

ХИМИЯ И АГРОХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.417.2

В. А. ЧЕРНИКОВ, В. А. КАСАТИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ
СОЛОНЦОВОГО КОМПЛЕКСА ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ

Показано, что наименьшей термической стабильностью характеризуются гуминовые кислоты чернозема и гор. А₁ малонатриевого солонца.

По соотношению периферических и центральных частей в молекулах гуминовых кислот располагаются в ряд: ГК чернозема > ГК солонца малонатриевого, гор. А₁ > ГК солонца многонатриевого, гор. А₁ > ГК иллювиальных горизонтов солонцов мало- и многонатриевого.

Изучение органического вещества почв термографическим методом имеет определенное значение для выявления структурных особенностей гумусовых соединений. Исследованиями Дубина [1], Орлова и др. [4], Касатикова и Черникова [2], Черникова и Кончица [7], Шурыгиной и др. [8] показано, что характер пиролиза гумусовых кислот определяется их свойствами и природой связи с неорганическими компонентами.

Применение дериватографии с расчетом кинетических параметров реакций пиролиза гумусовых кислот позволяет оценить их термическую стабильность, количественно определить соотношение центральных и периферических частей. Значительную информацию дает этот метод при изучении свойств органо-минеральных соединений.

В настоящей работе приведены результаты исследований препаратов гуминовых кислот (ГК) почв солонцовых комплексов методом дериватографии.

В качестве объектов исследования были выбраны почвы солонцового комплекса подзоны южных карбонатных черноземов Целиноградской области: 1) чернозем южный карбонатный среднесуглинистый — гор. А₁; 2) солонец лугово-степной малонатриевый среднесуглинистый — гор. А₁ и В₁; 3) солонец лугово-степной многонатриевый среднесуглинистый, гор. А₁ и В₁.

Подробная характеристика данных почв приведена в работе Кирюшина [3]. ГК из исследуемых почв были выделены препаративно по методике Орлова и др. [5] из больших навесок почв. Очистку щелочных вытяжек от взвешенной минеральной фракции, разделение гуминовых и фульвокислот проводили на суперцентрифуге С-100. Часть полученных таким образом ГК подвергали дальнейшей очистке от зольных компонентов путем переосаждения, заключающегося в попеременном воздействии HCl, HF и NaOH. Обработку 0,4%-ным HF проводили для удаления SiO₂. В ходе очистки с применением электродиализа достигали уменьшения зольности ГК с 5—36 до 0,5—3,5%. Высушивание ГК проводили при 40°.

Таким образом были получены образцы препаратов ГК различной зольности. Элементный состав полученных препаратов приведен в нашей работе [6].

Процесс термодеструкции препаратов ГК исследовали на установке «Дериватограф». Скорость поднятия температуры 5° в мин., продолжительность съемки 200 мин., интервал нагрева от 20 до 1000°.

ГК снимали в смеси при соотношении 1:2,5 (100:250 мг) с химически чистой прокаленной окисью алюминия, которую использовали также в качестве эталона.

На дифференциально-термических (ДТА) кривых (рис.) исследованных ГК отмечается один эндотермический эффект при 80—95° и ряд экзотермических эффектов в области 200—650°. Для всех ГК характерно разделение экзотермических эффектов на две группы: низкотемпературную при 200—350°, в области которой происходит пиролиз периферической части молекулы ГК, и высокотемпературную, в которой происходит пиролиз центральной части молекулы ГК [1, 4, 7, 8].

