

УДК 631.636

В. А. ФИЛЬКОВ, А. Д. ПИЛИПЕНКО

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ МОЛДАВИИ

Рассматриваются результаты термического анализа гуминовых кислот, их фракций и фульвокислот светло-серой лесной почвы, выщелоченного и карбонатного черноземов Молдавии. Показано различие в строении молекул гумусовых кислот в зависимости от типа почв, генетического горизонта и механического состава.

В последние годы в нашей литературе появился ряд работ по термоанализу гумусовых кислот почв и ископаемых углей [1, 2, 5—8, 9, 12]. Применение весьма чувствительных методов анализа, дифференциального термического (ДТА) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) позволяет выявить некоторые особенности и различия в строении гуминовых и фульвокислот.

Для изучения термических свойств гумусовых кислот мы исследовали резко различающиеся между собой по морфологии почвы Молдавии:

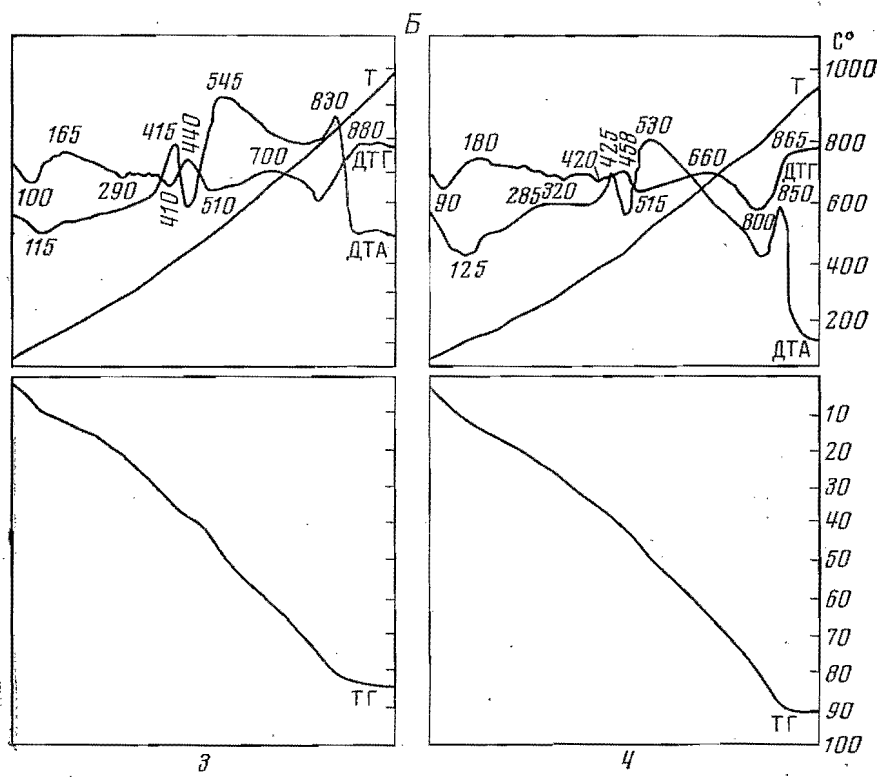
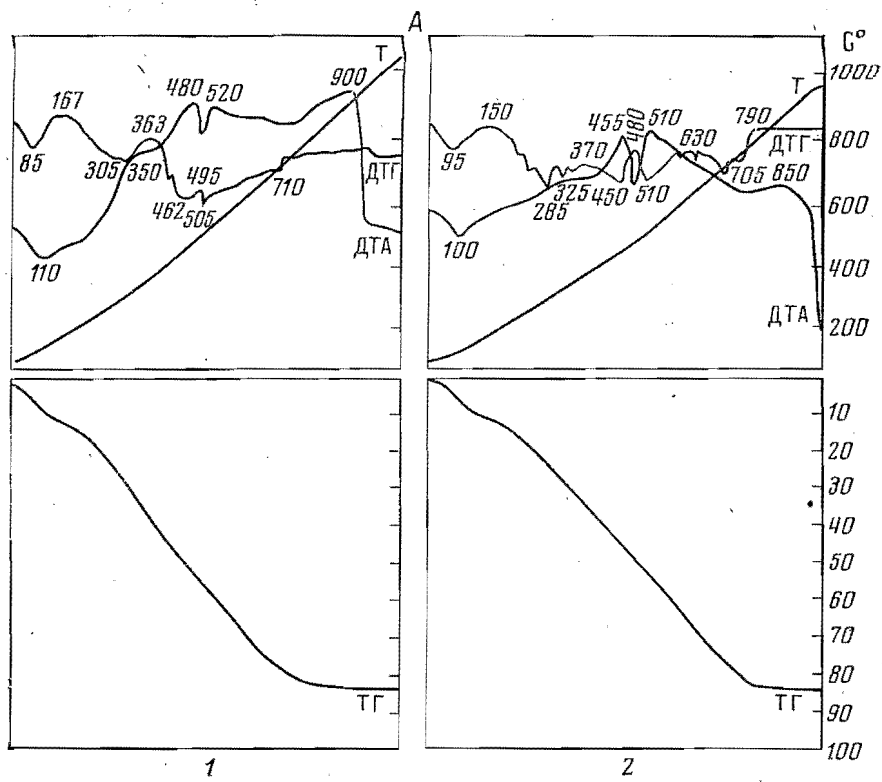
Таблица 1

