

УДК 631.417.2+547.757

**ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ФУЛЬВОКИСЛОТ,  
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОДТИПОВ ЧЕРНОЗЕМОВ**

**В. А. ЧЕРНИКОВ, В. А. РАСКАТОВ, И. М. ЛУКАШЕНКО, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ**  
(Кафедра физической и коллоидной химии)

При исследовании гумусовых кислот различных почв широко применяется термический анализ [1, 6—9, 12, 14]. В последнее время для решения вопросов, связанных со структурой гумусовых соединений, используется комплексный термический анализ, позволяющий одновременно изучать процесс термического разложения соединений и состав образующихся при этом продуктов.

Одним из универсальных методов комплексного термического анализа является пиролитическая масс-спектрометрия (ПМС), с помощью которой осуществляются пиролиз в различных температурных режимах и идентификация выделяющихся продуктов деструкции [2, 9, 11, 13, 15, 16].

Метод ПМС, разработанный на кафедре физической и коллоидной химии Тимирязевской академии для исследования синтетических полимеров [3], в дальнейшем был использован для изучения различных фракций почвенного гумуса [2, 4, 5, 10, 13].

Данная работа посвящена исследованию препаратов фульвокислот, выделенных из различных подтипов черноземов Северного Казахстана. Результаты комплексного изучения гумусовых соединений этих почв показали, что качественный состав гуминовых и фульвокислот не однороден. Для более детального выяснения состава указанных кислот была проведена идентификация отдельных фрагментов их макромолекулы с помощью ПМС как более гибкого и информативного метода комплексного термического анализа. Пиролиз проводили в модифицированном отечественном масс-спектрометре МХ-1303 с пиролитической ячейкой, непосредственно присоединенной к ионному источнику прибора в вакууме в условиях линейно-программированного нагрева со скоростью подъема температуры  $10^\circ$  в 1 мин. Регистрация одного масс-спектра в диапазоне масс 12—350 производилась за 1 мин 20 с через каждые 2,5—3 мин. Модификация регистрирующей части масс-спектрометра позволила снять в среднем 18—20 масс-спектров во всем диапазоне температур (20—600°). Все продукты пиролиза условно разделили на «жидкие» и «газообразные», а «жидкие» — на компоненты ароматической и неароматической природы.

Все эти признаки были положены в основу методики анализа кислород- и азотсодержащих соединений пиролизатов гумусовых кислот [5, 11, 13], с помощью которой определяется 14 типов соединений, а также вода, окись углерода и углекислый газ. Эта методика впервые использована при анализе пиролизатов фракций фульвокислот [2].

Нами изучалась динамика выделения суммарных продуктов пиролиза, «газообразных», «жидких», неароматических и ароматических продуктов, выделяющихся при пиролизе собственно фульвокислот. Для этого использовали термические кривые (масс-термограммы), построенные по интенсивностям характеристических пиков. Для определения количественного состава продуктов пиролиза фульвокислот были рассчитаны их площади на масс-термограммах и отнесены к площади суммарного выхода этих компонентов.

### Динамика выделения продуктов пиролиза фульвокислот

Выделение суммарных продуктов пиролиза. Из сравнения кривых суммарного выхода продуктов пиролиза фульвокислот ( $I_{\text{пир}}$ ) видно, что практически все термические кривые могут быть разбиты на три четко выраженные температурные области (рис. 1). Некоторые различия имеются в температурных границах и в положении максимумов выделения основных продуктов пиролиза. Первая стадия выделения продуктов наблюдается в интервале температур 110—170°, что характерно для фульвокислот южного, южного карбонатного и обыкновенного черноземов. Продукты пиролиза фульвокислот щелочного чернозема начинают выделяться при более низкой температуре (55°), что свидетельствует об их наименьшей термостабильности. Вторая стадия приходится на интервалы температур 170—260 и 190—260°. В этой температурной области скорость выделения продуктов пиролиза фульвокислот максимальная. Третья стадия— 330—500° и 380—475° — характеризуется нечеткими максимумами термореакций и ма-

