

УДК 631.417.2:543.42

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФУЛЬВОКИСЛОТ И ИХ ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВ

В. А. РАСКАТОВ, В. А. ЧЕРНИКОВ, В. А. КОНЧИЦ
(Кафедра физической и коллоидной химии)

Методы пиролиза и дериватографии позволили изучить состав, свойства и некоторые особенности строения гумусовых кислот почв [1, 3, 6, 7, 10—12]. Наиболее удобными и доступными являются дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ДТГ) методы анализа, которые в настоящее время успешно применяются в почвоведении [4, 7, 9, 12]. С их помощью можно решить вопрос о соотношении различных по термоустойчивости компонентов макромолекул гумусовых кислот. Для количественной оценки участия термостабильных компонентов в построении молекул гумусовых кислот предложено использовать данные ДТГ. Такую оценку можно провести по отношению потери массы в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературной области [7, 8].

Нами изучалась термостабильность препаративно выделенных собственно фульвокислот (ФК) и их фракций. В литературе имеются лишь отдельные работы [12, 18, 20], в которых применялся термический анализ для установления качественных и количественных различий разделенных на фракции ФК.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили ФК, выделенные препаративно из южного, южного карбонатного (горизонты A_1 , B_1 и BC), обыкновенного (A_1) и выщелоченного ($A_{пах}$) чернозема, солонца малонатриевого (A_1) — Северный Казахстан, дерново-подзолистой почвы ($A_{пах}$) — учхоз «Михайловское» Московской области, краснозема типичного ($A_{пах}$) — Чаква ГССР [1, 3, 9, 14].

Гумусовые вещества выделяли из среднего образца, составленного из 20 индивидуальных проб, по общепринятому методу. Полученную кислотную вытяжку фракционировали по методам Форсита и В. В. Вильямса на угле. Данные фракционирования ФК по молекулярным массам (ММ) приведены в работе [5]. Очистка фульвокислот проводилась на катионите КУ-23. Зольность полученных препаратов составляет 0,39—5%, а отдельные препараты водоацетоновой фракции ФК (ВАФ) являются практически беззольными.

Съемка дериватограмм препаратов ФК осуществлялась на приборе «Дериватограф» системы Паулик, Паулик, Эрдеи (ВНР) при свободном доступе воздуха в печное пространство с автоматической регистрацией кривых. Навеска препарата в среднем была равна 45 мг. Платиновый тигель заполнялся по типу «сэндвича» с прокаленной окисью алюминия, которая использовалась в качестве эталона. Скорость нагрева $4,5^\circ$ в 1 мин, интервал нагрева от 20 до 1000° . Время съемки 200 мин.

Результаты исследований

Собственно ФК. На кривых ФК отмечаются эндотермические эффекты в области температур 90 — 120° и ряд экзотермических эффектов в области 200 — 610° . Все препараты ФК характеризуются наличием ясно выраженного низкотемпературного эндотермического эффекта в диапазоне температур 90 — 110° . Потери массы в этом случае состав-

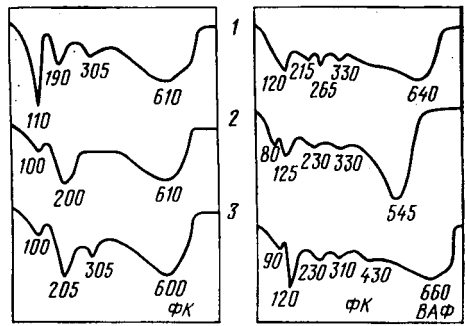
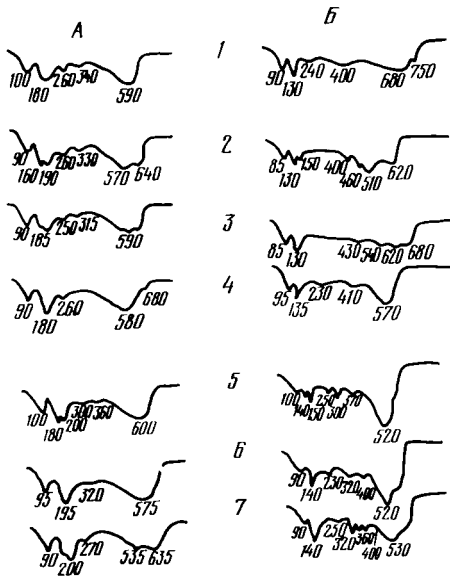