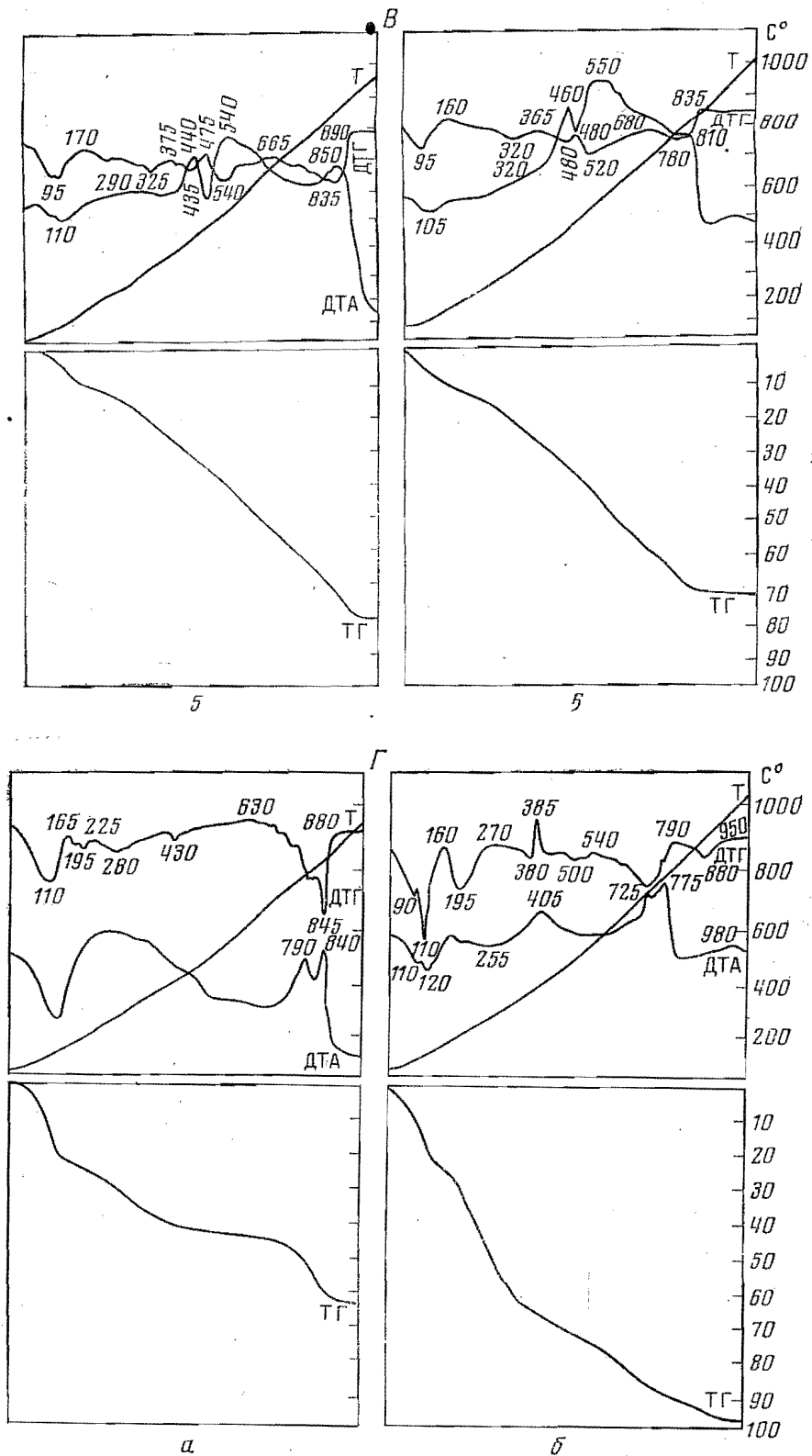
Состав и свойства исследованных почв

Номер разреза. Почва Район	Горизонт и глубина, см	Содержание фракций, %		Гу- мус	Азот общий	C:N	CaCO ₃ , %	pH	Обменные основания, мг-экв/100 г		Гидролитическая кислотность, мг-экв	Степень насыщен- ности основания- ми, %
		<0,001 мм	<0,01 мм						Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺		
70. Светло-серая лесная. Оргеевский	A _д 1—4	29,0	54,6	5,95	0,36	9,6	Нет	6,3	15,0	1,2	3,6	82
	A ₂ 5—15	31,4	54,6	3,97	0,27	8,5	»	5,0	12,5	2,0	10,2	59
	B ₁ 16—26	33,8	54,7	1,66	0,12	8,0	»	5,1	12,7	3,5	8,3	66
	B ₂ 33—43	41,1	59,8	1,25	0,11	6,6	»	5,1	15,0	5,1	7,8	72
54. Чернозем выщелочен- ный. Един- ецкий	A 0—20	31,5	57,3	3,78	0,20	11,0	»	6,9	27,0	6,4	1,8	95
	27—37	36,6	56,8	3,34	0,19	10,2	»	6,9	27,8	6,7	1,6	96
	B ₁ 42—52	35,3	58,9	2,52	0,14	10,4	»	7,1	27,6	4,2	1,3	96
B ₂ 60—70	36,4	58,2	1,72	0,10	10,0	»	7,2	27,9	5,8	0,1	99	
72. Чернозем карбонат- ный. Суво- ровский	A 0—30	28,9	53,5	3,36	0,18	10,8	3,6	7,8	31,6	2,4	Не опр.	
	AB ₁ 35—45	30,7	51,7	3,21	0,16	11,6	5,4	7,9	29,1	4,1	»	
	B ₁ 50—60	35,1	56,1	2,43	0,13	10,8	9,6	7,9	27,4	5,4	»	

