

УДК 631.417.2:631.442.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМУСОВОГО СОСТОЯНИЯ ПАХОТНЫХ ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВ РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Б.П. БОННЧАН\*, В.А. КОНЧИЦ, В.А. ЧЕРНИКОВ

(Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности, кафедра  
физической и коллоидной химии)

В длительном опыте на черноземах Бэлцкой степи (Республика Молдова, НИИ полевых культур, г. Бэлц) исследованы с применением ДТА- и ДТГ-методов препараты гумусовых кислот пахотного слоя почвы в 3 севооборотах с разным насыщением пропашными культурами на удобренном фоне и в бессменных посевах озимой пшеницы, кукурузы на зерно, залежи и черном пару по удобренному и неудобренному фонам.

Установлены значительные структурные изменения компонентов гумусовых кислот почвы, различающиеся по вариантам опыта. Доля периферической алифатической (лабильной) фракции возрастала в следующем ряду: на неудобренном фоне — бессменный черный пар, залежь, бессменные озимая пшеница и кукуруза на зерно; на удобренном фоне — севообороты с 50 и 60% пропашных культур, бессменная кукуруза на зерно, черный пар, севооборот с 40% пропашных культур, бессменная озимая пшеница, залежь. В таком же ряду убывала степень ароматичности гумусовых кислот (по ДТГ-кривым).

Результаты ДТА- и ДТГ-анализов препаратов гумусовых кислот подтверждены данными об изменении содержания и запасов общего и лабильного органического вещества в почвах тех же вариантов опыта.

Гетерогенность органического вещества почвы определяет многообразие методов, применяемых для ее изучения. Среди них важная роль отводится физико-химическим методам (дифференци-

ально-термическому и термогравиметрическому анализам, ИК-спектроскопии, анализу элементного состава и др.). Нами впервые использован дериватографический метод для каче-

---

\*НИИ полевых культур (г. Бэлц, Республика Молдова).

ственной оценки изменений гумусового состояния пахотных черноземных почв Республики Молдова.

### Методика

Объектом исследования являлись препараты гумусовых кислот, выделенные из чернозема обыкновенного на тяжелом суглинке в длительном опыте, заложенном в 1962 г. НИИ полевых культур (г. Бэлц, Республика Молдова) в Бэлцкой степи. В опыте проводится сравнительная оценка 8 севооборотов с разным уровнем насыщения пропашными культурами (от 40 до 70%), а также с черным паром и многолетними бобовыми культурами на удобренном фоне. Размер опытной делянки 283 м<sup>2</sup>, повторность опыта 3-кратная. Помимо этого с 1965 г. проводятся исследования в бесменном пару, а также в бесменном посевах озимой пшеницы и кукурузы на зерно на удобренном и неудобренном фонах. Площадь опытной делянки 450 м<sup>2</sup>. С 1984 г. восстановлены делянки под залежь, а также под ряд других бесменных культур на удобренном и неудобренном фонах.

Почва опытного участка представлена обыкновенным черноземом на тяжелом суглинке. По данным почвенно-экологического мониторинга, за 1993 г. пахотные (0—20 см) слои почвы характеризуются следующими агрохимическими показателями: содержание органического вещества почвы (по И.В. Тюрину) — 4,8—5,0%,  $pH_{\text{вод}}$  — 7,3 и  $pH_{\text{сол}}$  — 6,2, содержание общего азота, фосфора и калия — 0,21—0,25%, 0,09—0,11%

и 1,22—1,28%, содержание подвижных форм фосфора и калия (по Чирикову) — 130—150 и 160—180 мг/кг почвы.

Почвенные образцы для экстрагирования гумусовых кислот составляли из 20 отдельных проб почвы, отобранных в шахматном порядке из пахотного слоя (0—20 см) и тщательно перемешанных.

В опыте изучены следующие варианты:

бесменные залежь, черный пар, озимая пшеница, кукуруза на зерно без удобрений; то же — по удобренному фону;

севообороты 1-й — с 40% пропашных культур и 30% многолетних бобовых трав; 2-й — с 50% пропашных культур и 10% черного пара; 3-й — 60% пропашных культур (табл. 1). Все севообороты — на удобренном фоне.

Нормы органических и минеральных удобрений приведены в табл. 2.

Препараты гумусовых кислот были выделены предельным извлечением без разделения на гуминовые и фульвокислоты по разработанной и описанной ранее методике<sup>1</sup> [2].

Для освобождения от избытка солей проводили диализ, который заканчивали при удельной электропроводности  $1,02—2,94 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ . Термоустойчивость гумусовых кислот в диапазоне температур 20—1000°С определяли на дериватографе Q-1500D (ВНР). Навеска гумусовых кислот

<sup>1</sup> В работе по извлечению препаратов гумусовых кислот участвовала Л.И. Булат.

Таблица 1

**Структура севооборотов с разным уровнем насыщения пропашными культурами в длительном опыте НИИПК (г. Бэлэ)**

% пропашных культур	Черный пар	Многолетние травы	Однолетние травы	Оз. зерновые колосовые	Сахарная свекла	Подсолнечник	Кукуруза на зерно	Кукуруза на силос	Горох
40	—	30	—	30	10	10	10	10	—
50	10	—	—	30	—	10	30	10	10
60	—	—	10	30	30	—	20	10	—

Таблица 2

**Нормы органических и минеральных удобрений в севооборотах и бессменных посевах длительного опыта НИИПК (в среднем за 1962—1991 гг.)**

Показатель	Севообороты, % пропашных культур			Бессменные посева и черный пар		
	40	50	60	черный пар	оз.пшеница	кукуруза на зерно
Навоз, т/га (ежегодно)	4,8	0,7	9,2	11,0	11,0	11,0
N, кг д.в./га	42,3	36,6	63,6	54,2	69,6	54,2
P, »	58,0	57,2	78,6	79,6	60,8	79,6
K, »	33,9	30,3	48,6	31,5	47,3	31,5

в среднем — 50 мг. В качестве эталона во всех случаях использовали прокаленную окись алюминия. Скорость поднятия температуры — 5°/мин. При интерпретации результатов руководствовались положениями, разработанными ранее [2, 3].

*Дифференциально-термический анализ*

В опыте с бессменными культурами и черным паром на неудобренном фоне на ДТА-кривой гумусовых кислот варианта с заležью зафиксированы 1 эндозф-фekt при 90°С (удаление адсорбционной влаги) и 3 экзозф-фekt

та, обусловленных сгоранием периферической (310°) и центральной частей гумусовых кислот (440 и 480°С) (табл. 3, рис. 1). Экзозф-фekt при 310°С незначителен по интенсивности, остальные два — интенсивные и достаточно хорошо разрешимы.