Рис. 2. Кривые ДТГ фульвосоединений. 1 — дерново-подзолистая почва; 2 — краснозем типичный; 3 — солонец малонатриевый.

Рис. 1. Кривые ДТГ собственно ФК (А) и ФК ВАФ (Б).

1 — южный карбонатный; 2 — южный; 3 — обыкновенный; 4 — выщелоченный; 5 и 6 — горизонты В₁ и ВС₁ южного карбонатного чернозема; 7 — горизонт В₁ южного чернозема.

ляют от 2,5 до 12,2% общей массы препарата. Низкотемпературный эндотермический эффект связан с удалением адсорбированной воды (рис. 1—3).

На кривых ДТГ ФК (ДТА-кривые не приводятся из-за ограниченного объема статьи) экзоэффекты наблюдаются в 2 областях: низкотемпературной (160—400°) и высокотемпературной (400—730°). В области низких температур выделяются соединения алифатического и алициклического характера. Максимум их отмечен при температуре 180—260°. Видимо, данная область температур частично обусловлена процессами десорбции и удалением хемисорбированной воды и функциональных групп. При температуре 260—360° разрушаются системы соединений неароматического (алифатического) характера. При этом может частично изменяться вся макроструктура, в результате между фрагментами в макромолекулах ФК возникают новые химические и межмолекулярные связи. В высокотемпературной области происходит глубокое расщепление связей внутри макромолекул с выделением ароматических компонентов.

Судя по кривым ДТГ, неароматические низкомолекулярные компоненты в низкотемпературной области разрушаются в результате 2—3 реакций. Экзотермический эффект в области температур 200—300° для ФК дерново-подзолистой почвы и солонца малонатриевого является результатом 2 термических реакций (рис. 3): в первом случае он сопровождается потерями массы при 190° (20,0 %) и 305° (14,4 %), в последнем — при 205° (28,3 %) и 310° (18,5 %). Все это свидетельствует о том, что алифатическая часть макромолекул ФК довольно разнокачественна с точки зрения термической устойчивости, особенно ФК южного чернозема (горизонт А₁), южного карбонатного (А₁, В₁ и ВС) и обыкновенного чернозема (рис. 1 и 2).

В высокотемпературной области на кривых ФК отмечается 1—2 довольно интенсивных экзоэффекта в области температур 460—730°. Основная доля центральных группиро-

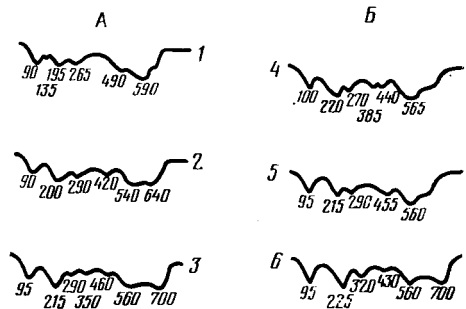


Рис. 3. Кривые ДТГ ФК с различной ММ южного карбонатного (А) и южного чернозема (Б).

1 — 560; 2 — 1380; 3 — 9200; 4 — 560; 5 — 1200; 6 — 9200.

