал, переходный – для компостирования с навозом или на щелочных почвах (табл. 2). И только низинный торф может служить прекрасным удобрением для бедных почв [30].

Таблица 2

Требования к качеству торфа для компостирования

Показатель	Норма по ГОСТ Р 51661.2-2000	Значения для переходного торфа
Массовая доля влаги, %, не более	60	50,80
Зольность, %, не более	25	38,57
Засоренность (куски пней, щепы размером свыше 60 мм)	10	Нет
Кислотность (рН солевой суспензии), не менее	2,5	4,6
Степень разложения, %, не менее	15	55

Для минеральной части торфов выполнен рентгено-флуоресцентный анализ, результаты которого приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав минеральной части торфов

Минеральная часть верхового торфа (масс. % от минеральной части, в пересчете на следующие соединения)											
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Cr	TiO ₂	Zn	R ₂ O
0,69	8,56	18,33	1,12	1,99	4,51	0,38	44,24	0,004	0,19	-	1,40
Минеральная часть переходного торфа (масс. % от минеральной части, в пересчете на следующие соединения)											
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Cr	TiO ₂	Zn	R ₂ O
7,56	4,71	3,84	2,34	4,58	15,68	0,14	46,24	0,005	-	0,01	1,19
Минеральная часть низинного торфа (масс. % от минеральной части, в пересчете на следующие соединения)											
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Cr	TiO ₂	Zn	R ₂ O
3,52	2,89	7,95	6,13	2,04	19,68	0,26	48,71	0,012	1,24	0,11	0,89

Анализ данных табл. 3 показывает, что концентрация химических элементов зависит от типа торфа. Химический состав золы в основном представлен железом, кальцием, кремнием и алюминием. Концентрация большинства химических элементов изменяется с глубиной залегания торфа, однако, какой-либо общей для всех элементов зависимости не обнаружено.

В составе зольных элементов торфа верхового типа, состоящего из минеральных частиц растений-торфообразователей или питающегося в основном грунтовыми и поверхностными водами, атмосферной пылью, преобладают железо, алюминий, кальций и кремний. Переходный торф содержит больше кальция и железа. Низинный торф, питающийся в основном грунтовыми водами, наряду с железом, кальцием и алюминием обогащен магнием и фосфором.

Высокое содержание кальция и близкая к нейтральной реакция среды говорит о пригодности низинного торфа в качестве удобрения. Однако большое количество железа (48,71%) неблагоприятно сказывается на подвижности фосфорной кислоты и ее доступности растениям.

Наибольшее количество алюминия отмечено в верховом торфе (8,56%), в переходном и низинном его меньше. Высокое содержание алюминия также вредно для растений.

Содержание остальных элементов в торфе невысоко. Содержание многих элементов в переходном и низинном торфе, выше, чем в верховом, это объясняется более богатым минеральным питанием торфообразующей растительности для этих торфов.

В торфе обнаружены некоторые микроэлементы: марганец, цинк, хром, медь, кобальт, молибден и др. Они аккумулируются гуминовой частью торфа. Наиболее богат микроэлементами низинный торф.

Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа минеральной части усредненной пробы торфа, приведенные в табл. 4, позволяют сделать вывод о том, что в ней содержится широкая гамма элементов, которые могут

быть успешно использованы в различных отраслях промышленности как в индивидуальном виде, так и в форме химических соединений.

Таблица 4

Состав минеральной части торфа

Минеральная часть верхового торфа (масс. % от минеральной части, в пересчете на следующие соединения)							
Sr	Ni	Cu	Pb	V	Co	Ga	Ge
$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,78 \cdot 10^{-3}$	$9,15 \cdot 10^{-3}$	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
Sn	Sc	Zr	Mo	W	Bi	Ce	Sb
$0,65 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$0,06 \cdot 10^{-4}$	$0,15 \cdot 10^{-4}$
Cd	La	Au	Ag	Hg	Pd	Pt	Nb
$0,06 \cdot 10^{-4}$	$0,35 \cdot 10^{-4}$	$0,05 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$0,10 \cdot 10^{-5}$	$0,05 \cdot 10^{-5}$	$0,06 \cdot 10^{-5}$	$0,82 \cdot 10^{-6}$

Химический состав золы торфа зависит от ботанического состава растений, участвовавших в формировании торфяной залежи, поэтому далее ставилась задача изучить основные источники поступления минеральных веществ в торф.

Растительный покров торфяного месторождения, являясь чувствительным реагентом на изменение водно-минерального питания, находит отражение в ботаническом составе торфа и поэтому дает представление о его минеральной части.

Территория Ярославской области расположена в пределах Русской платформы. Фундамент ее состоит из древнейших (докембрийских) кристаллических пород, на которых мощным слоем залегает осадочный чехол.