Для количественной оценки соотношения периферических и центральных частей в гумусовых кислотах нами предложено использовать отношение потери веса в низкотемпературной области к потере веса в высокотемпературной области [7]. Следует отметить, что температурные пределы низкотемпературной и высокотемпературной областей в известной мере условны, поскольку они устанавливаются исключительно на основе экспериментально полученных термограмм, и для отдельных гумусовых кислот

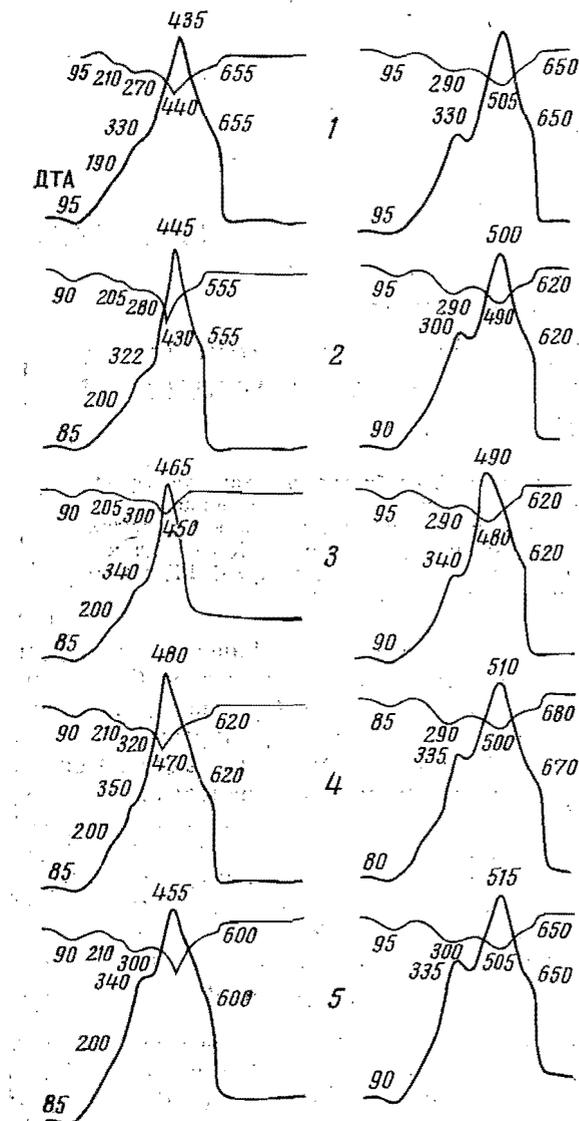


Рис. Дериватограммы гуминовых кислот

Слева — зольные препараты, справа — обеззоленные препараты. Гуминовые кислоты: 1 — южного карбонатного чернозема, гор. А; 2 — солонча малонариевого, гор. А; 3 — то же, гор. В; 4 — солонча многонариевого, гор. А; 5 — то же, гор. В.

эти пределы могут изменяться. Несмотря на условность подразделения термических реакций разрушения гумусовых кислот в каждом отдельном случае, этот показатель является довольно информативным.

Для зольных препаратов ГК (рис. 1) характерно наличие четырех экзотермических эффектов. Низкотемпературные — при 190—200 и 320—340° — выражены слабо, их интенсивность зависит от зольности ГК. Об этом свидетельствует наличие четко выраженных экзотермических эффектов в

низкотемпературной области у ГК чернозема и гор. В₁ многонариевого солонца, которые имеют наименьшую зольность по сравнению с другими ГК (табл. 1).

Существенные различия между зольными ГК проявляются также в величинах максимумов температур эндо- и экзоэффектов. Наиболее высокий максимум температуры эндоэффекта характерен для ГК чернозе-

Таблица 1

Термографическая характеристика препаратов гуминовых кислот

Почва	% зольности ГК	ДТА, максимальная температура, °С		ДТТ				
		эндоэффектов	экзоэффектов					
Чернозем южный карбонатный, гор. А ₁	5,2	95	190,330,435,655	95	210	270	440	
				10,9	10,9	20,7	53,3	
	1,5	95	330,510,650	95	290	505	650	655
Солонец малонариевый, гор. А ₁	9,9	85	200,322,445,555	10,6	28,3	58,9	2,2	2,7
				90	205	280	430	
	1,5	90	330,500,620	15,8	11,2	15,3	55,0	
Солонец малонариевый, гор. В ₁	36,0	85	200,340,465	90	205	300	450	555
				17,0	14,9	19,1	48,9	2,3
	3,5	90	340,490,620	95	290	480	620	
Солонец многонариевый, гор. А ₁	10,9	85	200,350,480,620	12,1	34,0	49,5	3,0	
				90	210	320	470	620
	1,2	80	335,510,670	11,5	5,1	21,8	56,5	3,8
Солонец многонариевый, гор. В ₁	3,1	85	200,340,455,600	85	290	500	680	
				12,5	33,2	51,2	3,1	
	0,5	90	335,515,650	90	210	300	445	600
			14,6	11,0	23,2	45,1	3,7	
				95	300	505	650	
				14,5	32,6	47,3	3,1	

Примечание. Числитель — максимальная температура эффекта, °С; знаменатель — потеря веса, % от общей.

ма и равен 95°. При этой температуре происходит не только удаление адсорбционной воды, но и расщепление молекулы гуминовой кислоты [1, 4, 8]. Об этом свидетельствует значительная потеря веса, приходящаяся на этот эффект (табл. 1).

Величины температурных максимумов экзоэффектов различаются также в зависимости от вида ГК. Наименьшая температура первого экзоэффекта отмечается у ГК чернозема. Величина температурного максимума второго экзоэффекта минимальна для ГК чернозема и солонца малонариевого гор. А₁. Для этих же кислот отмечается наименьшая величина температуры экзоэффекта, характеризующего пиролиз центральной части ГК.

Из сопоставления данных по потере веса зольных ГК в результате реакций, протекающих в низко- и высокотемпературных областях, следует, что в построении молекул ГК гор. А₁ чернозема и солонцов центральная часть принимает наибольшее участие (табл. 2). Отношение потери веса в низкотемпературной области к таковой для высокотемпературной у всех ГК < 1 и колеблется от 0,45 у ГК гор. А₁ до 0,69—0,71 в гор. В₁ солонцов. Следовательно, солонцовый процесс оказывает существенное влияние на соотношение периферических и центральных частей

Таблица 2

Соотношение периферических и центральных частей (z) в молекулах гуминовых кислот

Почва	Зольные ГК		z	Обеззоленные ГК		z
	потеря веса, % от общей			потеря веса, % от общей		
	низкотемпературная область	высокотемпературная область		низкотемпературная область	высокотемпературная область	
Чернозем южный карбонатный, гор. А ₁	31,6	56,0	0,56	28,3	61,1	0,46
Солонец малонатриевый, гор. А ₁	26,5	57,3	0,46	26,9	54,9	0,49
То же, гор. В ₁	34,0	48,9	0,69	34,0	52,5	0,65
Солонец многонатриевый, гор. А ₁	26,9	60,3	0,45	33,2	54,3	0,61
То же, гор. В ₁	34,2	48,8	0,71	32,6	50,4	0,65

ГК и способствует формированию в иллювиальных горизонтах ГК с относительно более развитой периферической системой.

Для обеззоленных препаратов ГК в отличие от зольных наблюдаются отсутствие экзоэффектов при 190—200° и более высокие максимумы температур, эндо- и экзоэффектов (рис. 1). Наиболее сильно повысилась температура пиролиза центральной части у ГК чернозема — на 75°. При обеззоливании произошло также изменение величин потерь веса, приходящихся на экзоэффекты. В частности, увеличился процент потери веса, приходящийся на экзоэффект при 320—350°, что связано с отсутствием экзоэффектов при 200° и появлением на ДТГ вместо двух эффектов потери веса при 200 и 330° одного — при 290° (табл. 1).

Расчет соотношения периферических и центральных частей обеззоленных ГК (табл. 2) показал, что основные закономерности, отмеченные выше для зольных ГК сохраняются, и по степени участия циклических группировок в молекулах обеззоленных ГК они располагаются в ряд: ГК чернозема > ГК солонца малонатриевого, гор. А₁ > ГК солонца многонатриевого, гор. А₁ > ГК иллювиальных горизонтов мало- и многонатриевого солонцов.

В результате обеззоливания происходит более детальное разделение периферических и центральных частей за счет слияния экзоэффектов при 190—200 и 320—350° в один при 330° и значительном повышении температуры пиролиза центральной части ГК.