Термографическая характеристика ФК некоторых типов почв
и соотношение периферических и центральных частей Z

Почва	Удаление адсорбцион- ной воды	ДТГ				Z	
		низкотемператур- ная область		высокотем- пературная область			
Дерново-подзолистая, А _{пах}	110 12,2	190 20,0	305 14,4	610 53,3	0,65		
Чернозем: южный							
А ₁	90 2,5	160 9,7	190 16,2	260 12,0	570 34,6	640 14,3	0,78
В ₁	90 8,1	200 29,5	270 17,2	535 25,8	635 19,4	1,03	
южный карбонатный							
А ₁	100 5,3	180 27,7	260 9,2	340 5,5	590 48,9	0,87	
В ₁	100 6,1	180 18,0	200 12,4	300 10,6	600 41,0	1,29	
ВС	95 7,4	195 28,2	260 7,9	320 11,3	585 24,1	1,05	
обыкновенный, А ₁	90 6,6	135 24,5	250 16,6	315 15,8	590 44,7	1,05	
выщелоченный, А _{пах}	90 6,5	180 30,4	260 19,9	580 40,9	680 1,2	1,19	
Солонец малонатриевый, А ₁	100 7,6	205 28,3	310 18,5	600 45,6	1,03		
Краснозем типичный, А _{пах}	100 11,1	190 34,4	610 54,4	0,63			

П р и м е ч а н и е. Здесь и в последующих таблицах в числителе — максимальная температура экзоэффектов, в знаменателе — потери массы, % от общей.

вок разрушается при 530—600°. Потеря массы препарата составляет 26—54 % общей, причем этот показатель увеличивается с повышением температуры разрушения стабильных ароматических группировок (табл. 1). Оставшаяся доля ароматических продуктов центральной части (1,2—19,4 %) разрушается в области температур 580—730°, причем наиболее высокая температура разрушения (680°) и наименьшая потеря массы (1,2 %) характерны для ФК выщелоченного чернозема (рис. 1).

Анализ кривых ДТГ позволяет количественно оценить вклад алифатических и стабильных группировок в построение макромолекул ФК. Для этой цели нами использовалось отношение потери массы в низко- и высокотемпературных областях [7, 8].

Несмотря на условность подразделения реакций, применение данного показателя вполне допустимо для оценки изменений, обусловленных естественными факторами. Согласно показателю Z, алифатическая часть принимает наименьшее участие в построении макромолекул ФК дерново-подзолистой почвы, чернозема южного (горизонт А₁) и краснозема типичного; наибольшее — в структуре южного карбонатного (В₁) и выщелоченного чернозема. Отсюда следует, что при переходе от ФК дерново-подзолистой почвы к ФК черноземов возрастает разнокачественность состава неароматических структур (табл. 1). Указанные изменения обусловлены увеличением количества и интенсивности реакций разрушения в низкотемпературной области. При этом уменьшается термоустойчивость основной массы стабильных фрагментов макромолекулы ФК (рис. 1 и 2).

При переходе от ФК черноземов к ФК краснозема типичного возрастает доля участия стабильных группировок в построении макромолекул ($Z=0,63$). У всех подтипов чернозема доля участия неароматических структур несколько больше, чем стабильных группировок, на что указывает значение Z , близкое к единице. При переходе от ФК чернозема южного к ФК выщелоченного доля участия стабильной части уменьшается. В составе ФК нижних горизонтов (B_1 и BC) доля участия стабильных структур меньше (табл. 1).