Самыми древними коренными породами в Ярославской области, выходящими на дневную поверхность, являются пермские слои. Они представлены красноцветными глинами и песчаниками. Над пермскими слоями залегают триасовые отложения, представленные пестроцветной толщей известковых глин и мергелей. Поверх триасовых слоев залегают юрские, в составе которых имеются две толщи: нижняя — представленная черными и серыми глинами с колчеданом, и верхняя — из

железистых и глауконитовых песков с прослойками фосфоритов. Над юрскими слоями залегают нижнемеловые отложения, в составе которых преобладают слюдистые пески, иногда переслаивающиеся черными глинами. Они больше юрских подвергались разрушению и изменению в ледниковую эпоху четвертичного периода.

Основными типами почв в области являются дерново-подзолистые и болотные, представленные большим количеством разновидностей в зависимости от состава материнских пород, рельефа, степени развития почвенных процессов, увлажнения. Их образование связано с кислыми свойствами материнских пород, господством древесной растительности в прошлом и климатическими условиями. Кислотность дерново-подзолистых почв высокая. В результате подзолообразовательного процесса нарушается водный режим почвы — бесструктурный верхний горизонт начинает быстро фильтровать, в то время как отложения минеральных соединений (окиси железа, фосфора и др.) делают нижний горизонт водонепроницаемым, что поднимает уровень грунтовых вод и вызывает, при отсутствии стока этих вод, заболачивание. В южной части области (Переславском районе) наблюдается развитие дернового процесса почвообразования на участках с хорошо развитым травостоем и повышенным содержанием извести в материнских породах. Здесь распространены типичные серые лесные почвы, обладающие высоким естественным плодородием [31].

В пределах области довольно широкое распространение имеет болотный процесс почвообразования, выражающийся в оторфовывании растительных остатков, оглеении минеральной части почвы и накоплении в ней окисных и закисных соединений железа. Болотный процесс почвообразования обычно развивается в слабо сточных и замкнутых понижениях рельефа, где создаются условия застойного увлажнения.

Торфяная залежь низинного типа сложена полностью или более чем на половину низинным торфом, причем слой верхового торфа составляет не более 0,5 м.

Основной зональный тип растительности – леса. Средняя лесистость территории области составляет 45%.

Основными лесообразующими породами из хвойных пород являются ель европейская (*Picea abies*) и сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*), из мелколиственных — береза повисшая (*Betula pendula*), осина (*Populus tremula*), ольха серая (*Alnus incana*).

Из коренных типов леса 19% площади приходится на ельники. Наибольшее распространение имеют ельники зеленомошники, включая ельники кисличные, ельники черничные и ельники брусничные, также встречаются ельники с преобладанием в травяно-кустарничковом ярусе неморальных видов — сныть обыкновенная (*Aegopodium podagraria*), звездчатка дубравная (*Stellaria nemorum*), овсяница гигантская (*Festuca gigantea*), зеленчук желтый (*Galeobdolon luteum*); в сложных ельниках хорошо выражен подлесок из лещины обыкновенной (*Corylus avellana*), клена платановидного (*Acer platanoides*) и бересклета бородавчатого (*Euonymus verrucosus*). В древостое наряду с елью европейской (*Picea abies*) имеются дуб черешчатый (*Quercus robur*) и липа сердцевидная (*Tilia cordata*), а травяно-кустарничковый ярус образован как неморальными, так и бореальными элементами.

Луга на территории области составляют около 12%. В долине Волги и ее крупных притоков распространены пойменные и поемные луга. Суходольные луга развиваются на месте сведенных лесов сухих местообитаний, низинные луга с осоково-злаковым разнотравьем возникают после вырубki заболоченных лесов.

Наибольшим числом видов представлены семейства — осоковые (59), злаки (27), орхидные (26), сложноцветные (20), розоцветные (16), лютиковые (14), зонтичные (11), ивовые (11) и крестоцветные (10). Остальные 69 семейств содержат меньшее число видов, но некоторые из них играют значительную роль как основные ценозообразователи болот. Среди них следует отметить семейства березовые, вахтовые, вересковые, хвощовые и шейхцериевые. По степени приспособленности к жизни в условиях Ярославских болот среди сосудистых растений

облигатные гелофиты составляют 87 (23%) видов, облигатно-факультативные — 212 (57%) и факультативные — 76 (20%).

Около 70% всей флоры болот Ярославской области составляют моховидные. Особый интерес представляет группа растений галофитов — триостренник морской (*Triglochin maritimum*), клубнекамыш морской (*Bolboschoenus maritimus*), дудник болотный (*Angelica palustris*), посконник коноплевый (*Eupatorium cannabinum*). Эти виды приурочены к болотным массивам, питающимся хлоридно-сульфатными водами пермско-триасовой системы.