ДТА-кривая гумусовых кислот варианта с черным паром практически такая же, как в предыдущем варианте. Некоторые различия заключались в том, что экзозф-фекты, обусловленные сгоранием циклических компонентов гумусовых кислот, четче разделены и температура первого из них снизилась до 425°С, а второго, наоборот, увеличилась до 500°С.

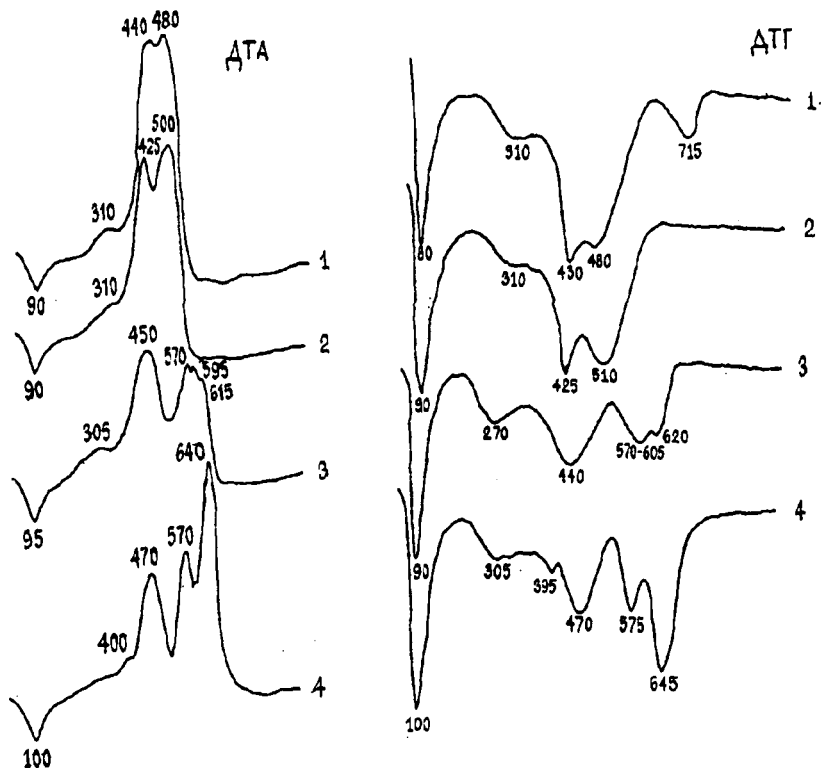


Рис. 1. ДТА- и ДТГ-кривые гумусовых кислот пахотного слоя неудо­бренной черноземной почвы.

1 — бессменная залежь; 2 — бессменный черный пар; 3 — бессменная озимая пшеница; 4 — бессменная кукуруза на зерно.

Влияние бессменной озимой пшеницы на термографические характеристики гумусовых кислот более заметно. На ДТА-кривой в низкотемпературной области (до 400° С) фиксируется 2 экзоэффекта (235 и 305° С), обусловленные сгоранием периферических компонентов гумусовых кислот, т.е. здесь появляется малотермоустойчивый компонент, разлагающийся при 235° С. В высокотемпературной области вместо 2

экзоэффектов в варианте с залежью и черным паром четко фиксируются 4 экзоэффекта (450, 570, 595 и 615° С), т.е. происходит заметная дифференциация циклических компонентов по термоустойчивости. Температура сгорания менее термоустойчивого компонента циклической части гумусовых кислот несколько выше (450°), чем в варианте с залежью. Наибольшему воздействию подвергаются более термоустойчивые

**Результаты дифференциально-термического анализа препаратов гумусовых кислот пахотного слоя почвы в длительном опыте НИИПК по севооборотам и бессменным культурам (1993 г.)**

Вариант опыта	Эндоэффекты	Экзоэффекты
<i>Бессменные культуры</i>		
<i>Неудобренный фон</i>		
Залежь	90°	310, 440, 480
Черный пар	90	310, 425, 500
Озимая пшеница	95	235, 305, 450, 570, 595, 615
Кукуруза на зерно	100	400, 470, 575, 640
<i>НПК + навоз</i>		
Залежь	80°	315, 420
Черный пар	90	360, 445, 715
Озимая пшеница	105	300, 370, 445, 750, 790
Кукуруза на зерно	90	440 (оч.остр.), 450
<i>Севообороты</i>		
1-й — 40% пропашных мн.трав	90	290, 475, 580, 660
2-й — 50% »	90	420, 500
3-й — 60% »	100	305, 455, 580, 675

компоненты циклической части гумусовых кислот. Вместо 1 экзоэффекта в области 480—500°С в вариантах с залежью и черным паром в данном варианте фиксируются 3 экзоэффекта и при существенно более высоких температурах (570, 595 и 615°С). Следует отметить, что интенсивность этих экзоэффектов заметно меньше, чем в вариантах с залежью и черным паром. Можно предположить, что бессменное возделывание озимой пшеницы существенно влияет на гумусовые кислоты, что проявляется в изменении не только их периферических компонентов (появляются 2 экзоэффекта вместо 1 в вариантах с залежью и паром), но и компонентов циклической части.

При бессменном возделывании кукурузы на зерно термические характеристики гумусовых кислот изменяются еще существеннее, более четко и однозначно. Во-первых, компоненты периферической части сгорают в результате одной реакции, но при существенно более высокой температуре (400°С), чем в вариантах с залежью и черным паром (310°С), что свидетельствует о полном исчезновении менее термоустойчивых компонентов периферической части. Разрушение компонентов циклической части происходит в результате 3 реакций, а не 4, как в варианте с озимой пшеницей. Однако температуры их сгорания в варианте с кукурузой заметно выше, а разделенность эффектов на ДТА-

кривой существенно лучше. Больше интенсивностью характеризуются экзоэффекты сгорания более термоустойчивых компонентов циклической части гумусовых кислот (570 и 640°С), причем последний из них наиболее интенсивен. В результате можно предположить, что бессменное возделывание кукурузы на зерно в наибольшей мере воздействует на гумусовые кислоты, что выражается в исчезновении малотермоустойчивых компонентов периферической части и в заметном повышении термоустойчивости компонентов центральной части гумусовых кислот и особенно наиболее термоустойчивых.

*Удобрённый фон.* Прежде всего следует отметить, что ДТА-кривые гумусовых кислот на удобренном фоне во всех вариантах заметно отличаются от таковых на неудобренном фоне (рис. 2).