ФК ВАФ. Кривые ДТГ ФК ВАФ несколько отличаются от рассмотренных выше кривых собственно ФК (рис. 1 и 2). Эндотермический эффект в области температур $165-180^\circ$ отсутствует. У ФК ВАФ южного карбонатного чернозема (горизонт B_1 и BC) и краснозема типичного отмечены 2 эндотермических эффекта в области температур $40-140^\circ$. Низкотемпературная область кривых обусловлена, как и у собственно ФК, процессами десорбции адсорбционной и хемисорбированной воды с частичным разрушением и дегидрированием боковых алифатических группировок макромолекул ФК. По интенсивности и количеству реакций выделяются ФК ВАФ южного и южного карбонатного чернозема (горизонты B_1 и BC). На кривых ФТГ наблюдаются от 4 до 5 потерь массы в низкотемпературной области (рис. 1). Потеря массы в результате эндотермических эффектов, связанных с удалением адсорбционной воды, происходит в области температур $120-150^\circ$ и составляет от 5,8 до 19,0 %, за исключением ФК ВАФ обыкновенного чернозема, для которых потеря массы равняется 40,7 % общей (табл. 2). Это свидетельствует о том, что при указанной температуре происходит не только удаление адсорбционной и хемисорбированной воды, но и частичное разрушение неупорядоченных боковых алифатических цепочек [3]. Экзотермические реакции сопровождаются потерей массы от 7,1 до 28,2 %, в интервале температур $330-430^\circ$ потеря массы равна от 24 до 28 %. Наибольшая потеря массы характерна для ФК ВАФ южного (горизонт A_1) и обыкновенного чернозема (59,4—62,2 %), а для остальных препаратов потери составляют 41,6—54,5 %. Наиболее разнокачественный состав с точки зрения количества реакций свойственен для ФК ВАФ южного (горизонт B_1) и южного карбонатного (B_1 и BC) чернозема (рис. 1 и 2). Отдельные группировки этих кислот разрушаются при более высоких температурах, но с меньшей потерей массы, чем у препаратов, имеющих меньшее количество реакций термического разрушения. Аналогичная закономерность характерна для изменения общей потери массы в низкотемпературной области указанных препаратов (табл. 2).

Таким образом, дополнительные эндо- и экзоэффекты в низкотемпературной области ФК ВАФ нижних горизонтов по сравнению с верхними гумусовыми отражают особенности строения менее стабильной части макромолекул, возможно, связанные с условиями генезиса данных почв. ФК ВАФ дерново-подзолистой почвы и краснозема типичного значительно отличаются от рассмотренных выше препаратов как по количеству терморекций, так и по термостабильности отдельных группировок, составляющих основную массу неароматических структур макромолекул этих кислот.

Наиболее разнокачественный состав у ФК ВАФ обыкновенного чернозема, представленных преимущественно легколетучими низкомолекулярными продуктами пиролиза, масса которых составляет половину всей массы препарата.

Итак, в низкотемпературной области кривых ДТГ ФК ВАФ скорость выделения и разложения продуктов пиролиза препаратов ФК, полученных из различных типов почв и горизонтов, неодинакова, что, вероятно, обусловлено неидентичным составом неароматических структур в алифатической части макромолекул ФК ВАФ.

В высокотемпературной области кривых ДТГ исследуемых ФК ВАФ отмечается 1—3 эффекта, растянутых в температурном интервале от 400 до 750° . Разрушение стабильной части ФК ВАФ южного и

Термографическая характеристика ФК ВАФ некоторых типов почв и соотношение периферических и центральных частей Z

Почва	Удаление адсорбционной воды	ДТГ						Z
		низкотемпературная область				высокотемпературная область		
Дерново-подзолистая, Апах	120	215	265	330	610		0,98	
	11,8	10,6	6,6	26,4	44,7			
Чернозем южный А ₁	90	130	150	400	460	510	620	0,94
	1,3	7,4	11,5	28,2	12,3	19,2	18,4	
Чернозем южный карбонатный В ₁	90	140	250	320	360	400	530	1,49
	0,5	12,2	15,9	8,2	9,4	11,7	38,6	
Чернозем южный карбонатный А ₁	90	130	240	400	680	750	1,19	
	1,7	17,4	18,7	17,4	39,8	5,0		
Чернозем южный карбонатный В ₁	100	140	155	250	370	520	0,67	
	0,5	5,8	13,9	8,1	16,2	56,7		
Чернозем южный карбонатный ВС	80	140	230	320	400	520	1,24	
	1,7	19,0	7,1	15,4	13,0	43,8		
Чернозем южный карбонатный обыкновенный, А ₁	—		130	430	540	620	680	1,65
			40,7	21,5	8,1	14,7	15,0	
Чернозем южный карбонатный выщелоченный, Апах	95	135	230	410	570			1,42
	2,6	17,0	24,3	14,2	39,0			
Солонец малонатриевый, А ₁	90	120	230	310	410	530	660	1,03
	0,9	15,4	18,1	11,8	11,8	15,0	31,1	
Краснозем типичный, Апах	80	120	230	330	545		0,82	
	7,7	13,8	13,6	14,3	50,6			