светло-серую лесную, выщелоченный и карбонатный слабогумусированные среднемощные черноземы. Общим для них являются тяжелый (тяжелосуглинистый и глинистый) механический состав. Данные о физико-химических свойствах этих почв приведены в табл. 1.

В светло-серой лесной почве содержание гумуса быстро уменьшается с глубиной, в выщелоченном и карбонатном черноземах уменьшение происходит постепенно. Отношение C : N расширяется в направлении от светло-серой лесной почвы к карбонатному чернозему. Карбонатов в пре-





Дериватограммы гуминовых кислот светло-серой лесной почвы (А), выщелоченного (Б), карбонатного (В) черноземов и гор. Апах (0—20 см) на сефадексе Г-50 (Г)

Горизонты и глубина, см: 1—А₂ (5—15), 2—В₁ (16—26), 3—Апах (0—20), 4—В₁ (42—52), 5—Апах (0—20), 6—В₁ (50—60), а—первая фракция, б—вторая

делах гумусовых горизонтов светло-серой лесной почвы и выщелоченного чернозема нет, в карбонатном черноземе вскипание отмечается с поверхности. Наименее насыщена основаниями светло-серая лесная почва. Реакция водного раствора светло-серой лесной почвы — кислая, выщелоченного чернозема близка к нейтральной, карбонатного чернозема — щелочная.