Исследования показали, что основными растениями-торфообразователями являются: осоки (*Garex* L.), хвощовые (*Equesetaceae* L.) змееголовник (*Dragosephallum* L.), вейник (*Calamagrostis* Adans.), ива (*Salix* L.), береза (*Betula* L.), сосна обыкновенная (*Pinus silvestris* L.), гипновые зеленые мхи (*Bryales*) и кукушкин лен (*Polytrichum commune* L.) [31].

Таким образом, на основе проведенных исследований определены основные растения-торфообразователи; содержание микроэлементов и макроэлементов в золе торфа.

Установлено, что торф по своей природе и свойствам весьма многообразен. Неоднородность его характерна не только по отдельным видам различных торфяных месторождений, но и по различным горизонтам и участкам одной и той же торфяной залежи. Это благоприятствует получению из торфа различных продуктов и препаратов и предопределяет комплексность разработки торфяных месторождений.

На основании агрохимических свойств исследованных торфов и химического состава золы определены наиболее оптимальные области его применения.

1. Низинный тип с влажностью торфа 47,32% можно использовать на подстилку скоту, переходный (влажность 50,80) – при компостировании с навозной жижей, верховой (влажность 62,42) – при компостировании с навозом.

2. Кислотность торфа имеет значение для определения способа компостирования торфа и для выяснения возможности его применения на удобрение в чистом виде. При величине рН менее 5,0 торф на удобрение в чистом виде не пригоден, следовательно верховой и переходный торф можно использовать на удобрение только после его нейтрализации известью или древесной золой. Низинный торф пригоден в качестве удобрения.

3. Переходный и низинный торф, содержащие кальция в количестве более 10 % экономически выгодно использовать в качестве известкового удобрения.

4. Высокое содержание железа (Fe_2O_3) в торфе является отрицательным показателем его агрохимических свойств. Торф с содержанием железа свыше 6 % может неблагоприятно влиять на усвоение фосфора растениями.

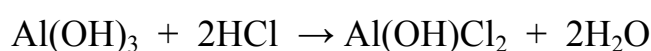
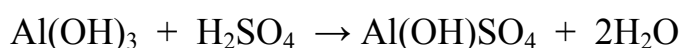
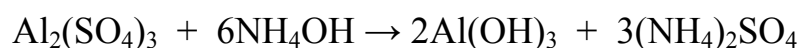
5. Для приготовления торфяных компостов можно использовать все виды изученного торфа любой степени разложения.

6. Сильно разложившийся переходный и низинный торф является полноценным сырьем для производства торфоперегнойных горшочков и питательных брикетов для выращивания рассады овощных культур. Хорошо разложившийся верховой торф является хорошим материалом для приготовления парникового грунта и подстилки [37].

7. Минеральная часть торфа может служить сырьем для получения цветных, редкоземельных, благородных и других металлов.

В результате обработки 100 г зольного остатка было получено 26,8 г сульфата алюминия(III), на основе которого было получено 8 г оксида алюминия(III) с содержанием основного вещества 97,5 масс.%, степень выщелачивания оксида алюминия(III) составила 85 %.

На основе сульфата алюминия(III) также был получен гидроксоалюмохлоридный и гидроксоалюмосульфатный коагулянты.



Количество гидроксоалюмосульфата составило 20,4 г на 100 г остатка или же это составит 16,5 г на 100 г остатка гидроксоалюмохлорида. Наряду с указанными коагулянтами получается сульфат аммония, количество которого составило 28,0 г на 100 г остатка.

После выделения алюминия остаток золы может быть использован в производстве высококачественного цемента, керамики, строительного кирпича, пластмассы и др.

**Использование в научных
и учебных целях.**

Выводы

1. Макро- и микроэлементный состав торфяных отложений, формирующихся на территории Ярославской области характеризуется интенсивным накоплением Ca, Fe, Al, Si, связанных с минеральной частью торфа.

В пределах области довольно широкое распространение имеет болотный процесс почвообразования, выражающийся в оторфовывании растительных остатков, оглеении минеральной части почвы и накоплении в ней окисных и закисных соединений железа.

2. Высокий вклад в накопление макро- и микроэлементов в торфяных отложениях исследуемого района вносят растения-торфообразователи, а также абиогенные факторы среды (атмосферные осадки, геофизическая цикличность).

Основными растениями-торфообразователями являются: осоки (*Garex* L.), хвощовые (*Equisetaceae* L.) змееголовник (*Dragosephallum* L.), вейник (*Calamagrostis* Adans.), ива (*Salix* L.), береза (*Betula* L.), сосна обыкновенная (*Pinus silvestris* L.), гипновые зеленые мхи (*Bryales*) и кукушкин лен (*Polytrichum commune* L.).