южного карбонатного черноземов (горизонт А₁) происходит при более высоких температурах в процессе 2—3 реакций с потерей массы препарата 44,8—49,9 % от общей (рис. 1, табл. 2). Изменение стабильной части ФК ВАФ нижних горизонтов этих почв несколько иное (рис. 2).

В центральной части ФК ВАФ южного карбонатного чернозема (горизонт В₁) стабильных группировок больше, чем в ФК ВАФ южного чернозема (горизонт В₁). Отношение потерь массы препарата в низкотемпературной и высокотемпературной областях для ФК составляет соответственно 0,67 и 1,49. Учитывая одинаковую температуру разрушения стабильных группировок, можно заключить, что у этих кислот, вероятно, идентичен состав группировок.

При переходе от горизонта В₁ к горизонту ВС южного карбонатного чернозема температура разрушения стабильной части ФК ВАФ изменяется, но уменьшается потеря их массы. Высокотемпературная область ФК ВАФ дерново-подзолистой почвы и краснозема типичного характеризуется одной реакцией термического разрушения (рис. 2). Стабильная часть ФК ВАФ солонца малонатриевого разрушается в той же области температур, но уже с 2 максимумами — при 530 и 660° (46,1 %). Об этом свидетельствует и отношение потерь массы в низкотемпературной и высокотемпературной областях, которое значительно меньше для ФК ВАФ краснозема типичного (табл. 2).

ФК с различной молекулярной массой. На кривых ДТГ ФК с различной ММ имеются 4—7 эффектов. В процессе нагревания отчетливо проявляются эндотермические реакции в области тем-

ператур 100—180°, связанные с удалением адсорбционной воды, и несколько экзотермических реакций в интервале температур 215—750°.

На кривых ДТГ фракций ФК южного чернозема с различными ММ четко видны низкотемпературная и высокотемпературная области (рис. 4 и 5).

Судя по кривым ДТГ, нестабильная часть макромолекул ФК в низкотемпературной области разрушается в результате 2—3 реакций. Эффект в области температур 260—380° является результатом 2—3 термических реакций: для фракции с ММ 560 этот эффект сопровождается потерями массы при 220° (25,1%), 270° (10,1%) и 385° (5,2%), а для фракции с ММ 1200 — при 216° (26,9%) и 290° (12,6%). При переходе от низкомолекулярной фракции к высокомолекулярной доля алифатических структур несколько изменяется, что приводит к повышению интенсивности реакций разрушения в низкотемпературной области.

С увеличением ММ фракций термоустойчивость центральной части макромолекул ФК возрастает, но доля ее участия — уменьшается. Это указывает на то, что в составе нефракционированных ФК присутствуют фракции с различной ММ, которые различаются как по количеству входящих группировок, так и по их термоустойчивости. В данном случае в результате фракционирования увеличивается число группировок, входящих в стабильную часть макромолекулы ФК, различающихся по термоустойчивости. Основная часть стабильных группировок макромолекулы ФК разрушается при температуре 560° — 33—41% от общей потери массы (табл. 3). Высокотемпературный максимум при 700°, характерный для фракции ФК с ММ 9200, обусловлен более глубоким расщеплением связей внутри макромолекулы, дегидрированием и сгоранием углерода; потеря массы составляет 23% от общей.

Сопоставляя данные о потерях массы в низкотемпературной и высокотемпературной областях, можно отметить, что отношение Z при увеличении ММ фракции возрастает (табл. 3). Данное отношение изменяется в небольших пределах — от 0,69 до 0,85. К указанным величинам приближается значение Z в нефракционированных ФК (табл. 1 и 3). При таком разбросе ММ фракций ФК в основном сохраняется общий принцип построения им макромолекул, а отдельные фракции в совокупности представлены такими же, с точки зрения термоустойчивости, компонентами, что и нефракционированные ФК.

На кривых ДТГ фракций ФК южного карбонатного чернозема имеется несколько максимумов (рис. 3). Алифатическая часть макромолекул ФК разрушается в области температур 180—390°. Стабильная часть их разрушается в процессе 2—3 реакций, в то время как нефракционированные ФК за счет наложения ряда процессов характеризуются общей, растянутой в температурном интервале кривой с максимумом при 590° (рис. 1, 3, 4). Низкотемпературная область кривой фракции с ММ 560 представлена 3 реакциями разрушения.

На кривой ДТГ фракции ФК с ММ 1380 потеря массы в ходе первой реакции почти в 2 раза больше, чем в ходе второй (соответственно 28,7 и 15,6%). На кривых ДТГ фракции ФК с ММ 92000 наблюдается ряд низкотемпературных реакций. Наибольшая потеря массы (29,4%) соответствует термоэффекту при 215°, наименьшая — при 290° (9,8%). Подобное уменьшение массы препарата, возможно, связано с относительно малым содержанием алифатических компонентов неароматиче-

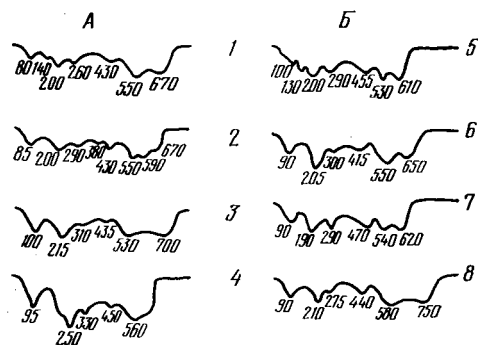


Рис. 4. Кривые ДТГ ФК с различной ММ обыкновенного (А) и выщелоченного (Б) чернозема.

1 — 1380; 2 — 3220; 3 — 6300; 4 — >50 000; 5 — 560; 7 — 2500; 8 — 6300.

Термографическая характеристика фракций ФК с различной ММ

Почва (чернозем) и горизонт	ММ фракций	Удаление адсорбцион- ной воды	ДТГ						Z	
			низкотемператур- ная область			высокотемпературная область				
Южный, А ₁	560	100	220	270	385	440	565	0,69		
		95	215	290	445	560				
	1200	4,0	26,9	12,6	20,9	33,3	0,73			
Южный карбонат- ный, А ₁	9200	95	225	320	430	560	700	0,85		
		9,5	25,9	14,4	8,6	15,8	23,0			
	560	90	135	195	265	490	590	0,76		
Обыкновенный, А ₁	1380	90	200	290	420	540	640	0,82		
		1,1	28,7	15,6	15,0	8,6	20,5			
	9200	80	215	290	350	460	560	700	1,20	
Обыкновенный, А ₁	1380	80	200	260	430	550	670	0,53		
		7,9	14,6	16,7	15,5	24,9	19,0			
	3220	85	200	290	380	430	550	590	670	0,88
	0,8	23,3	16,8	6,5	13,1	14,4	14,4	11,0		
Выщелоченный, А _{пах}	6300	100	215	310	435	530	700	0,89		
		7,2	27,8	15,2	5,2	23,2	20,1			
	>50000	95	255	335	455	560	1,23			
	2,6	31,3	22,4	11,8	32,0					
Выщелоченный, А _{пах}	560	110	200	290	455	530	610	0,79		
		6,7	25,3	15,2	22,5	18,6	10,3			
	1380	90	205	300	415	550	650	1,00		
	2,7	35,4	12,4	12,5	27,4	7,5				
	2500	90	190	290	470	540	620	1,36		
2,7	28,7	28,2	13,5	14,7	13,5					
6300	90	210	275	440	580	750	0,74			
	3,3	26,7	14,5	9,7	30,5	15,3				