Групповой состав гумуса светло-серой лесной почвы имеет фульватно-гуматный характер. Отношение Сгк : Сфк — 0,8. В карбонатном и выщелоченном черноземах преобладают гуминовые кислоты. Отношение

Таблица 2

Термическая характеристика гумусовых кислот

Почва	Горизонт и глубина, см	Кривая ДТА	
		эндозффекты, $t, ^\circ\text{C}$	экзоэффекты, $t, ^\circ\text{C}$
Гуминовые кислоты			
Светло-серая лесная	A ₂ 5—15	110	350, 480, 520, 900
	B ₁ 16—26	100	325, 455, 510, 850
Чернозем выщелоченный	A _{пах} 0—20	115	290, 415, 545, 830
	B ₁ 42—52	125	235, 425, 530, 850
Чернозем карбонатный	A _{пах} 0—20	110	290, 440, 540, 850
	B ₁ 50—60	105	320, 460, 550, 810
Фульвокислоты			
Светло-серая лесная	A ₂ 5—15	110	340, 570
	B ₁ 16—26	60, 140	390, 570, 790
Чернозем выщелоченный	A _{пах} 0—20	180, 300	195, 400, 530, 600
	42—52	110	355, 480, 540, 685, 780
Чернозем карбонатный	A _{пах} 0—20	180	210, 340, 560
	B ₁ 50—60	120	60, 320, 560

Фракции гуминовой кислоты

Первая фракция			
Чернозем выщелоченный	A _{пах} 0—20	125	255, 790, 840
	Вторая фракция		
	A _{пах} 0—20	100, 255	120, 405, 725, 775, 980

Сгк : Сфк соответственно 1,7—2,3 и 2,2—2,5. Эти величины близки к средним данным [11].

Термоанализ гумусовых кислот, препараты которых извлекали по Кононовой и Бельчиковой [4], проведен на дериватографе системы Paulik F., Paulik J., Erdely L. [14], при свободном доступе воздуха в печное пространство со скоростью нагревания 10 град/мин. Навеска для анализа составляла 100 мг, а эталоном для сравнения служила прокаленная окись алюминия. Съемка ДТА- и ДТГ-кривых выполнена в интервале 20—1000°. Анализу подверглись гуминовые и фульвокислоты исследованных почв, а также фракции гуминовой кислоты, выщелоченного чернозема, выделенные на сефадексе типа Г-50. Кривые ДТА и ДТГ, характеризующие препараты гуминовых кислот (рисунок), показывают, что разложение кислот включает ряд термических реакций, отражающих физические и химические изменения, происходящие в гумусовых кислотах при нагревании. Имеющиеся в литературе данные [1, 2, 6—8, 12, 13, 15, 16] позволяют дать некоторую расшифровку полученных результатов.

В гуминовых кислотах (табл. 2) исследованных почв в низкотемпературной области (от 60 до 200°) протекают эндотермические реакции

с наибольшим эффектом при 100—125°. Этот эффект связан с удалением гигроскопической воды с выделением некоторых летучих продуктов, имеющих характерный запах, и с дегидратацией гуминовых кислот. На долю гигроскопической воды приходится около 4%, в то время как потеря веса при эндотермической реакции составляет 10—13%.

С повышением температуры эндотермические реакции переходят в экзотермические со слабыми максимумами на кривых ДТА при 285—350°. Экзотермические эффекты в данной области объясняются

Таблица 3

Термовесовая характеристика гуминовых кислот

Почва	Горизонт и глубина, см	Кривые ДТГ и ТГ	
		t° максимумов потери веса	потеря веса, % от исходной навески для максимумов
Гуминовые кислоты			
Светло-серая лесная	A ₂ 5—15	95,305,462,505	11,6;26,2;18,2;22,0
	B ₁ 16—26	95,285,325,450,510,705	10,0;16,5;6,4;15,8; 17,5;15,0
Чернозем выщелоченный	A _{пах} 0—20	100,290,410,510,790	12,9;12,9;13,6;25,8;18,5
	B ₁ 42—52	90,320,420,515,800	12,0;16,2;11,4;22,5;24,0
Чернозем карбонатный	A _{пах} 0—20	95,325,435,540,835	11,4;17,6;8,0;20,2;24,3
	B ₁ 50—60	95,320,460,520,780	10,4;15,8;11,1;20,6;13,2
Фульвокислоты			
Светло-серая лесная	A ₂ 5—15	95,230,580,570	10,8;35,7;14,5;9,0
	B ₁ 16—26	125,250,550,780	9,8;35,2;26,9;10,0
Чернозем выщелоченный	A _{пах} 0—20	160,300,600	9,0;34,2;27,8
	B ₁ 42—52	100,220,470,540,710,775	10,5;32,1;11,8;11,7; 6,8;2,2
Чернозем карбонатный	A _{пах} 0—20	100,220,325,560,760	9,0;22,1;14,7;21,4;6,8
	B ₁ 50—60	90,200,540,730	13,0;38,1;17,5;8,4
Фракции гуминовой кислоты			
Первая фракция			
Чернозем выщелоченный	A _{пах} 0—20	110,195,280,430,845	22,0;4,0;13,2;5,8;17,6
Вторая фракция			
	A _{пах} 0—20	90,110,195,390,500, 725,800	12,0;11,8;21,7;20,0; 8,7;17,3;6,4

реакциями окисления преимущественной периферической части молекул, дальнейшей дегидратацией и процессами декарбоксилирования стабильных групп COOH. Экзотермические реакции сопровождаются потерей веса от 13 до 26%, причем наибольшая потеря отмечена для гуминовых кислот верхнего горизонта светло-серой лесной почвы; в черноземных почвах потеря колеблется от 13 до 18% (табл. 3).

Следующая группа максимумов экзотермических эффектов на кривых ДТГ, близкая к температурным максимумам потери веса на кривых ДТГ, отмечена в пределах 415—480°. Эта группа реакции, вероятно, связана с дальнейшей деструкцией периферической части молекул гуминовых кислот и началом разложения ядра. Потеря в весе оказывается меньшей, чем в предыдущей реакции, и составляет 8—18%. Как и в рассмотренном выше случае, максимум потери веса относится к верхнему горизонту светло-серой лесной почвы, а минимум — к верхнему горизонту карбонатного чернозема.

Третья группа экзотермических реакций, отмеченная на дериватограммах гуминовых кислот с максимумами при 510—550°, связана с деструкцией ароматических структур ядра молекул. Данные реакции протекают с окислением выделяющегося углерода. В этой области термостой-

кость гуминовых кислот возрастает от светло-серой лесной почвы к карбонатному чернозему, что, вероятно, связано с природой минеральной части и ее характером взаимодействия с гуминовыми кислотами.

Четвертая группа экзотермических реакций, отмеченная на кривых ДТА с максимумами при 810—900°, протекает у гуминовых кислот выщелоченного и карбонатного черноземов с потерей веса и возможно связана с деструкцией фенолов и азотистых гетероциклов [7], а у гуминовых кислот светло-серой лесной почвы — без изменений веса.

Таким образом, гуминовые кислоты исследованных почв имеют одинаковое количество реакций, отмеченных на кривых ДТА, одна эндотермическая и четыре экзотермических, проходящих в весьма близких температурных интервалах. Некоторые сдвиги для термических реакций гуминовых кислот из различных почв могут быть обусловлены ограниченным временем нагревания (1 час 38 мин.), в течение которого органическое вещество не успевает полностью сгореть. Об этом говорит различие в весе между конечным результатом на термогравиметрической кривой и содержанием золы. На термическую стабильность реакций, по-видимому, также влияет обуглероженность исследованных веществ, количество золы, в состав которой по предположению Титовой [10] может попадать и наиболее дисперсная часть глинистых минералов, и форма связи минеральной части с молекулой гуминовой кислоты. Вероятно говорить о некоторых различиях можно лишь между светло-серой лесной почвой и черноземами, т. е. между различными типами. Это особенно подчеркивается на кривых ДТГ, где неодинаково количество температурных максимумов потери веса и величина этой потери. Различия между генетическими горизонтами, как и следовало ожидать, наиболее четко прослеживаются у светло-серой лесной почвы.

В соответствии с представлением о гуминовых кислотах как о гетерогенных веществах на сефадексах типа Г-50 были выделены две фракции по методике, изложенной в работе Дубина и Филькова [3]. Первая фракция с молекулярным весом более 10000 и вторая менее 10000 по декстрану.