лой скоростью выделения продуктов пиролиза. Ход кривых суммарных масс-термограмм пиролизатов фульвокислот показывает, что почти все препараты имеют близкие положения максимумов выделения продуктов пиролиза, однако, несмотря на некоторую общность положения максимумов, наблюдаются некоторые различия в интенсивности реакций и их температурных границах. Следовательно, метод ПМС позволяет определить температурные области, в которых протекают характерные термореакции для различных образцов, которые в дальнейшем можно связать со структурными факторами. Подобная стадийность процессов в области температур 80—500° хорошо согласуется с данными дифференциально-термогравиметрического анализа, хотя условия эксперимента неидентичны: дериватографический анализ вели при нормальной атмосфере, масс-спектрометрический — при глубоком вакууме [6, 11, 12].

**Выделение метана.** О динамике выделения метана можно судить по одному или двум максимумам на масс-термограммах в интервале температур 50—530° (рис. 2). Для фульвокислот чернозема южного этот процесс начинается уже с температуры 60—70°, в то время как для остальных почв метан выделяется при температуре выше

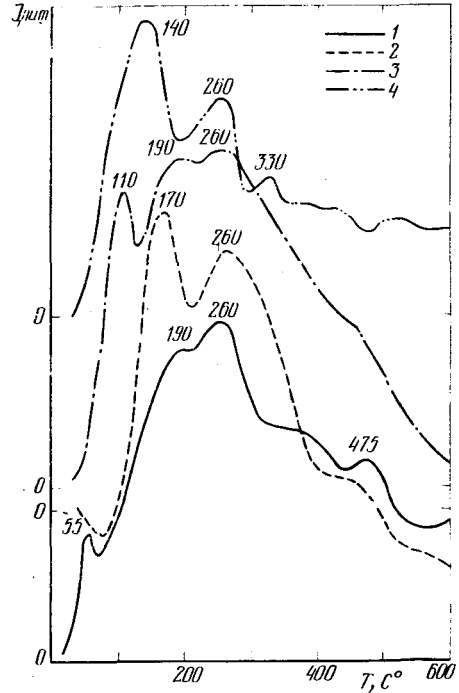


Рис. 1. Выделение суммарных продуктов пиролиза фульвокислот чернозема южного (1), южного карбонатного (2), обыкновенного (3) и выщелоченного (4).

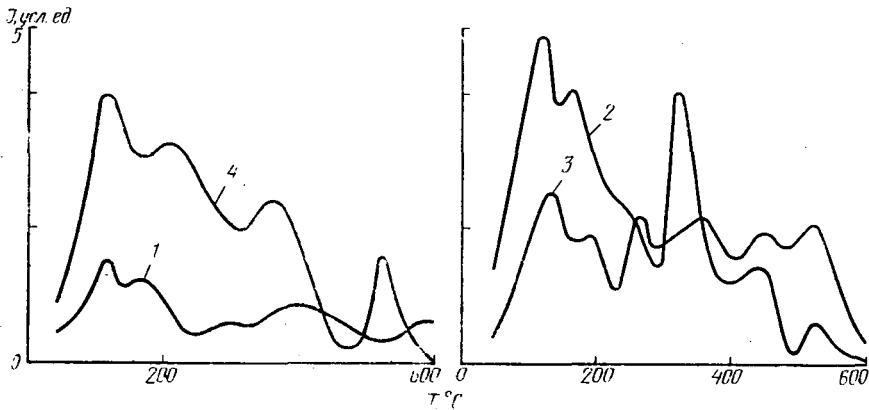


Рис. 2. Выделение  $\text{CH}_4$  (1),  $\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{CO}$  (3) и  $\text{CO}_2$  (4) при пиролизе фульвокислот чернозема обыкновенного.