Для более полной характеристики термической стабильности ГК проводили определение энергии активации (E) и константы скорости пиролиза (K_0) ГК по методике, описанной в работах Черникова и Кончица [7], Гарнера и Шницера [9]. Полученные результаты (табл. 3) показывают, что величины E зависят от генетических особенностей исходных почв и зольности препаратов ГК. Так, например, энергия активации реакции дегидратации (реакция 1) изменяется от 7,06 ккал/моль у ГК гор. А₁ многонатриевого солонца до 12,68 ккал/моль у ГК гор. А₁ малонатриевого солонца. Наибольшие значения этой величины характерны для ГК малонатриевого солонца, имеющих высокую зольность.

Наименьшие значения величины E получены для ГК многонатриевого солонца гор. А₁ и В₁. Значения величины K_0 данной реакции изменяются в той же последовательности. Наиболее высокие значения величин E и K_0 экзотермических реакций зольных ГК характерны для гор. А₁ солонцов, а наименьшие — для черноземов. Причем, если у ГК чернозема и солонца малонатриевого значения E пропорциональны температуре и мак-

Таблица 3

Кинетические параметры термодеструкции гуминовых кислот

Номер реакции	Зольные ГК					Обеззоленные ГК				
	экспериментальные		вычисленные			экспериментальные		вычисленные		
	$\frac{d\omega}{dT}$, мг/г	T_M , °K	ΔT , град	E , ккал/моль	K_0 , мин. ⁻¹	$\frac{d\omega}{dT}$, мг/г	T_M , °K	ΔT , град	E , ккал/моль	K_0 , мин. ⁻¹
Чернозем										
1	0,15	373	75	9,15	$3,6 \cdot 10^4$	0,11	373	75	9,15	$3,6 \cdot 10^4$
2	0,20	483	86	13,25	$1,83 \cdot 10^5$	—	—	—	—	—
3	0,13	543	96	15,01	$1,83 \cdot 10^5$	0,19	563	88	17,45	$8,0 \cdot 10^5$
4	0,27	708	120	18,60	$3,6 \cdot 10^4$	0,25	783	160	18,16	$7,0 \cdot 10^3$
Солонец малонатриевый, гор. А ₁										
1	0,15	363	50	12,68	$9,0 \cdot 10^6$	0,15	368	55	11,90	$2,8 \cdot 10^6$
2	0,10	483	69	16,34	$3,8 \cdot 10^6$	—	—	—	—	—
3	0,15	553	74	19,87	$1,2 \cdot 10^7$	0,20	563	120	13,01	$5,0 \cdot 10^7$
4	0,30	703	75	31,39	$1,1 \cdot 10^9$	0,27	763	180	16,21	$9,0 \cdot 10^3$
Солонец малонатриевый, гор. В ₁										
1	0,10	363	55	11,12	$9,0 \cdot 10^5$	0,16	368	55	13,28	$1,8 \cdot 10^7$
2	—	—	—	—	—	0,18	563	124	14,78	$5,7 \cdot 10^4$
3	0,19	728	110	26,03	$6,0 \cdot 10^6$	0,30	753	185	18,17	$1,5 \cdot 10^4$
Солонец многонатриевый, гор. А ₁										
1	0,10	383	90	7,06	$1,1 \cdot 10^4$	0,13	353	55	10,99	$2,0 \cdot 10^7$
2	0,08	520	39	31,87	$3,2 \cdot 10^{14}$	—	—	—	—	—
3	0,16	593	105	14,87	$1,1 \cdot 10^5$	0,25	563	115	13,62	$2,5 \cdot 10^5$
4	0,23	733	125	19,14	$5,9 \cdot 10^5$	0,25	773	185	16,22	$2,6 \cdot 10^4$
Солонец многонатриевый, гор. В ₁										
1	0,14	363	60	9,79	$1,8 \cdot 10^6$	0,17	368	60	11,58	$1,6 \cdot 10^7$
2	0,12	493	43	25,89	$1,7 \cdot 10^{13}$	—	—	—	—	—
3	0,21	573	124	11,57	$2,4 \cdot 10^4$	0,20	573	115	15,22	$2,7 \cdot 10^6$
4	0,26	723	131	17,68	$2,3 \cdot 10^5$	0,25	778	195	16,67	$1,5 \cdot 10^4$

симальны для пиролиза центральной части ГК (реакция 4), то у ГК многонатриевого солонца наибольшие значения E получены для реакции 2. У ГК иллювиальных горизонтов солонцов величины энергий активации экзотермических реакций меньше, чем у ГК элювиальных горизонтов.