В варианте с залежью гумусовые кислоты характеризуются наличием на ДТА-кривой эндоэффекта при 80°С и всего лишь 2 экзоэффектов, обусловленных сгоранием компонентов периферической (315°С) и циклических компонентов центральной частей (420°С). Первый экзоэффект (315°С) проявляется лишь в виде плеча на восходящей ветви интенсивного экзоэффекта при 420°С.

Таким образом, на удобренном фоне в составе гумусовых кислот варианта с залежью отсутствует более термоустойчивый компонент центральной части, сгорающий в области 480°С, а температура сгорания менее термоустойчивого компонента центральной части понижается на 20°С.

В варианте с черным паром на ДТА-кривой гумусовых кислот фиксируется 1 эндоэффект при 90°С и 3 экзоэффекта (360, 445 и 715°С), обусловленных сгоранием собственно гумусовых кислот. В данном случае температура всех экзоэффектов заметно выше, чем в варианте с залежью на удобренном фоне, однако интенсивность первых двух экзоэффектов (360 и 445°С) существенно меньше, чем в соответствующем варианте на неудобренном фоне.

Очень интенсивен экзоэффект при 715°С, который отсутствовал на ДТА-кривой гумусовых кислот варианта с залежью.

Таким образом, уже для этих двух вариантов на удобренном фоне четко выявляются различия в термографических характеристиках гумусовых кислот: уменьшается интенсивность экзоэффектов в низкотемпературной области и существенно увеличивается термоустойчивость циклических компонентов центральной части.

Возделывание озимой пшеницы на удобренном фоне так же, как и на неудобренном, вызывает заметные изменения термографических характеристик гумусовых кислот. В области температур до 400°С на ДТА-кривой фиксируется 2 экзоэффекта незначительной интенсивности (300 и 370°С), т.е. здесь, как и на неудобренном фоне, присутствуют 2 компонента периферической части, характеризующиеся однако большей термоустойчивостью. В высокотемпературной области изменения были аналогичны таковым в варианте с черным паром, но температура интенсивного высоко-

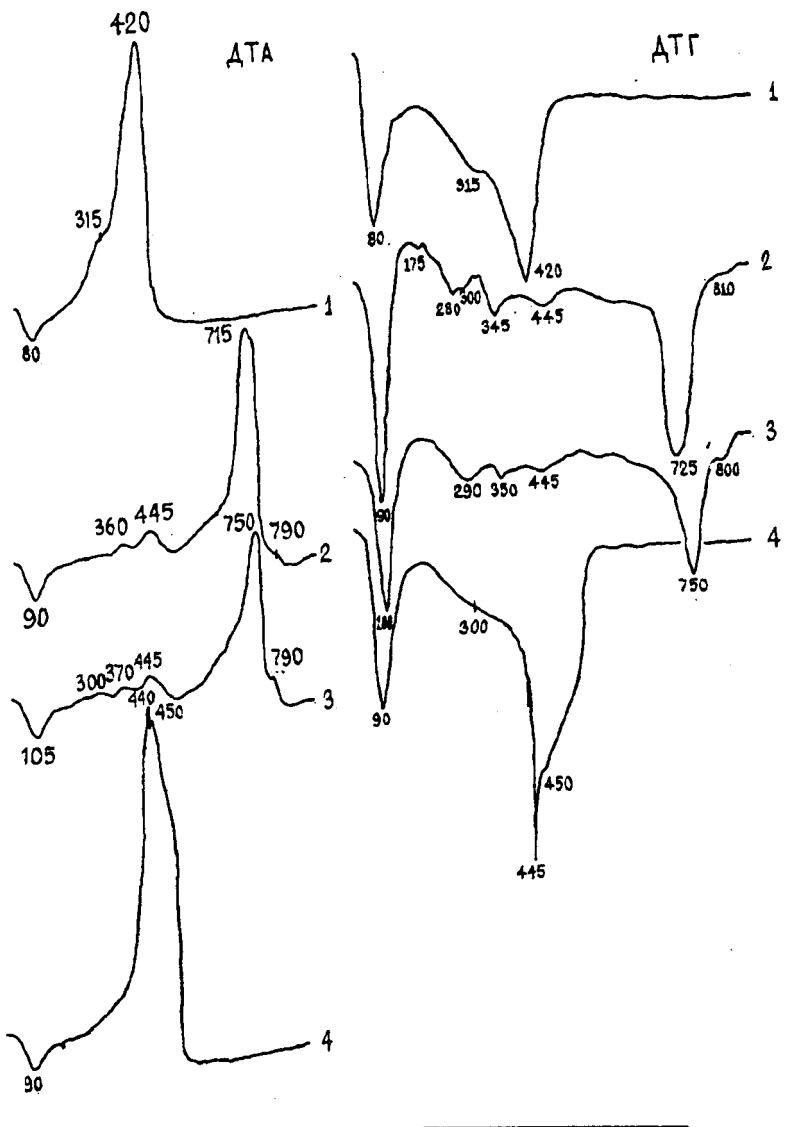


Рис. 2. ДТА- и ДТГ-кривые гумусовых кислот пахотного слоя удобренной черноземной почвы.  
 Обозначения те же, что на рис. 1.

температурного экзоэффекта оказалась более высокой (750 вместо 715°С) и, кроме того, четко проявился малоинтенсивный экзоэффект при 790°С, который отсутствовал на ДТА-кривой гумусовых кислот всех предшествующих вариантов.

Таким образом, бессменное возделывание озимой пшеницы на обоих фонах удобрения способствует увеличению термоустойчивости структурных компонентов, особенно в высокотемпературной области, а также заметной дифференциации структурных компонентов по термоустойчивости (5 экзоэффектов против 2 в варианте с залежью).

Возделывание кукурузы на удобренном фоне также вызывает изменения термографических свойств гумусовых кислот, но совсем иные, чем наблюдаемые в вариантах с озимой пшеницей на обоих фонах и с кукурузой на удобренном фоне. На ДТА-кривой в этом случае отсутствуют экзоэффекты до 400°С, что существенно отличает гумусовые кислоты данного варианта от всех предшествующих. После 400°С фиксируются только 2 очень интенсивных экзоэффекта (440 и 450°С), причем первый из них очень острый.

Таким образом, можно допустить, что бессменное возделывание кукурузы на зерно на удобренном фоне вызывает наиболее глубокие структурные изменения гумусовых кислот, которые заключаются в том, что из состава последних удаляются как периферические компоненты, сгорающие до 400°С, так и более термоустой-

чивые циклические компоненты центральной части, сгорающие в интервале температур 500–800°С.

Возделывание культур в севообороте на удобренном фоне также приводит к структурным изменениям гумусовых кислот (рис. 3).

В 1-м севообороте (с 40% пропашных и 30% многолетних трав) при совместном внесении органических и минеральных удобрений отмечены 4 экзоэффекта (290, 475, 580 и 660°С). Разрушение периферической части гумусовых кислот в этом варианте происходило при температурах на 10, 25 и 70°С более низких, чем в вариантах с бессменными озимой пшеницей, залежью и черным паром. В варианте с кукурузой оно вовсе отсутствовало.

Термоустойчивость центральной ароматической части гумусовых кислот в севообороте с многолетними травами значительно выше, чем в вариантах с бессменными залежью и кукурузой на зерно по удобренному фону, но ниже, чем в вариантах с бессменной озимой пшеницей и черным паром по тому же фону. Первый экзоэффект для ароматической части гумусовых кислот отмечен при температуре 475°С, а в вариантах с залежью и кукурузой на зерно гумусовые кислоты были полностью разрушены уже при температурах соответственно 420 и 440–450°С. В то же время первый температурный экзоэффект для гумусовых кислот в севообороте с многолетними травами был выше на 30°С, чем в вариантах с черным паром и озимой пшеницей. Однако при более высоких температурах термоустойчивость



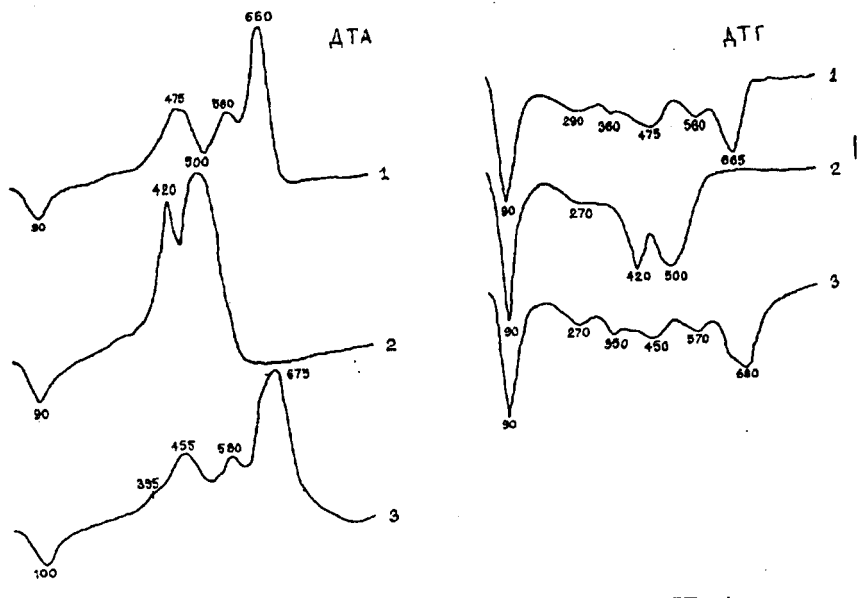


Рис. 3. ДТА- и ДТГ-кривые гумусовых кислот пахотного слоя черноземной почвы.

1, 2 и 3 — 1-й, 2-й и 3-й севообороты.

гумусовых кислот севооборота снижалась. Их полное разрушение происходило при температуре  $660^{\circ}\text{C}$ , в то время как в вариантах с бессменной озимой пшеницей и черным паром по удобренному фону соответственно при  $790$  и  $715^{\circ}\text{C}$ .

2-й севооборот (50% пропашных культур и 10% черного пара) на фоне внесения одних минеральных удобрений по своему воздействию на гумусовые кислоты почвы приближался к варианту с удобренной бессменной кукурузой на зерно: в обоих вариантах отсутствовали периферические части гумусовых кислот при 2 экзoeffектах ароматической части. Однако в севообороте первый

термический экзoeffект наблюдался при температуре на  $20^{\circ}\text{C}$  ниже, а второй, наоборот, на  $50^{\circ}\text{C}$  выше, чем в варианте с бессменной кукурузой на зерно.

В 3-м севообороте (60% пропашных культур) при совместном внесении органических и минеральных удобрений термоустойчивость гумусовых кислот была аналогичной отмеченной в 1-м севообороте. В то же время термоустойчивость периферической части гумусовых кислот в этом севообороте на  $105^{\circ}\text{C}$  выше, чем в 1-м. Для ароматической части первый термический экзoeffект на  $20^{\circ}\text{C}$  ниже, а последний — на  $15^{\circ}\text{C}$  выше, чем в 1-м севообороте, при равенстве температур промежуточных экзoeffектов.

Таким образом, во 2-м севообороте происходят более глубокие структурные изменения гумусовых кислот почвы. Они проявляются в полном разрушении и исчезновении менее термостойкой периферической (лабильной) части органического вещества почвы, а также ароматических структур с интервалом терморазрушения от 500 до 675°С.

Такой опасности подвергается большая часть пахотных земель из-за высокого насыщения их пропашными культурами при хронически недостаточном внесении органических удобрений.

#### *Дифференциально-термогравиметрический анализ*

*Неудобренный фон.* В варианте с залежью на ДТГ-кривой гумусовых кислот (табл. 4, рис. 1) фиксируется потеря адсорбционной воды при 80°С (потеря массы 23,3%) и 4 реакции разрушения, достигающие максимальной скорости при 310, 430, 480 и 715°С (потеря массы соответственно 15,6, 29,6, 23,3 и 17,4%). Отношение потерь массы в низкотемпературной области (200—400°С) к ее потерям в высокотемпературной (400—800°С), показывающее долю участия в гумусовых кислотах периферических и циклических структурных компонентов (Z), для данного варианта составило 0,26, что свидетельствует о преобладании последних. При этом следует отметить, что компоненты периферической части однородны по термостойкости и разрушаются в процессе только одной реакции, достигающей максимальной скорости при

310°С. Компоненты центральной части, наоборот, заметно различаются по термостойкости и разрушаются в процессе 3 реакций.

Гумусовые кислоты варианта с черным паром характеризуются на ДТГ-кривой эффектом удаления адсорбированной воды при 90°С (потеря массы 26,4%) и 3 реакциями разрушения структурных компонентов, достигающими максимальной скорости при 310, 425 и 510°С (потери массы соответственно 14,0, 28,0 и 30,1%). Влияние черного пара проявляется в том, что гумусовые кислоты становятся более гидрофильными (количество адсорбированной влаги увеличивается — разница 3,1%) и в составе циклических группировок исчезает наиболее термостойкий компонент, разрушающийся при 715°С. В данном варианте  $Z = 0,24$ , т.е. остается практически таким же, как в варианте с залежью.

Возделывание озимой пшеницы более заметно влияет на структуру гумусовых кислот, которые в этом варианте также более гидрофильны, чем в варианте с залежью (разница по адсорбции влаги 2,4%). Структурные компоненты периферической части становятся менее термостойкими (максимальная скорость их разрушения достигается уже при 270°С), но их количество увеличивается против 15,6% до 18,6% в варианте с залежью. В высокотемпературной области отмечаются наиболее заметные изменения. Во-первых, количество менее термостойкого компонента центральной части с максимальной

Таблица 4

Результаты дифференциально-термогравиметрического анализа\* препаратов гумусовых кислот пахотного слоя почвы в длительном опыте НИИПК по севооборотам и бесменным культурам (1993г.)

Вариант опыта	Адсорб- ция влаги	Низкотемпера- турная область	Высокотемпературная область	Z
<i>Бесменные культуры</i>				
<i>Неудобренный фон</i>				
Залежь	$\frac{80}{23,3}$	$\frac{310}{15,6}$	$\frac{430; 480; 715}{29,6 \ 23,3 \ 17,4}$	0,26
Черный пар	$\frac{90}{26,4}$	$\frac{310}{14,0}$	$\frac{425; 510}{28,0 \ 30,1}$	0,24
Оз.пшеница	$\frac{90}{25,7}$	$\frac{270}{18,6}$	$\frac{440; 570—605—620}{33,4 \ 21,4}$	0,34
Кукуруза на зерно	$\frac{100}{21,2}$	$\frac{305; 395}{14,7 \ 8,78}$	$\frac{470; 575; 645}{18,0 \ 11,7 \ 24,9}$	0,43
<i>NPК + навоз</i>				
Залежь	$\frac{80}{26,6}$	$\frac{315}{24,1}$	$\frac{420}{47,6}$	0,51
Черный пар	$\frac{90}{24,1}$	$\frac{280; 300; 345}{6,97 \ 4,24 \ 9,45}$	$\frac{445; 725; 810}{9,2 \ 44,8 \ 13,2}$	0,36
Оз.пшеница	$\frac{100}{24,9}$	$\frac{290; 350}{15,1 \ 8,57}$	$\frac{445; 750; 800}{10,0 \ 39,1 \ 2,29}$	0,46
Кукуруза на зерно	$\frac{90}{21,2}$	$\frac{300}{20,7}$	$\frac{445; 450}{22,7 \ 34,9}$	0,36
<i>Севообороты</i>				
1-й — 40% пропашных	$\frac{90}{26,7}$	$\frac{290; 380}{13,3 \ 6,7}$	$\frac{475; 580; 665}{21,7 \ 11,7 \ 19,0}$	0,38
2-й — 50% »	$\frac{90}{29,3}$	$\frac{270}{13,7}$	$\frac{420; 500}{23,3 \ 31,0}$	0,25
3-й — 60% »	$\frac{90}{23,3}$	$\frac{270; 350}{12,2 \ 6,84}$	$\frac{450; 570; 680}{17,7 \ 11,4 \ 28,6}$	0,33

\* В числителе — эффекты температур, °С, в знаменателе — потеря массы, % к общей.

скоростью разрушения при 440°С возрастает до 33,4% против 29,6% в варианте с залежью. Во-вторых,

более термоустойчивый компонент центральной части разрушается в процессе 3 плохо разделен-

ных реакций, достигающих максимальной скорости при 570, 605 и 620° С, причем общая потеря массы в результате этих реакций (21,4%) заметно меньше, чем в вариантах с залежью и черным паром. В результате значение Z также заметно увеличивается (с 0,26 до 0,34), что свидетельствует о большем участии периферических структурных группировок в составе гумусовых кислот варианта. Таким образом, бессменное возделывание озимой пшеницы затрагивает более термоустойчивые структурные компоненты центральной части гумусовых кислот почвы.

Бессменное возделывание кукурузы в еще большей мере вызывает структурные изменения гумусовых кислот. Прежде всего следует отметить, что гумусовые кислоты данного варианта наименее гидрофильны (разница адсорбции воды по отношению к варианту с залежью 2,1%). Увеличение количества структурных компонентов периферической части было более значительным (до 23,5%), в результате чего отношение потерь масс в низко- и высокотемпературных областях (Z) возросло с 0,26 в варианте с залежью до 0,43. При этом вместо одного структурного компонента, как в предыдущих вариантах, здесь появляется еще один более термоустойчивый компонент периферической части, скорость разрушения которого достигает максимального значения при 395° С. Потеря массы в высокотемпературной области осталась практически такой же, как в гумусовых кислотах варианта с озимой пшеницей,

однако, во-первых, произошла более четкая их дифференциация по температурам разложения, во-вторых, температура разложения первого (470° С) и третьего (645° С) экзотермических эффектов заметно возросла (на 30 и 25° С соответственно). Таким образом, направленность воздействия бессменного возделывания кукурузы та же, что и бессменного возделывания озимой пшеницы, но проявляется она в большей мере. Происходит дальнейшее увеличение количества компонентов периферической части, заметная дифференциация структурных компонентов центральной части по термоустойчивости и увеличение термоустойчивости этих компонентов.

*Удобренный фон.* В варианте с залежью ДТГ-кривая гумусовых кислот чрезвычайно проста (см. рис. 2). На ней фиксируется всего лишь 3 эффекта: удаление адсорбционной влаги, достигающее максимальной скорости при 80° С (потеря массы 26,6%), разрушение структурных компонентов периферической и центральной частей, достигающее максимальной скорости соответственно при 315 и 420° С (потери массы 24,1 и 47,6%). Z = 0,51, т.е. в 2 раза больше, чем в том же варианте на неудообренном фоне (0,26). Следовательно, удобрения заметно влияют на структурные особенности гумусовых кислот. Это проявляется в увеличении их гидрофильности (разница в адсорбции влаги по отношению к неудообренному фону 3,3%), а также в существенном возрастании количества структурных компонентов периферической части (до 24,1% про-

тив 15,6% на удобренном фоне) и заметном уменьшении количества структурных компонентов центральной части (до 47,6% против 60,3% на удобренном фоне).

В варианте с черным паром на удобренном фоне происходят более существенные изменения в гумусовых кислотах, чем на удобренном. Наблюдается уменьшение их гидрофильности по сравнению с вариантом с залежью (количество адсорбционной влаги соответственно 24,1 и 26,6%), а также общего количества структурных компонентов периферической части (20,7 и 24,1%), при этом происходит их дифференциация по термоустойчивости. Вместо одной реакции разрушения в варианте с залежью на ДТГ-кривой варианта с черным паром в низкотемпературной области фиксируется 3 реакции разрушения компонентов периферической части гумусовых кислот, достигающие максимальной скорости при 280, 300 и 345°С (потери массы соответственно 6,97, 4,24 и 9,45%).

В высокотемпературной области отмечены следующие изменения. Во-первых, общее количество структурных компонентов увеличивается до 57,2% при 47,6% в варианте с залежью. Во-вторых, опять-таки происходит существенная дифференциация этих компонентов по термоустойчивости и увеличивается их термоустойчивость. Вместо одной реакции разрушения в варианте с залежью здесь отмечены 3 реакции, достигающие максимальной скорости при 445, 725 и 810°С (поте-

ри массы 9,2, 44,8 и 3,23%). В результате значение Z снижается до 0,361 при 0,510 в варианте с залежью, т.е. в составе гумусовых кислот варианта с черным паром заметно увеличивается доля структурных компонентов центральной части.

В варианте с озимой пшеницей на удобренном фоне структурные изменения гумусовых кислот оказались примерно такие же, как в варианте с черным паром, но проявлялись они слабее. Гидрофильность гумусовых кислот уменьшалась (разница в адсорбции влаги по отношению к варианту с залежью 1,7%). В низкотемпературной области фиксируются не 3 реакции разложения (черный пар), а только 2, достигающие максимальной скорости при 290 и 350°С (потери массы 15,1 и 8,57%). В высокотемпературной области, как и в варианте с черным паром, происходит дифференциация компонентов центральной части по термоустойчивости, в результате чего на ДТГ-кривой фиксируются 3 реакции термического разложения, достигающие максимальной скорости при 445, 750 и 800°С потери массы 10,0, 39,1 и 2,29%). Значение Z равно 0,46 при 0,36 в черном пару, что свидетельствует о меньшем влиянии бессменного возделывания озимой пшеницы по удобренному фону на соотношение структурных компонентов периферической и центральной частей гумусовых кислот, несмотря на то, что дифференциация этих компонентов по термоустойчивости была аналогичной, наблюдаемой в варианте с черным паром.

Бессменное возделывание кукурузы по удобренному фону также существенно влияло на структурные особенности гумусовых кислот, но направленность этого влияния была совершенно иной. Гидрофильность гумусовых кислот продолжала уменьшаться (количество адсорбированной влаги снизилось до 21,2%). Структурные компоненты периферической части разрушались, как и в варианте с залежью, в процессе одной реакции, достигающей максимальной скорости при 300°С (потеря массы 20,7%), что указывает на большую однородность периферической части по термоустойчивости. Наиболее заметные изменения произошли в высокотемпературной области. Во-первых, здесь, как и в варианте с залежью, отсутствуют структурные компоненты центральной части, разрушающиеся в области температур 700—800°С. Во-вторых, структурные компоненты центральной части гумусовых кислот разрушаются в процессе 2 реакций, достигающих максимальной скорости при 445 и 450°С (потери массы 22,7 и 34,9%), причем первая — очень интенсивная. Суммарная потеря массы в высокотемпературной области составила 57,6%, в результате чего значение Z равно 0,36, т.е. в данном случае, как и под влиянием черного пара, гумусовые кислоты теряют ощутимое количество периферических структурных компонентов.

В севооборотах с разными уровнями насыщения пропашными культурами отмечены заметные изменения в структуре гумусовых кислот почвы (см.рис. 3).

Действие 1-го и 3-го севооборотов (40 и 60% пропашных культур) при совместном внесении органических и минеральных удобрений на структуру гумусовых кислот было аналогичным. В обоих случаях наблюдались 2 эффекта в низкотемпературной и 3 — в высокотемпературной областях. Расхождения между этими севооборотами заключаются в том, что в 1-м севообороте гидрофильность гумусовых кислот выше, чем в 3-м (разница 3,4%).

Кроме того, структурные компоненты гумусовых кислот в 1-м севообороте (с многолетними травами) разрушаются при более высоких температурах как в низко-, так и в высокотемпературной областях. Исключение составляет лишь более низкий (на 15°С) последний эффект при разрушении ароматической части гумусовых кислот. В целом значения Z для этих севооборотов были равны соответственно 0,38 и 0,33.

Следовательно, включение многолетних бобовых культур в севооборот увеличивает долю периферических лабильных фракций гумусовых кислот почвы в общей их структуре. Доля лабильной части гумусовых кислот в 1-м севообороте (с многолетними травами) выше, чем на удобренной делянке бессменной кукурузы на зерно (соответственно 0,38 и 0,36), но значительно ниже, чем в варианте с бессменной удобренной озимой пшеницей и особенно в варианте с бессменной залежью (0,46 и 0,51).

Во 2-м севообороте (50% пропашных культур с 10% черного пара) при внесении только одних

минеральных удобрений структурные компоненты гумусовых кислот почвы разрушаются при 1 реакции в низкотемпературной и 2 реакциях в высокотемпературной областях, что аналогично процессам трансформации гумусовых кислот почвы под удобренной бессменной кукурузой на зерно. Самая низкая доля потерь периферической части в общей структуре гумусовых кислот в этом варианте по сравнению со всеми остальными на удобренном фоне как в севообороте, так и в бессменных посевах определило наименьшее значение  $Z$  (0,25).

Таким образом, возделывание культур в севообороте, в структуре которого отсутствуют многолетние травы, и где не применяются органические удобрения, ведет к резкому снижению содержания лабильной, наиболее активной части гумусовых веществ почвы, к снижению термоустойчивости («расшатыванию») центральной ароматической части гумусовых кислот.

Особенности структурных изменений гумусовых кислот отражают особенности трансформации поступающих в почву растительных (органических) остатков.

Некоторые показатели трансформации органического вещества почвы в разных вариантах длительного опыта НИИПК представлены в табл. 5.

На неудобренном фоне запас общего органического вещества почвы, а равно его лабильной фракции был наименьшим как в абсолютном, так и в относительном выражении в бессменном пауе. В этом же варианте отмечен

наибольший размер ежегодных минерализационных потерь органического вещества почвы (1,42 т/га), хотя коэффициент его минерализации был самым низким (1,44%).

Можно предположить, что при отсутствии в почве свежего органического материала почвенные микроорганизмы в поисках энергетического материала разрушают («расшатывают») наиболее прочную центральную ароматическую часть гумусовых кислот. Это подтверждается результатами дифференциально-термогравиметрического анализа. Структурные компоненты центральной ароматической части гумусовых кислот разрушаются только при 2 термоэффектах, хотя во всех остальных вариантах на удобренном фоне было по 3—4 термоэффекта. К тому же максимальное значение последнего температурного экзoeffекта на 110—205°С ниже, чем в остальных вариантах на неудобренном фоне.

Таким образом, при отсутствии поступления свежего органического вещества в почву ее гумусовые кислоты становятся менее термоустойчивыми, легче разрушаются под воздействием земледельческих приемов. И, наоборот, с увеличением количества поступающего энергетического материала, что сопряжено с ростом интенсивности минерализационных процессов, возрастает термоустойчивость, особенно центральной ароматической части гумусовых кислот. В этом в какой-то степени проявляется саморегуляторная способность органического

Таблица 5

**Некоторые показатели трансформации органического вещества  
черноземной почвы в длительном опыте НИИПК по севооборотам  
и бесменным культурам**

Вариант опыта	Общие запасы С в 0— 20 см слое, т/га	Ежегодное поступле- ние С с раститель- ными остатками и орг.удоб- рениями, т/га	Еже- год- ные поте- ри С, т/га	Кoeffи- циент* минера- лизации органи- ческого в-ва почвы (по С), %	Запасы лабиль- ного органи- ческого в-ва почвы (по С)		СО <sub>2</sub> , мг/кг за 24 ч	Нитри- фикаци- онная способ- ность почвы, мг NO <sub>3</sub> /кг
					т/га	%		
<i>Бесменные культуры</i>								
<i>Неудобренный фон</i>								
Залежь	67,4	Нет данных	Нет данных		10,6	15,8	172	157
Черный пар	54,0	—	1,42	1,44	4,0	7,5	117	131
Оз.пшеница	67,4	0,93	0,87	1,76	7,0	10,4	161	134
Кукуруза на зерно	60,0	1,35	0,87	2,21	5,2	8,6	119	134
<i>Навоз + NPK</i>								
Залежь	75,4	Нет данных	Нет данных	Нет данных	18,1	24,0	189	151
Черный пар	55,4	1,70	1,17	2,51	6,1	11,1	167	158
Оз.пшеница	71,3	3,35	0,66	3,49	19,5	27,3	161	270
Кукуруза на зерно	69,1	4,01	0,73	4,28	12,8	18,6	180	214
<i>Севообороты</i>								
1-й — 40% паропашных	73,2	3,1	0,45	3,32	19,5	26,7	194	251
2-й — 50% »	63,7	2,2	0,54	2,65	16,4	25,8	132	149
3-й — 60% »	73,4	3,9	0,50	3,73	26,8	36,5	149	153

\* Отношение суммы ежегодно минерализуемого и поступающего в почву количества органического материала к общему запасу органического вещества почвы.

вещества почвы противостоят более интенсивному натиску минерализационных процессов путем отбора термодинамически (биологически) наиболее устойчивых форм.

В сохранении центральной ароматической части гумусовых кис-

лот незаменима роль их алифатической периферической части. При высокой интенсивности технологических операций по обработке почвы под кукурузу на зерно не только уменьшаются размеры лабильной части органического вещества почвы, но и увеличи-



вается опасность ее быстрого разрушения. ДТА не выявлено лабильной фракции гумусовых кислот в почве под неудобряемой бессеменной кукурузой на зерно.

На неудобренном фоне возрастают абсолютные запасы общего органического вещества почвы, а также размеры его лабильной части.

С ростом урожайности культур и, следовательно, с увеличением количества растительных остатков, а также за счет вносимых органических удобрений значительно возрастают коэффициенты минерализации органических веществ почвы. Но, как и на удобренном фоне, черный пар отличается самыми низкими запасами общего и лабильного органического вещества почвы (55,4 и 6,1 т/га). Здесь же и размер ежегодных минерализационных потерь органического вещества почвы наибольший (1,17 т/га), хотя коэффициент его минерализации ниже, чем во всех остальных вариантах на удобренном фоне (2,51%). Основные минерализационные потери органического вещества почвы в варианте с черным паром происходят за счет собственно гумусовых веществ.

Совместное внесение органических и минеральных удобрений оказало очень сильное воздействие на структуру гумусовых кислот. В отличие от неудобренного черного пара здесь намного возросла термоустойчивость не только периферической, но и центральной ароматической части гумусовых кислот. ДТГ анализом выявлены по 3 эффекта в низко- и высокотемпературной областях

при 1 и 2 на неудобренном фоне. Потери массы в этих же температурных областях соответственно составили 20,7 и 57,2% на удобренном фоне и 14,0 и 58,1% на неудобренном.

При близких потерях массы для центральной ароматической части гумусовых кислот на обоих фонах удобрения черного пара различия в термоустойчивости составили 300°С в пользу удобренного фона.

В варианте с бессеменной озимой пшеницей по удобренному фону запасы общего и лабильного органического вещества почвы были значительно выше, чем в удобренном черном пару (71,3 и 19,5 т/га). Количество поступающих растительных (органических) остатков возросло в 2 раза, ежегодные невосполненные минерализационные потери собственных запасов органического вещества почвы уменьшались в 2 раза, составив соответственно 3,35 и 0,66 т/га. Коэффициент минерализации органического вещества почвы возрос в 1,4 раза по сравнению с удобренным черным паром и в 2 раза по сравнению с неудобренной бессеменной озимой пшеницей.

Как и в предыдущем случае, внесение удобрений в посевах бессеменной озимой пшеницы способствовало увеличению количества термоустойчивых структурных компонентов. Если на неудобренном фоне на ДТГ-кривой отмечен 1 термоэффект в низкотемпературной области и 2 — в высокотемпературной, то на удобренном фоне — соответственно 2 и 3. Примечательно также, что терми-

ческая деструкция периферической и центральной частей гумусовых кислот происходила при более высоких температурах, чем в варианте с неудобренной бессеменной озимой пшеницей (на 80 и 180° С).

Следовательно, с ростом количества органических остатков возрастает и термическая (биологическая) устойчивость гумусовых кислот почвы под бессеменной озимой пшеницей.

При бессеменном возделывании кукурузы на зерно по удобренному фону было наибольшее количество растительных остатков и одновременно отмечалась наивысшая скорость минерализации органического вещества почвы (соответственно 4,1 т/га и 4,28%). Количество растительных (органических) остатков и коэффициент минерализации органического вещества при внесении удобрений в 3 и 1,9 раза выше, чем на неудобренном фоне. При близких ежегодных невосполненных минерализационных потерях органического вещества почвы на обоих фонах удобрения (0,73 и 0,87 т/га) различия в структуре гумусовых кислот в зависимости от фона значительны. Гумусовые кислоты почв при внесении удобрений отличаются значительно меньшей термоустойчивостью структурных компонентов как в низко-, так и в высокотемпературной областях. При удобрении бессеменной кукурузы на зерно деструкция гумусовых кислот происходит для периферической части при 300° С (потеря массы 20,7%), а для центральной, циклической части — при 445—450° С (потеря массы 57,6%), на неудобренном

фоне — соответственно при 305—395 и 470—575—645° С (потери массы 23,5 и 54,6%). Очевидно, внесение удобрений под пропашные культуры чревато дальнейшим усилением деструкционных процессов, уменьшением устойчивости органического вещества почвы. Поэтому в таких случаях следует с помощью земледельческих приемов создавать условия для уменьшения скорости разложения органических остатков, в частности, путем минимализации обработки почвы.

В 1-м и 3-м севооборотах (40 и 60% пропашных культур) условия для накопления органического вещества почвы были значительно благоприятнее, чем во 2-м севообороте (50% пропашных культур с 10% черного пара). В результате запасы общего и лабильного органического вещества почвы оказались выше на делянках 1-го и 3-го севооборотов при более высоких коэффициентах минерализации органического вещества почвы.

Из-за меньшего количества поступающих органических остатков во 2-м севообороте (2,2 против 3,1 и 3,9 т/га) и более высоких темпов разложения собственно гумусовых веществ почвы (ежегодные невосполненные потери органического вещества почвы на 0,06—0,09 т/га выше, чем в 1-м и 3-м севооборотах) заметно снижается его агрономическая ценность. Такие условия трансформации органического вещества почвы во 2-м севообороте привели к существенным структурным изменениям компонентов гумусовых кислот, к потере их термоустойчивости в периферической и централь-

ной частях гумусовых кислот при общем сокращении размеров лабильной части.

Именно при изучении гумусовых кислот почвы в севооборотах наглядно подтверждается вывод о необходимости постоянного пополнения почвы свежим энергетическим материалом и уменьшения скорости его разложения. В противном случае не только уменьшаются размеры лабильной фракции органического вещества, но и происходят глубокие качественные изменения в структуре его компонентов, последствия которых трудно предсказать.

Следует сказать, что в настоящей работе мы ограничились констатацией фактов, полученных при использовании дериватографического метода применительно к гумусовым кислотам почвы. Для объяснения многих возникающих вопросов необходимо в дальнейшем провести разделение органического вещества почвы, включая гумусовые кислоты, на различные фракции (группы) с привлечением не только дериватографического, но и других методов их исследования.

### Выводы

1. Сопряженная запись дифференциально-термических (ДТА) и дифференциально-термогравиметрических (ДТГ) кривых применительно к гумусовым кислотам обыкновенного чернозема длительных опытов НИИПК подтверждает известное положение о гетерогенности гумусовых кислот. Первая, менее термоустойчивая фракция, разрушается в интервале температур от 200 до

400°С и состоит преимущественно из периферических, алифатических соединений. Вторая, термически более устойчивая, состоит преимущественно из центральных, более ароматизированных соединений, разрушаемых при температуре свыше 400°С.

2. Термоустойчивость гумусовых кислот изученных вариантов на удобренном фоне по ДТА-кривым возрастала в следующем ряду: залежь, бессменные черный пар, озимая пшеница и кукуруза на зерно, а на удобренном фоне: залежь, бессменная кукуруза на зерно, севообороты с 50, 60 и 40% пропашных культур, бессменные черный пар и озимая пшеница. Большие диапазоны термоустойчивости гумусовых кислот почв при разных способах возделывания культур и удобрённости свидетельствуют о значительных структурных изменениях в их компонентах.

3. Степень ароматичности гумусовых кислот по ДТГ-кривым на удобренном фоне убывает в следующем ряду: бессменный черный пар, залежь, бессменные озимая пшеница и кукуруза на зерно; на удобренном фоне: севооборот с 50 и 60% пропашных культур, бессменные кукуруза на зерно и черный пар, севооборот с 40% пропашных культур, бессменная озимая пшеница и залежь. В таком же ряду возрастает доля периферической, алифатической (лабильной) фракции гумусовых кислот.

4. Непременным условием сохранения устойчивости гумусовых кислот на пахотных черноземах Молдовы является постоянное пополнение почвы свежим энергетическим материалом при

одновременном сокращении скорости минерализационных потерь органического вещества почвы путем минимализации технологических приемов обработки почвы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почвы. М.: Изд-во МГУ,

1974. — 2. Черников В. А. Комплексная оценка гумусового состояния почв. Изв. ТСХА, 1987, вып. 6, с. 83—94. — 3. Черников В. А., Кончиц В. А. Исследование строения гумусовых кислот почв дериватографическим методом. — Науч. докл. высшей школы, 1979, № 2, с. 70—75.

*Статья поступила 30 декабря 1997 г.*

#### SUMMARY

Results of analysis of humic acids using differential thermic and differential thermogravimetric methods are presented in the article. Humic acids were extracted from arable chernozem soil in long-term experiment with crop rotation and permanent crops conducted by Research Institute of Field crops in Beltsy steppe of Moldova Republic.

Significant structural changes in components humic acids have been found. The share of peripheral, aliphatic (labile) fraction of humic acids on unfertilized plots increased in the following line: permanent black fallow, meadow, permanent winter wheat and corn for grain; on fertilized plots: crop rotations with 50 and 60% of row crops, permanent corn for grain, permanent black fallow, crop rotation with 40% of row crops, permanent winter wheat and meadow, in the same line the degree of aromatization of humic acids decreased (according to differential thermogravimetric curves).

The results of differential thermic and differential thermogravimetric analyses have been proved by changes in the content and stocks of total and labile soil organic matter, by annual extent of input of fresh organic matter and by mineralization of soil organic matter, including uncompensated mineralization losses, etc. Stability of humic acids increased with the increase of annual input of crop residues and organic fertilizers with concurrent decrease in rate of mineralization losses of soil organic matter as a result of less intensive soil tillage.