Дериватограммы первой и второй фракций гуминовой кислоты выщелоченного чернозема представлены на рисунке, Г. При некотором сходстве фракций они различаются как по количеству эндотермических и экзотермических реакций, так и их температурных максимумов на ДТА, а также характером ДТГ и ТГ, что говорит о различии в строении молекул. Очевидно, что дериватограмма гуминовой кислоты есть результирующая дериватограмм обеих фракций. Так, например, для первой фракции отмечен эндотермический эффект при температуре 255°, для второй фракции при этой же температуре прослеживается экзоэффект (рисунок, Г), в то время как у гуминовой кислоты в целом эффекта при данной температуре нет (рисунок, Б). Возможно также наложение близких температурных эффектов.

Первая и вторая фракции гуминовой кислоты выщелоченного чернозема различаются также по неодинаковой потере веса при термическом разложении. В то время как во второй фракции происходит почти полная потеря веса, у первой фракции теряется только 65% веса, причем на кривой ТГ отмечается тенденция дальнейшей потери веса. Вероятно в последующих исследованиях целесообразно увеличить время процесса термической деструкции гумусовых веществ.

Дериватограммы фульвокислот исследованных почв показывают отличительные черты в их строении. Число эндоэффектов колеблется в пределах 1—2 и зачастую сдвигаются в область более высоких температур в сравнении с гуминовыми кислотами. Наиболее характерны эндоэффекты в интервале 160—180°. Количество экзоэффектов в образцах из разных почв и генетических горизонтов изменяется от 2 до 5, но во всех случаях отмечаются экзоэффекты в температурных интервалах от

320—400 и от 530 до 570°. Учитывая, что примерно в этих же интервалах эффекты отмечаются и у гуминовых кислот, эти эффекты можно считать наиболее характерными, отражающими основные элементы строения гуминовых и фульвокислот периферическую и ядерную часть молекул. Дополнительные экзо- и эндоэффекты отражают особенности строения, связанные с генетическими особенностями данных почв и их горизонтов. С учетом этого четко прослеживаются различия между препаратами фульвокислот из светло-серой лесной почвы, выщелоченного и карбонатного черноземов, а также между их генетическими горизонтами.

Весьма интересным является отношение потери веса в высокотемпературной области при деструкции ароматических структур ядерной

Таблица 4

Отношение веса ароматической части молекул к алифатической

Почва	Горизонт	Глубина, см	Отношение веса ядерной части к весу периферической	
			гуминовые кислоты	фульвокислоты
Буряя лесная тяжелосуглинистая	AB	5—15	1,40	0,45
		21—31	1,35	—
Светло-серая лесная легкоглинистая на средней глине	A _д B ₁	5—15	1,56	0,63
		16—26	2,20	1,05
Серая лесная тяжелосуглинистая	A _д A ₁	1—8	1,46	0,82
		10—20	1,50	—
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый	A _{пах} B ₁	0—20	1,66	0,80
		42—52	1,68	1,01
Чернозем типичный легкоглинистый	A _{пах} A	9—19	1,79	0,78
		27—37	1,80	—
Чернозем карбонатный тяжелосуглинистый	A _{пах} B ₁	0—20	1,76	0,77
		50—60	1,25	0,68
Чернозем слитой глинистый	A _{пах} A	8—18	3,20	0,93
		30—40	2,00	—
Пойменная луговая глинистая	1 2	10—20	1,69	1,02
		37—47	1,77	—

части молекул к потере веса при температуре ниже 500°, когда преимущественно происходит деструкция периферической части молекул гумусовых кислот. Для вычисления этого отношения были взяты также данные, полученные Дубиным [1]. Несмотря на то, что данные Дубина получены при скорости нагрева 5,6 град/мин, а приводимые в статье — получены при скорости нагрева 10 град/мин, рассчитанные отношения весьма близки между собой (табл. 4).

Отмечается, что у гуминовых кислот ядерная часть преобладает над периферической частью молекулы и их отношения близки у исследованных типов и подтипов почв. Устанавливается существенное различие лишь между лесными почвами (бурыми и серыми) и степными почвами (черноземами). Резко выделяется слитой чернозем.

В фульвокислотах преобладают алифатические компоненты, составляющие периферическую часть вокруг ароматической основы ядра молекулы. Это четко подчеркивает различие между гуминовыми кислотами и фульвокислотами.

По сложности строения среди фульвокислот выделяются фульвокислоты слитого чернозема и пойменно-луговой почвы.

По-видимому, приведенными данными можно подтвердить, что увеличение иловатой части почв способствует усложнению молекул, как гуминовых, так и фульвокислот. В глинистых горизонтах почв это отношение для гуминовых кислот превышает 2, а фульвокислот приближается к 1.

Выводы

1. Термическое разложение гумусовых кислот из почв Молдавии показало, что при общем сходстве в строении гуминовых и фульвокислот они существенно различаются между собой. Причем у гуминовых кислот отмечается более однородное строение в исследованных почвах и по генетическим горизонтам, чем у фульвокислот.

2. Выделенные на сефадексе фракции гуминовой кислоты выщелоченного чернозема отличаются между собой дифференциацией термозффектов, их числом, интенсивностью и потерей веса, а также термостойкостью, что указывает на их различное строение. Свойства гуминовых кислот определяются соотношением фракций.

3. Термический анализ довольно четко выявил изменение в ходе разложения препаратов гумусовых кислот светло-серых лесных почв и карбонатных черноземов в низкотемпературной области (до 500°), когда преимущественно разрушается периферическая часть молекул, и в высокотемпературной области, в которой происходит разложение ядерной части молекул. Отношение потери веса ядерной части молекул к периферической у гуминовых кислот более высокая, чем у фульвокислот. Между гумусовыми кислотами основных почв Молдавии по этому признаку отмечаются различия как между типами почв и генетическими горизонтами, так и в зависимости от механического состава.

Литература

1. Дубин В. Н. Физико-химическая характеристика гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. Автореф. дис., Кишинев, 1968.
2. Дубин В. Н. Термическая характеристика и кинетические параметры термодеструкции гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. Почвоведение, 1970, № 9.
3. Дубин В. Н., Фильков В. А. Фракционирование гуминовых кислот некоторых почв Молдавии через сефадексы. Почвоведение, 1968, № 5.
4. Кононова М. А., Бельчикова Н. П. К изучению природы гумусовых веществ почвы приемами фракционирования. Почвоведение, 1960, № 11.
5. Климов Б. К., Кухаренко Т. А., Чибисова К. И. Термографическое исследование гуминовых кислот ископаемых углей. Докл. АН СССР, 1953, т. 42, № 5.
6. Кухаренко Т. А. Современное состояние наших знаний о структуре и свойствах гуминовых кислот ископаемых углей. Тр. Ин-та горючих ископаемых, т. 5, 1955.
7. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. Изд-во МГУ, 1974.
8. Орлов Д. С., Дубин В. Н., Елькина Д. М. Пиролиз и дифференциальный термоанализ гумусовых веществ почвы. Агрехимия, 1968, № 1.
9. Пилипенко А. Д. Состав и свойства гумусовых кислот в почвах Молдавии. Автореф. дис., Кишинев, 1974.
10. Титова Н. А. О природе зольной части гуминовых кислот сухостепного ряда. Почвоведение, 1969, № 1.
11. Фильков В. А. Заметки о гумусе почв Молдавии. Уч. зап. КГУ, т. 93, 1968.
12. Шурьгина Е. А., Ларина Н. К., Чубарова М. А., Кононова М. М. Дифференциально-термический и термовесовой анализы гумусовых веществ почвы. Почвоведение, 1971, № 6.
13. Kodama H., Schnitzer M. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of fulvic acid. Soil Sci., v. 109, № 5, 1970.
14. Paulik F., Paulik J., Erdey G. Der Derivatograph. Z. anal. Chem., Bd 160, № 4, 1958.
15. Schnitzer M., Hoffman J. Pyrolyses of soil organic matter. Soil Sci. Soc. America Proc., v. 28, № 4, 1964.
16. Turner R. C., Schnitzer M. Thermogravimetry of the organic matter of a podzol. Soil Sci., v. 93, № 4, 1962.

Кафедра почвоведения и
агрехимии КГУ

Дата поступления
1.XII.1975 г.

V. A. FILKOV, A. D. PILIPENKO

THERMAL ANALYSIS OF MOLDAVIAN SOIL HUMUS ACIDS

Results of thermal analysis of humic and fulvic acids extracted from a light-grey forest soil and leached and calcareous chernozems of Moldavia are considered. It has been found that differences in the structure of humic acid molecules and the degree of their condensation depend on soil type, genetic horizons and texture of the soil.