Как указывалось выше, процесс обеззоливания оказывает существенное влияние на характер пиролиза и термические свойства ГК. Результаты определения энергий активации и констант скоростей пиролиза обеззоленных ГК подтверждают этот вывод (табл. 3). При обеззоливании происходит снижение суммарной энергии активации с 56—80 ккал/моль до 41—50 ккал/моль, что, очевидно, связано с уменьшением количества энергии, идущей на разрушение связей между органической и зольной частями ГК. При этом уменьшение энергии активации происходит за счет экзотермических реакций. Следует отметить, что наибольшие значения энергий активации у обеззоленных ГК характерны для реакции пиролиза центральной части ГК, что согласуется с данными, полученными Черниковым и Кончицем для фульвокислот [7]. У ГК иллювиальных горизонтов солонцов суммарная энергия активации экзотермических реакций несколько выше, чем у ГК элювиальных горизонтов, что связано с наличием ряда специфических структурных и функциональных различий ГК данных горизонтов.

В заключение необходимо отметить, что по соотношению периферических и центральных частей в молекулах гуминовые кислоты располагаются в ряд: ГК чернозема > ГК солонца малонатриевый, гор. А₁ > ГК солонца многонатриевый, гор. А₁ > ГК иллювиальных горизонтов солонцов мало- и многонатриевый.

Расчет энергий активации и констант скоростей пиролиза исследованных гуминовых кислот показал, что наибольшие значения этих величин характерны для реакции пиролиза центральной части гуминовых кислот и при обеззоливании происходит снижение энергий активации.

Литература

1. Дубин В. Н. Термовесовая характеристика и кинетические параметры термодеструкции гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. Почвоведение, 1970, № 9.
2. Касатиков В. А., Черников В. А. Исследование влияния поглощенных катионов на сорбцию гумусовых кислот бентонитом методом дериватографии. Изв. ТСХА, 1974, вып. 6.
3. Кирюшин В. И. Особенности генезиса и приемы освоения лугово-степных солонцов подзоны южных черноземов Целиноградской области. Автореф. дис. М., 1967.
4. Орлов Д. С., Дубин В. Н., Елькина Д. М. Пиролиз и дифференциальный термоанализ гумусовых веществ почвы. Агрохимия, 1968, № 1.
5. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. Изд. МГУ, 1969.
6. Черников В. А., Касатиков В. А. Элементный состав гуминовых кислот почв солонцового комплекса. Докл. ТСХА, 1975, вып. 208.
7. Черников В. А., Конциц В. А. Кинетика пиролиза фульвосоединений некоторых типов почв. Изв. ТСХА, 1973, вып. 1.
8. Шурьгина Е. А., Ларина Н. К., Чубарова М. А., Кононова М. М. Дифференциально-термический и термовесовой анализы гумусовых веществ почвы. Почвоведение, 1971, № 6.
9. Turner R. C., Schnitzer M. Thermogravimetry of the organic matter of a podzol. Soil Sci., 1962, v. 93, № 4.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева

Дата поступления
18.V.1976 г.

V. A. CHERNIKOV, V. A. KASATIKOV

STUDYING THE NATURE OF HUMIC ACIDS IN SOILS OF SOLONETZIC COMPLEX BY THE DERIVATOGRAPHIC METHOD

A study has been carried out of humic acids in soils of solonetzic complexes by means of derivatographic method. The least thermal stability possess humic acids of chernozems and of A₁ horizons of low in sodium solonetztes.