3. Анализ содержания элементов показал, что низинный торф содержит в большем количестве практически все исследуемые элементы, по сравнению с верховыми.

4. Результаты анализа минеральной части торфов, позволяют сделать вывод о том, что в ней содержится широкая гамма элементов, которые могут быть успешно использованы в различных отраслях промышленности как в индивидуальном виде, так и в форме химических соединений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крупнов Р.А., Бизин Е.Т. Использование торфа и торфяных месторождений в народном хозяйстве. - М.: Недра, 1992. - 233 с.
2. Справочник по торфу / под ред. Б. Н. Соколова. - М.: Недра, 1982. - 760с.
3. Торф в народном хозяйстве //Научно-практическая конференция, Томск, 25-28 июня 1991 г. / Томский политехнический институт (под ред. С. И. Смольянинова). - Томск: Недра, 1991. - 257 с.
4. Новые процессы и продукты переработки торфа (под ред. И. И. Лиштвана). - Минск: Наука и техника, 1982. - 215 с.
5. Терентьев А.А. Исследования структуры торфа. - Минск: Наука и техника, 1980. - 96 с.
6. Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Изменение химического состава гуминовых кислот в процессе термолиза торфа // Химия твердого топлива. - 1994. - № 4-5. - С. 33-39.
7. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ. - 1992. - 259 с.
8. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ. В сб.: Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука. - 1993. - 298 с.
9. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ. - 1974. - 287 с.
10. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. Дисс. канд. хим. наук. – М.: МГУ. - 1997г. - 135 с.
11. Ковалевский Д.В. Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Дисс. канд.хим.наук. М.:МГУ. - 1998. - 157 с.
12. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.:Наука. - 1989. - 439 с.
13. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.:Гидрометеоиздат. - 1986. - 268 с.

14. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Минеральный состав торфяных отложений. Воронеж: Б.и. - 2001. - 156 с.
15. Перминова И.В. Состав торфа. Дисс. док. хим. наук, М.:МГУ. - 2000. - 359 с.
16. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. В сб. «Гуминовые вещества в биосфере». М.: Наука, 1993.
17. Евдокимова Г.А., Морозова Н.М. Миграция тяжелых металлов из почвы в сельскохозяйственные культуры. // В сб.: Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. Материалы II Всесоюзн. конф., 28-30 декабря 1987. - ч. II. – 1988. - С. 204-209.
18. Терентьев А.А. Исследования структуры торфа /Академия наук Белорусской ССР (АН БССР), Институт торфа (под ред. И. И. Лиштвана). - Минск: Наука и техника, 1980. - 96 с.
19. Яценкевич А.В., Семенов Р.А. Природные элементы в составе торфа.- М.: Химия. - 1986. – 157 с.
20. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И. Технический анализ торфа. - М.: Недра, 1992. - 431 с.
21. Яцевич Ф.С. Торф - сырье для химической переработки: физико - технические основы. - Минск: Наука и техника. - 1981. - 136 с.
22. Состояние и перспективы комплексного использования торфа //Академия наук Белорусской ССР (АН БССР), Институт торфа (ИТ) ; под ред. И. И. Лиштвана. - Минск: Наука и техника, 1975. - 376 с.: ил.. –
23. Никифоров В. А. Разработка торфяных месторождений и механическая переработка торфа. - Минск: Высшэйшая школа, 1984. - 146 с.
24. <http://www.dissercat.com/content/> [Тяжелые металлы (цинк, кадмий, свинец) в системе: торфяная низинная почва:растение].
25. http://www.esoil.ru/images/stories/bulletin/67/Vodyanitskiy_2_06.11.pdf [Бюллетень Почвенного института им. В.В.Докучаева). – 2011. – Вып. 67. – С. 66].

26. ГОСТ 27314-91. Методы определения влаги. Топливо твердое минеральное. М.: Изд-во стандартов, 1990. - 8 с.
27. ГОСТ 11022-95. Методы определения зольности. Топливо твердое минеральное. М.: Изд-во стандартов, 1993. - 10 с.
28. Денисенков В. П. Основы болотоведения. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2000. - 224 с.
29. Голубина О. А. Физикохимия и биология торфа: использование торфа в сельском хозяйстве. Томск:Томский ЦНТИ. – 2011. – 45 с.
30. Горохова В.В., Маракаев О.А. Экосистемы болот Ярославской области: состояние и охрана. Ярославль:ЯрГУ. – 2009. – 160 с.
31. Технологии приготовления комплексных гранулированных удобрений (КГУ), рассадных грунтов и кубиков на основе торфа. – Томск, 2006. – 41 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ.