

УДК 631.417:631.445.2'4:543.226

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФУЛЬВОКИСЛОТ ЦЕЛИННЫХ И ОКУЛЬТУРЕННЫХ ЧЕРНОЗЕМНЫХ И ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ

В. А. ЧЕРНИКОВ, Э. М. КУЛЧАЕВ, В. А. КОНЧИЦ

(Кафедра физической и коллоидной химии, кафедра почвоведения)

Характер пиролиза гумусовых веществ обуславливается их химическими свойствами и природой связи с неорганическими компонентами [1—9]. Дериვაотографический анализ позволяет не только оценивать термоустойчивость гумусовых веществ различного происхождения, но и определять количественное соотношение периферических и циклических группировок в их составе [5, 9]. В настоящей работе приводятся результаты дериვაотографического анализа фульвокислот, выделенных по методу В. В. Вильямса [1] из целинных и окультуренных вариантов чернозема типичного и дерново-подзолистой почвы. Подбор почв дает возможность установить влияние окультуривания на термоустойчивость различных фракций фульвокислот, а также на распределение периферических и циклических группировок в их составе.

Объекты и методы исследований

Фульвокислоты были получены из смешанных образцов, составленных из 20 проб, взятых на целинных и паханных более 60 лет участках чернозема типичного среднесуглинистого в Центрально-черноземном заповеднике им. В. В. Алехина (Стрелецкая степь) и дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы в Лесной опытной даче Тимирязевской академии и на 9-польном севообороте кафедры растениеводства. Слой 0—25 см для чернозема и 0—20 см для дерново-подзолистой почвы соответствуют их пахотному горизонту.

Гумусовые кислоты извлекали из почв после декальцирования и фракционировали по методу В. В. Вильямса [1]. Фульвокислоты были очищены в процессе фракционирования, а затем на колонке с карбоксиметилцеллюлозой, сшитой в H-форме. Элементный состав определяли на автоматическом анализаторе СНН (ЧССР), дериვაотографический анализ выполнен на «Дериვაотографе» (ВНР). Изучали только фракции фульвеновой, фульвиновой и лигнофульвоново-кислот. Об их элементном составе можно судить по данным табл. 1.

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

На кривых ДТА почти всех фульвокислот имеется один эндотермический эффект при 100—110°, обусловленный удалением адсорбционной воды и, возможно, некоторого количества легколетучих компонентов [6]. Лишь в случае фульвеновых кислот окультуренных почв на кривой ДТА появляется второй малоинтенсивный эндоэффект при 190° (рис. 1).

Количество экзотермических эффектов на кривых ДТА фульвокислот дерново-подзолистых почв колеблется от 2 до 4. Для лигнофульвоновой кислоты (ЛФК) целинного

варианта характерны один интенсивный экзоэффект при 570° и два менее интенсивных, в виде плеча, — при 350 и 700°. У окультуренного варианта основной эффект наблюдается при уменьшении температуры до 550°, а высокотемпературное плечо обособляется в виде отдельного эффекта при 770°.

Фульвеновая кислота целинного варианта характеризуется двумя отдельными экзоэффектами — при 280 и 570°, причем второй более интенсивен. После окультуривания на кривой ДТА этой кислоты вместо эффекта при 280° появляется экзо-

Элементный состав различных фракций фульвокислот (ат.%)

Кислота	С	Н	О	N	Н/С	О/С
Чернозем						
целина						
Фульвеновая	29,89	38,98	28,72	2,41	1,30	0,96
Фульвиновая	22,98	52,31	23,05	1,66	2,28	1,00
Лигнофульвоновая	30,12	47,28	19,92	2,68	1,57	0,66
пашня						
Фульвеновая	29,66	38,80	29,03	2,51	1,31	0,98
Фульвиновая	24,95	51,62	21,98	1,45	2,07	0,88
Лигнофульвоновая	29,44	44,76	23,06	2,74	1,52	0,78
Дерново-подзолистая почва						
целина						
Фульвеновая	29,32	41,19	26,91	2,58	1,40	0,92
Фульвиновая	28,40	41,12	28,13	2,35	1,45	0,99
Лигнофульвоновая	28,39	44,77	24,00	2,84	1,58	0,85
пашня						
Фульвеновая	30,71	39,20	27,61	2,48	1,28	0,90
Фульвиновая	31,19	36,99	29,55	2,27	1,19	0,95
Лигнофульвоновая	29,86	44,94	22,47	2,73	1,51	0,75

эффект при 370° в виде плеча на интенсивном эффекте при 525°. Температура основного эффекта под влиянием окультуривания существенно уменьшается (с 570 до 525°). Кроме того, наблюдается в виде плеча высокотемпературный экзoeffект при 600°.

На кривой ДТА фульвиновой кислоты целинной дерново-подзолистой почвы 4 экзoeffекта (рис. 1): при 250, 540 (основной), 590 (плечо) и 665° (плечо). В данном случае влияние окультуривания выражается в том, что температура основного по интенсивности экзoeffекта повы-

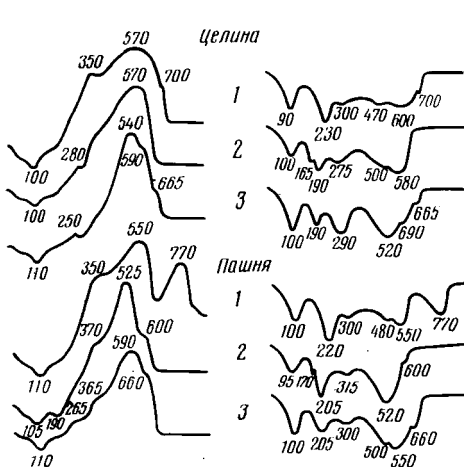


Рис. 1. ДТА- и ДТГ-кривые фракций фульвокислот дерново-подзолистой почвы.

1 — лигнофульвоновая кислота; 2 — фульвеновая; 3 — фульвиновая кислота.

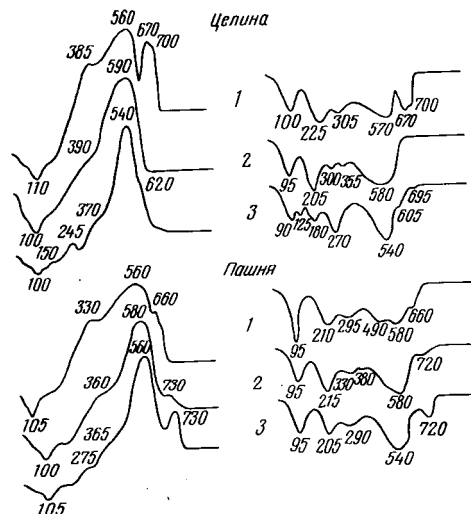


Рис. 2. ДТА- и ДТГ-кривые фракций фульвокислот чернозема типичного.

Обозначения те же, что на рис. 1.

шается до 590° (у целинного варианта 540°), а высокотемпературный экзоэффект проявляется отдельно при 660°.

На кривых ДТА фульвокислот чернозема проявляется от 2 до 5 экзоэффектов (рис. 2). Для лигнофульвоновой кислоты целинного варианта характерны 3 экзоэффекта — при 355, 560 (основной) и 670°. Последний имеет четко выраженное плечо при 700°. В окультуренном варианте четко разграничены экзоэффекты, проявляющиеся при 330, 560 и 660°, а температура 1-го и 3-го экзоэффектов уменьшается на 10—15°, высокотемпературное плечо в области 700° исчезает. На термические характеристики фульвеновой кислоты окультуривание влияет таким же образом. Температура основного экзоэффекта уменьшается на 10°, а низкотемпературного — на 30°, причем последний проявляется как отдельный. В области 700° окультуривание приводит к появлению высокотемпературного экзоэффекта при 730°, проявляющегося в виде плеча.

На кривых ДТА фульвиновой кислоты целинного чернозема имеется 5 экзоэффектов: при 150 (плечо);

245; 370 (плечо); 540 и 620° (плечо). Под влиянием окультуривания происходят следующие изменения: экзоэффект при 150° исчезает, температура 2-го экзоэффекта увеличивается на 30°, при этом он теряет четкость, температура основного экзоэффекта возрастает на 20°, высокотемпературный экзоэффект обособляется и его температура повышается с 620 (целина) до 730° (пашня).

Таким образом, окультуривание чернозема типичного вызывает такие же изменения термографических свойств фульвокислот, как у дерново-подзолистой почвы; уменьшается температура основного и низкотемпературных экзоэффектов (лигнофульвоновые и фульвеновые кислоты), появляются или четко обособляются экзоэффекты в области 600—800°. Влияние окультуривания наиболее заметно проявляется в случае фульвеновой кислоты. Исключением, как и в случае дерново-подзолистой почвы, является фульвиновая кислота, у которой окультуривание вызывает увеличение температуры почти всех экзоэффектов.

Дифференциально-термогравиметрический анализ (ДТГ)

На кривых ДТГ всех фульвокислот обнаруживается эффект удаления адсорбционной воды и, возможно, некоторых легколетучих фрагментов фульвокислот [5] при 90—100°, а также несколько реакций термического разрушения периферических и циклических группировок (рис. 1 и 2, табл. 2). Исследованные фульвокислоты значительно различаются по содержанию адсорбционной воды (1,22—8,75%); какой-либо определенной тенденции изменений, вызванных окультуриванием почв или химической природой кислот, не отмечается.

Термическое разрушение периферических группировок у фульвокислот дерново-подзолистой почвы происходит в результате 2—3 реакций. В случае лигнофульвоновой кислоты окультуривание практически не влияет на термоустойчивость

периферических группировок, но несколько уменьшает их количество (соответственно 43,1 и 47,0%) в окультуренном и целинном вариантах).

Разрушение периферических группировок фульвеновой кислоты этой почвы осуществляется в процессе трех реакций. Вследствие окультуривания на 5—40° увеличивается температура максимальной скорости реакции и так же, как и у лигнофульвоновой кислоты, несколько уменьшается количество периферических группировок. Такое же влияние оказывает окультуривание и на термическое разрушение периферических группировок фульвиновых кислот: их термоустойчивость несколько увеличивается, а количество уменьшается.

Циклические группировки фульвокислот дерново-подзолистой поч-

Термографическая характеристика и соотношение периферической и центральной частей (z) различных фракций фульвокислот
(в знаменателе — потеря массы, % от общей;
в числителе — температура эффекта, °C)

Кислота	Удаление адсорбционной воды	Область					z
		низкотемпературная		высокотемпературная			
Дерново-подзолистая почва, пашня							
Лигнофульвоновая	100	220	300	480	550	770	0,783
	1,98	27,5	15,6	23,1	16,5	15,4	
Фульвеновая	95	170	205	315	520	600	0,865
	4,70	4,70	24,2	15,3	47,5	3,60	
Фульвиновая	100		205	300	500	550	0,637
	2,89		22,0	15,8	25,5	28,5	
Дерново-подзолистая почва, целина							
Лигнофульвоновая	90	230	300	470	600	700	0,937
	2,88	29,5	17,5	19,7	26,8	3,60	
Фульвеновая	100	165	190	275	500	580	0,910
	1,95	7,80	14,1	14,8	26,0	25,3	
Фульвиновая	100	190	290	520	600 (665)		0,828
	8,10	13,3	28,3	35,2	15,0		
Чернозем, пашня							
Лигнофульвоновая	95	210	295	490	580	660	0,847
	5,80	21,5	21,7	26,6	17,8	6,60	
Фульвеновая	95	215	330	380	580	720	0,860
	2,60	27,6	12,3	5,20	48,1	4,25	
Фульвиновая	95	205	290	540	720		0,613
	8,75	17,0	17,7	48,7	7,85		
Чернозем, целина							
Лигнофульвоновая	100	225	305	570	670 (700)		0,905
	4,38	25,8	19,6	39,6	10,6		
Фульвеновая	95	205	300	355	580		0,903
	5,40	26,8	7,00	11,1	49,7		
Фульвиновая	90	125	180	270	540	695	1,02
	1,22	6,60	15,9	27,4	42,8	4,15	

вы разрушаются в результате двух (фульвеновая кислота) или трех (лигнофульвоновая и фульвиновая) реакций. В случае фульвеновой кислоты при окультуривании термоустойчивость возрастает на 20°. Общее количество циклических группировок практически не изменяется, но происходит значительное перераспределение потерь массы: количество менее термоустойчивых группировок увеличивается с 26,0 до 47,5%, а количество более термоустойчивых уменьшается с 25,3 до 3,60%.

У фульвиновой кислоты вследствие окультуривания температура разрушения менее термоустойчивых группировок снижается на 20°, а их количество — на 10%. Количество более термоустойчивых циклических группировок под влиянием окультуривания, наоборот, возрастает с 15,0 до 33,8%, хотя температура их разрушения несколько уменьшается.

У лигнофульвоновой кислоты температура 1-й (при 470°) и 3-й (при 700°) реакций разрушения

циклических группировок в результате окультуривания увеличивается соответственно на 10 и 70° и несколько возрастает содержание этих компонентов (соответственно с 19,7 до 23,1 и с 3,6 до 15,4%). В случае 2-й реакции разрушения циклических группировок наблюдается обратная картина: под влиянием окультуривания температура максимальной скорости реакции уменьшается на 50°, а количество данного компонента уменьшается с 26,8 до 16,5%.

Судя по отношению z , окультуривание дерново-подзолистой почвы вызывает достаточно однозначные изменения для всех фульвокислот: количество периферических группировок закономерно уменьшается. В результате отношение z у фульвокислот окультуренной дерново-подзолистой почвы значительно меньше, чем целинной.

В случае лигнофульвоновой кислоты чернозема под влиянием окультуривания температура разрушения периферических группировок снижается на 10—15°, несколько уменьшается и их количество (с 45,4 до 43,2%). Причем количество более термоустойчивых группировок незначительно увеличивается, менее термоустойчивых уменьшается. Периферические группировки фульвеновой кислот окультуренного и целинного чернозема разрушаются в процессе трех реакций. Окультурирование вызывает увеличение температуры разрушения 1-й (при 205°) и 2-й (при 300°) реакций и уменьшение температуры разрушения 3-й (при 355°). Общее количество периферических группировок практически не изменяется (44,9% у целинного варианта и 45,1% у окультуренного). Наиболее сильно окультурирование воздействует на периферические группировки фульвиновой кислоты. Если у фульвиновой кислоты целинного чернозема периферические группировки разрушаются в процессе трех реакций, достигающих максимальной скорости при 125, 180 и 270°, то у фульвиновой кислоты окультуренного чернозема они разрушаются в про-

цессе двух реакций — при 205 и 290°.

Таким образом, в результате окультуривания из состава молекул фульвиновой кислоты чернозема удаляются наименее термоустойчивые периферические группировки. Термоустойчивость оставшихся периферических группировок возрастает на 20—25°. Кроме того, окультурирование вызывает значительное уменьшение количества периферических группировок (с 49,9% у целинного варианта до 34,7% у окультуренного).

Циклические группировки лигнофульвоновой кислоты обоих вариантов чернозема разрушаются в процессе трех реакций. В данном случае окультурирование способствует появлению циклических группировок, разрушающихся при 490°, что не наблюдалось в целинном варианте, а также уменьшению их общего количества. У фульвеновой кислоты окультурирование приводит к появлению более термоустойчивых циклических группировок, достигающих максимальной скорости разрушения при 720°, общее количество их возрастает с 49,7 до 52,4% у окультуренного варианта.

У фульвиновой кислоты чернозема под влиянием окультурирования происходит удаление одного компонента циклических группировок разрушающихся при 605° у целинного варианта, повышается температура разрушения наиболее термоустойчивого компонента этих группировок. Общее количество циклических группировок увеличивается с 48,8 (целина) до 56,6% (пашня).

Таким образом, окультурирование вызывает увеличение количества циклических группировок и уменьшение периферических, в результате чего отношение z у всех фракций фульвокислот закономерно уменьшается. Окультурирование оказывает наиболее сильное воздействие на фульвиновые кислоты чернозема и дерново-подзолистой почвы: различия величины z в целинных и окультуренных вариантах составляют соответственно 0,407 и 0,191.

Заключение

Окультуривание вызывает одинаковые изменения термографических свойств различных фракций фульвокислот и у дерново-подзолистой почвы, и у чернозема. В случае лигнофульвоновых и фульвоновых кислот уменьшается температура основного (в области 500—600°) и низкотемпературных экзоэффектов, появляется или более четко оформляется имевшийся высокотемпературный экзоэффект в области 600—800°. Указанные изменения особенно хорошо прослеживаются для фульвоновых кислот. У фульвино-

вых кислот окультуривание вызывает увеличение температуры основного экзоэффекта, но воздействие его на высокотемпературный эффект такое же, как у лигнофульвоновых и фульвоновых кислот.

Под влиянием окультуривания увеличивается количество циклических и уменьшается количество периферических группировок, что приводит к уменьшению отношения z у всех изученных фракций фульвокислот. Влияние окультуривания наиболее значительно в случае фульвиновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильямс В. В. Разделение и количественное определение перегнойных кислот почвы. «Изв. ТСХА», 1965, вып. 2, с. 126—142. — 2. Дубин В. Н. Термовесовая характеристика и кинетические параметры термодеструкции гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. «Почвоведение», 1970, № 9, с. 70—87. — 3. Касатиков В. А., Черников В. А. Исследование влияния поглощенных катионов на сорбцию гумусовых кислот бентонитом методом дериватографии. «Изв. ТСХА», 1974, вып. 6, с. 111—120. — 4. Наниташвили А. П., Кончиц В. А., Черников В. А. Термографическая характеристика гумусовых кислот коричневых почв Грузии. «Изв. ТСХА», 1975, вып. 6, с. 113—126. — 5. Орлов Д. С., Дубин В. Н., Елькина Д. М. Пиролиз и дифференци-

альный термоанализ гумусовых веществ почвы. «Агрохимия», 1968, № 1, с. 68—77. — 6. Черников В. А., Касатиков В. А. Исследование гуминовых кислот почв солонцового комплекса дериватографическим методом. «Почвоведение», 1977, № 3, с. 35—40. — 7. Черников В. А., Кончиц В. А. Кинетика пиролиза фульвосоединений некоторых типов почв. «Изв. ТСХА», 1973, вып. 1, с. 101—113. — 8. Шурыгина Е. А., Ларина Н. К., Чубарова М. А., Кононова М. М. Дифференциально-термический и термовесовой анализы гумусовых веществ почвы. «Почвоведение», 1971, № 6, с. 35—44. — 9. Turner R. C., Schnitzer M. "Soil Sci.", 1962, vol. 93, N 4.

Статья поступила 1 марта 1978 г.

SUMMARY

The effect of cultivation on fulvic, fulvonic and lignofulvonic acids isolated from virgin and cultivated soddy-podzolic and black soils was studied.

After cultivation the thermic stability of fulvic acid fractions changes, the number of groupings of the central portion increasing and the number of peripheral groupings decreasing.