100°. Наиболее четкий максимум выделения метана отмечен для фульвокислот южного карбонатного чернозема в области температур 130—200°. В этой области происходит выделение и остальных газов, что соответствует основному максимуму на суммарной кривой. Во всех случаях метан выделяется симбатно выделению углекислого газа (для случая основных максимумов на масс-термограммах). Менее выражен ха-

рактир динамики выделения метана у фульвокислот обыкновенного чернозема. Для фульвокислот обыкновенного и выщелоченного чернозема отмечены наибольшие температуры, при которых происходит выделение метана — 300—400°, для остальных фульвокислот — 70—250°.

Дегидратация. Процессы дегидратации играют важную роль при термическом разложении гумусовых кислот. Методом ПМС удается наиболее надежно осуществить фиксацию дегидратационных пиков на масс-термограммах. Весь диапазон температур можно разделить на три области (рис. 2). В области температур 60—180° у всех фульвокислот имеется по два максимума выделения воды; для фульвокислот южного чернозема отмечается выделение воды уже с 60—80°, для остальных препаратов подобный пик несколько смещен к повышенным температурам (110—130°). Для фульвокислот южного карбонатного чернозема в низкотемпературной области отмечен только один эффект удаления воды — при 160—170°. Указанные максимумы характеризуют по крайней мере два процесса, связанные с дегидратацией: в первом (60—120°), вероятно, происходит выделение адсорбционной воды, во втором (160—180°) — химически связанной. Вторая область температур выделения воды — 200—450° — представляет наибольший интерес, так как интенсивность пиков в ней выше, чем в низкотемпературной. Наиболее интенсивные пики у фульвокислот обыкновенного и выщелоченного чернозема при температурах соответственно 290 и 320°. В области температур 250—350° фульвокислоты южного чернозема дегидратируются при слабых по интенсивности близкорасположенных пиках, что свидетельствует о сходстве механизмов дегидратации, осуществляемой, по-видимому, за счет находящихся в орто-положении гидроксильных групп карбоксиллов. Для фульвокислот южного карбонатного чернозема в области температур 300—450° дегидратация характеризуется малоинтенсивными нечеткими максимумами. Рассмотренные выше группы пиков образованы, возможно, за счет гидроксильных двух типов — карбоксильного и фенольного, находящихся в близкорасположенных разных ядрах. Третья температурная область процесса дегидратации лежит в интервале 450—600°. Наиболее четко выраженные процессы дегидратации свойственны фульвокислотам обыкновенного и выщелоченного чернозема (соответственно 530 и 540°). Весьма вероятно, что указанные процессы протекают с участием фенольных гидроксильных близкорасположенных ядер.

Таким образом, учитывая выделение адсорбированной и химически связанной воды, можно считать, что дегидратация фульвокислот характеризуется по крайней мере 5 различными процессами. В результате этих процессов выделяется различное количество воды, что обусловлено неодинаковым содержанием соединений, участвующих в процессе дегидратации.

Выделение CO. Процессы выделения CO (рис. 2) начинают проявляться примерно в той же области температур, что и процессы дегидратации. С большей интенсивностью они протекают в низкотемпературной области — 110—230°. Для фульвокислот южного чернозема характерно некоторое выделение CO уже при 60—70° (небольшой уступ на кривой выделения). При дальнейшем увеличении температуры интенсивность выделения CO резко возрастает, максимум отмечен при 110°. Высокотемпературные эффекты (при 250, 420 и 550°) проявляются на общей кривой в виде уступов. При переходе к фульвокислотам южного карбонатного чернозема число реакций уменьшается, а максимумы выделения CO находятся в более узком интервале температур — 150—480°. Как и в случае дегидратации, пики, соответствующие удалению CO, сдвинуты один относительно другого с максимумом выделения при 300°. Низкотемпературный эффект при 180° также довольно интенсивный и отчетливый. Таким образом, динамика выделения CO при пиро-

лизе фульвокислот близких по генезису почв неодинаковая. Во-первых, изменяется температурный интервал выделения  $\text{CO}$  ( $70\text{--}550$  и  $150\text{--}450^\circ$ ), во-вторых, количество эффектов выделения  $\text{CO}$  в этих интервалах неодинаковое. Специфична и интенсивность проходящих термореакций при пиролизе данных кислот. Для фульвокислот обыкновенного чернозема характерны только два максимума выделения  $\text{CO}$  — при  $230$  и  $440^\circ$ . Наиболее интенсивен низкотемпературный эффект, который почти в  $5\text{--}6$  раз интенсивнее высокотемпературного эффекта, т. е. на этот эффект приходится примерно  $80\text{--}85\%$  выделения  $\text{CO}$ . У фульвокислот выщелоченного подтипа возрастает разнокачественность термоустойчивых фрагментов, ответственных за выделение  $\text{CO}$ . В результате выделения  $\text{CO}$  зафиксировано 6 термореакций в диапазоне температур  $140\text{--}530^\circ$ . Наиболее интенсивен первый эффект — при  $140^\circ$ . Переход к более высоким температурным максимумам сопровождается небольшим уступом при  $180\text{--}190^\circ$ ; подобный переход свойственен и процессу дегидратации, но при более низких температурах. Судя по интенсивности термореакций выделения  $\text{CO}$ , можно отметить, что форма и интенсивность полученных эффектов почти одинаковы. Это, возможно, обусловлено близкой природой фрагментов макромолекулы, отвечающих за выделение  $\text{CO}$ .

**Декарбонилирование.** У всех фульвокислот декарбонилирование начинается в области  $100\text{--}150^\circ$  (рис. 2). Фульвокислоты южного чернозема характеризуются четырьмя эффектами декарбонилирования в области  $120\text{--}480^\circ$  с максимумами при  $150$ ,  $210$ ,  $320$  и  $450^\circ$ . Интенсивность эффектов уменьшается с увеличением температуры пиролиза. Высокотемпературные максимумы проявляются в виде уступов.

Фульвокислоты южного карбонатного чернозема имеют три эффекта выделения  $\text{CO}_2$  — при температуре  $150$ ,  $230$  и  $380^\circ$ . Наиболее интенсивны низкотемпературные эффекты ( $150$  и  $230^\circ$ ) относительно высокотемпературного максимума при  $380^\circ$ .

**Кривая выделения  $\text{CO}_2$  фульвокислот обыкновенного подтипа почв** несколько отличается от рассмотренных кривых пиролиза. Это прежде всего касается количества эффектов в области температур  $140\text{--}210^\circ$  — в первом случае оно меньше. Высокотемпературные эффекты не проявляются. Можно сказать, что данные фульвокислоты представлены наименее термоустойчивыми фрагментами, ответственными за выделение  $\text{CO}_2$ .

В случае фульвокислот выщелоченного подтипа почв декарбонилирование проходит в более широком интервале температур —  $100\text{--}580^\circ$  — с 4 интенсивными максимумами. Первые три эффекта — при  $110$ ,  $220$  и  $350^\circ$  — подобны эффектам на кривых выделения  $\text{CO}_2$  южного и южного карбонатного черноземов; появление 4-го высокотемпературного эффекта при  $540^\circ$  резко отличает кривую выделения  $\text{CO}_2$  от рассмотренных кривых.

**Неароматические компоненты.** Выделение неароматических компонентов при пиролизе фульвокислот начинается уже при  $80^\circ$  — чернозем южный,  $110$  и  $140^\circ$  — обыкновенный и выщелоченный черноземы и при  $170^\circ$  — южный карбонатный чернозем (рис. 3). Основные эффекты выделения неароматических продуктов фульвокислот южного чернозема достигают максимума при  $280$  и  $450^\circ$ . Кроме того, имеются 3 уступа — при  $80$ ,  $180$  и  $510^\circ$ . Для фульвокислот южного карбонатного чернозема форма кривой в какой-то степени сохраняется, но наибольшее количество неароматических продуктов выделяется в более узком интервале температур с максимумами при  $170$  и  $270^\circ$ . Кроме этих эффектов, имеется один уступ при  $470^\circ$ .

Для фульвокислот обыкновенного и выщелоченного черноземов форма кривых выделения неароматических компонентов сохраняется, но максимумы и интенсивность их выделения несколько меняются. Для

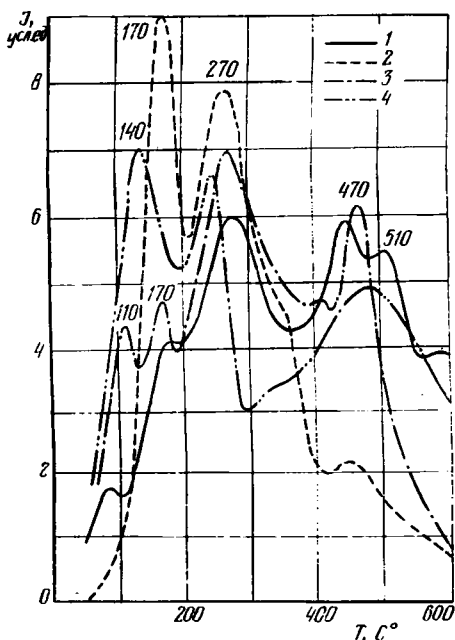


Рис. 3. Выделение неароматических продуктов пиролиза фульвокислот. Обозначения те же, что на рис. 1.

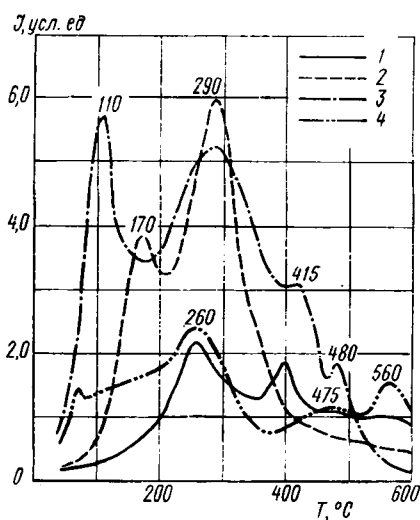


Рис. 4. Выделение ароматических продуктов пиролиза фульвокислот. Обозначения те же, что на рис. 1.

фульвокислот обыкновенного под- типа до  $200^{\circ}$  отмечаются два максимума выделения — при  $110^{\circ}$  и  $170^{\circ}$ , в то время как для выщелоченного — только при  $140^{\circ}$ , но скорость выделения более высокая. Наибольшее количество неароматических продуктов, судя по интенсивности реакций, выделяется в интервале температур  $200-450^{\circ}$  с максимумами выделения для обеих кислот при  $270^{\circ}$  и  $470^{\circ}$ , наибольшие эффекты отмечены для фульвокислот обыкновенного чернозема.

Ароматические компоненты. Ароматические продукты пиролиза фульвокислот выделяются в результате 2—5 реакций термического разложения. Этот процесс уже начинается со  $110^{\circ}$  (чернозем обыкновенный),  $170^{\circ}$  (чернозем выщелоченный) и продолжается до  $600^{\circ}$  (рис. 4). Основная масса продуктов выделяется в интервале температур  $230-320^{\circ}$  с максимумами  $260^{\circ}$  (южный карбонатный и выщелоченный черноземы) и  $290^{\circ}$  (южный и обыкновенный черноземы). У фульвокислот южного, обыкновенного и выщелоченного черноземов данный процесс наблюдается при более высоких температурах. Для фульвокислот южного карбонатного чернозема выделение продуктов отмечается при  $400^{\circ}$ , а для обыкновенного и выщелоченного — соответственно при  $480^{\circ}$  и  $560^{\circ}$ .

Интенсивность выделения ароматических продуктов в области  $230-320^{\circ}$  для фульвокислот южного карбонатного и обыкновенного черноземов выше, чем южного и выщелоченного черноземов. У фульвокислот, кроме фульвокислот выщелоченного чернозема, отсутствуют максимумы выделения при температурах  $110^{\circ}$  и  $560^{\circ}$ . Основное количество ароматических продуктов высвобождается в низко- и среднетемпературных интервалах. Не-

значительные максимумы выделения продуктов проявляются при глубокой деструкции.

#### Количественный состав продуктов пиролиза фульвокислот

Исследование фульвокислот близких по генезису почв методом ПМС показало, что качественный состав основных продуктов пиролиза достаточно близкий, однако количественное содержание и динамика выделения идентифицированных продуктов пиролиза специфичны для

**Выход газообразных и жидких продуктов при пиролизе фульвокислот**  
(отн. % от  $I_{\text{пит}}$ )

Σ газообразных продуктов	Газообразные продукты				Σ жидких продуктов	Жидкие продукты		Г. п. ж. п. (А)	Н. п. а. п. (В)
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>		неароматические	ароматические		
	Чернозем южный, гор. А <sub>1</sub>								
53,8	6,4	12,4	3,7	11,4	46,2	34,8	11,4	1,17	3,10
	Чернозем южный карбонатный, гор. А <sub>1</sub>								
40,6	5,8	7,9	7,3	9,6	59,4	35,6	23,8	0,68	1,50
	Чернозем обыкновенный, гор. А <sub>1</sub>								
32,0	1,4	12,6	7,2	8,6	68,0	36,0	32,0	0,47	1,13
	Чернозем выщелоченный, гор. А <sub>пах</sub>								
71,2	9,5	21,6	18,9	21,2	28,8	17,4	11,4	2,47	1,53

Примечание. Г. п. — газообразные продукты; ж. п. — жидкие; н. п. — неароматические; а. п. — ароматические продукты.

каждого подтипа почв. В таблице приведены интегральные данные о групповом составе продуктов деструкции фульвокислот.

Все изучаемые фульвокислоты характеризуются различным содержанием так называемых газообразных продуктов пиролиза. Их количество наибольшее в пиролизатах фульвокислот чернозема выщелоченного — 71,2 % общей суммы продуктов, наименьшее — в пиролизатах фульвокислот чернозема обыкновенного — 32,0 %. Более близкий количественный выход этих продуктов у пиролизатов южного и южного карбонатного черноземов — соответственно 53,8 и 40,6 %. Наибольший интерес представляет количественный выход отдельных, наиболее представительных газообразных соединений. По содержанию метана выделяются фульвокислоты обыкновенного и выщелоченного черноземов, на долю которых приходится соответственно 1,4 и 9,5 % метана, т. е. в составе вторых метана почти в 7 раз больше, чем в составе первых.

В пиролизатах южного и южного карбонатного черноземов содержание метана очень близкое. По количеству выделившейся воды резко различаются пиролизаты фульвокислот южного карбонатного и выщелоченного черноземов — соответственно 7,9 и 21,6 %. Одинаковым содержанием воды характеризуются фульвокислоты южного и обыкновенного черноземов. Количество CO в ряду сравниваемых препаратов изменяется от 3,7 до 18,9 %. По обогащенности CO выделяют пиролизаты чернозема выщелоченного — 18,9 %. Наименьшее содержание CO свойственно фульвокислотам чернозема южного. Равное количество CO имеют пиролизаты южного карбонатного и обыкновенного черноземов. Содержание CO<sub>2</sub> варьирует также в довольно широких пределах — от 8,6 до 21,2 %. Количество CO<sub>2</sub> наибольшее в пиролизатах фульвокислот чернозема выщелоченного, наименьшее — в пиролизатах фульвокислот чернозема обыкновенного. Содержание CO<sub>2</sub> более близкое в пиролизатах черноземов южного карбонатного и обыкновенного — соответственно 9,6 и 8,6 %.

Содержание жидких продуктов пиролиза изменяется в пределах 28,8—68,0 %. В ряду сравниваемых препаратов отмечается тенденция к увеличению количества жидких продуктов от фульвокислот южного к фульвокислотам обыкновенного чернозема, при переходе к выщелоченному подтипу оно уменьшается. Обратная зависимость наблюдается для газообразных продуктов пиролиза.

Количество неароматических продуктов пиролиза в основном изменяется в небольших пределах — 34,8—36,0 %. Исключение составляют пиролизаты фульвокислот чернозема выщелоченного, у которых этот показатель в 2 раза ниже, чем у остальных препаратов фульвокислот.

Содержание ароматических продуктов изменяется в пределах 11,4—32,0 %, оно меньше, чем неароматических продуктов пиролиза. В изменении количества ароматических продуктов наблюдается та же тенденция, что и в случае жидких и неароматических продуктов, но пределы изменения более широкие. Наименьшим и равным количеством ароматических продуктов характеризуются пиролизаты фульвокислот южного и выщелоченного подтипов — 11,4 %. Наибольшее содержание имеют пиролизаты фульвокислот обыкновенного подтипа — 32,0 %. По отношению суммы газообразных к жидким (*A*) и суммы неароматических к ароматическим (*B*) можно составить представление об относительном выходе этих продуктов пиролиза фульвокислот (таблица).

По интегральному отношению *A* можно судить о содержании выделившихся газообразных и жидких продуктов пиролиза, составляющих основную массу идентифицированных соединений макромолекулы фульвокислот, которое изменяется от 0,47 до 2,47. В какой-то мере это отношение может служить показателем отношения лабильных и стабильных компонентов. Данное отношение наименьшее у фульвокислот обыкновенного (0,47) и южного карбонатного (0,68) черноземов, т. е. сумма жидких продуктов пиролиза в составе макромолекулы у фульвокислот больше, чем газообразных, или остается приблизительно равной 1,17 (чернозем южный). У пиролизатов фульвокислот выщелоченного чернозема значение *A* составляет 2,47; у этих кислот количество газообразных продуктов более чем в два раза больше количества жидких. Таким образом, по значению *A* исследуемые кислоты располагаются в следующий ряд: чернозем обыкновенный < чернозем южный карбонатный < чернозем южный < чернозем выщелоченный.

Отношение *B* может быть показателем «ароматичности» и изменяется от 1,13 до 3,10 (фульвокислоты соответственно черноземов обыкновенного и южного). У фульвокислот черноземов южного карбонатного и выщелоченного значение *B* близкое. При переходе к фульвокислотам обыкновенного чернозема значение *B* несколько меняется и достигает 1,13. Наиболее высокое значение *B* у фульвокислот южного чернозема — 3,10, т. е. их состав представлен в большей степени неароматическими продуктами пиролиза по сравнению с составом рассмотренных выше кислот. По значению *B* фульвокислоты почвы располагаются в ряд: чернозем обыкновенный < чернозем южный карбонатный < чернозем выщелоченный < чернозем южный.

## Выводы

1. Исследование фульвокислот черноземов Северного Казахстана методом пиролитической масс-спектрометрии показало, что качественный состав основных продуктов пиролиза достаточно близкий, однако количественное содержание и динамика выделения специфичны для каждого подтипа. Основные различия заключаются в неодинаковой термоустойчивости фрагментов, ответственных за выделение определенных продуктов.

2. Наибольшее содержание газообразных продуктов свойственно фульвокислотам чернозема выщелоченного, наименьшее — чернозема обыкновенного. Содержание жидких продуктов, наоборот, меньше у фульвокислот чернозема выщелоченного и больше у фульвокислот чернозема обыкновенного. В фульвокислотах чернозема выщелоченного неароматических компонентов содержится в 2 раза меньше, чем в фуль-



вокислотах остальных подтипов. Наименьшее и равное количество ароматических продуктов характерно для фульвокислот южного и выщелоченного подтипов почв, наибольшее — для фульвокислот обыкновенного подтипа.

3. По отношению газообразных и жидких продуктов пиролиза, которое может служить показателем соотношения лабильных и стабильных компонентов, фульвокислоты располагаются в следующий ряд: фульвокислоты чернозема обыкновенного < чернозема южного карбонатного < чернозема южного < чернозема выщелоченного. Количество газообразных продуктов в фульвокислотах выщелоченного чернозема более чем в два раза превышает содержание жидких.

4. Судя по отношению неароматических и ароматических компонентов, которое может быть показателем степени «ароматичности», можно заключить, что фульвокислоты чернозема южного в наибольшей степени представлены неароматическими компонентами, фульвокислоты других подтипов характеризуются примерно равным их соотношением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дубин В. Н. Термовесовая характеристика и кинетические параметры термодеструкции гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. — Почвоведение, 1970, № 9, с. 76—82. — 2. Крымский Я. Я., Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А. Масс-спектральное изучение динамики пиролиза фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 3, с. 123—130. — 3. Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Калинин Г. А., Ковалева Н. М., Батизат В. П. Применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования жидких эпоксидных смол. — ВМС, 1976, А 18, № 5, с. 1133—1140. — 4. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А. Формализация в представлении структур N- и O-соединений при групповом масс-спектральном анализе гумусовых соединений. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 4, с. 92—100. — 5. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Черников В. А. Методика исследования гуминовых кислот методом пиролитической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 6, с. 176—188. — 6. Наниташвили А. П., Кончиц В. А., Черников В. А. Термографическая характеристика гумусовых кислот коричневых почв Грузии. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 6, с. 119—124. — 7. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. — 8. Орлов Д. С., Дубин В. Н., Елькина Д. М. Пиролиз и дифференциальный термоанализ гумусовых веществ почвы. —

Агрохимия, 1968, № 1, с. 68—77. — 9. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Кончиц В. А., Бродский Е. С. Исследование кинетики термического разложения высокомолекулярных соединений методом пиролитической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 6, с. 170—178. — 10. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 193—201. — 11. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Крымский Я. Я., Черников В. А. Метод анализа фульвокислот с помощью пиролитической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 3, с. 201—206. — 12. Хмельницкий Р. А., Черников В. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А. Использование инструментальных методов при исследовании структуры гумусовых соединений. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 6, с. 193—202. — 13. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Кончиц В. А., Крымский Я. Я., Черников В. А. Исследование водостойкой фракции фульвокислот методом пиролитической масс-спектрометрии. — Почвоведение, 1978, № 6, с. 130—136. — 14. Martin F. — Geoderma, 1976, vol. 15, N 3, p. 253—256. — 15. Menzelar H. L., Haider K., Nager B. R., Martin I. P. — Geoderma, 1977, vol. 17, N 3, p. 239—252. — 16. Schnitzer M., Ortir de Serra M. I. — Geoderma, 1973, vol. 9, N 3, p. 119—123.

*Статья поступила 15 марта 1982 г.*

#### Summary

Output of gaseous and liquid products of pyrolysis, aromatic and non-aromatic components of fulvoacids of soil similar as to their genesis was studied. It was found that the qualitative composition of the main products of pyrolysis is sufficiently similar, though their quantitative content and output are specific for each subtype of soils. Basic differences lie in different heat-resistance of fragments responsible for the output of certain products. According to the proportion of gaseous and liquid products of pyrolysis, which can serve as an index of labile and stable components ratio fulvoacids are ranged as follows: common chernozem > southern calcareous chernozem > southern chernozem > leached chernozem.