ской природы и повышенным содержанием низкомолекулярных соединений, за счет которых, видимо, и происходит основная потеря массы в этой области температур (табл. 3).

Стабильная часть фракции ФК южного карбонатного чернозема с ММ 560 разрушается при более низких температурах, причем отмечается 2 эффекта с приблизительно одинаковой потерей массы (28,6 и 26,4%), а у фракций с ММ 1380 и 9200 — 3 эффекта, но распределение массы по выделенным эффектам неидентично. Такая дифференциация эффектов и высокая термоустойчивость фрагментов, входящих как в алифатическую, так и в стабильную части макромолекул ФК, отличает фракции с ММ 1380 и 9200 от фракций с ММ 560, в том числе от нефракционированных кислот. Подобная картина свойственна и фракциям ФК южного чернозема (рис. 3).

По мере перехода от фракции с ММ 560 к фракции с ММ 9200 значение Z увеличивается. По этому показателю фракции с ММ 560 и 1380 более близки к нефракционированному ФК. Можно предположить, что исходная смесь ФК в основном представлена данными фракциями. Это подтверждается и относительным выходом каждой полученной фракции ФК при фракционировании их на сефадексах [5].

Все фракции ФК обыкновенного чернозема характеризуются наличием ясно выраженного низкотемпературного эндотермического эффекта в диапазоне температур 80—100° (рис. 5). Эндотермический эффект

сменяется группой низкотемпературных экзотермических реакций в интервале температур 140—380°.

На кривых ДТГ фракций ФК в низкотемпературной области экзотермические эффекты не очень четкие. Об их наличии можно судить по широкому плечу в интервале температур 400—450°. У фракции ФК с ММ 3220 имеется третий компонент, разрушающийся при 380° с небольшой потерей массы (табл. 3). На кривых ДТГ фракционированных ФК отмечается 2—3 реакции термического разрушения в интервале температур 430—700°. С увеличением ММ фракций возрастает относительное содержание низкомолекулярных компонентов, удаление которых приурочено к интервалу температур 200—250°, потеря массы которых составляет 14,6 и 31,3 % (фракции с ММ 1380 и >50 000).

В высокомолекулярной фракции ФК (ММ > 50 000) содержится больше алифатических структур и меньше стабильных фрагментов. По значению Z фракции с ММ 3220 и 6300 приближаются к нефракционированным ФК. Следовательно, последние представлены в основном этими фракциями, что подтверждается относительным выходом фракций ФК и близким отношением Н/С по данным элементного состава [5].

У кривых ДТГ фракций ФК чернозема выщелоченного в отличие от кривых фракций южного, южного карбонатного и обыкновенного чернозема (рис. 3 и 5) более выражена рельефность, им свойственны наибольшие четкость и скорость прохождения реакций.

В низкотемпературной области отмечаются 1—2 экзотермических эффекта, которые наиболее выражены, их скорость возрастает в интервале температур 190—300°. Наибольшей рельефностью отличается кривая ФК с ММ 6300. Фракции ФК с ММ 1380 и 2500 в низкотемпературной области лишены экзотермических эффектов, но на кривой ДТГ эти фракции имеют четкие максимумы при 205 и 300° с потерей массы соответственно 35,4 и 12,4 %, а также 190 и 290° с потерей массы 28,7 и 28,2 %.

Высокотемпературная область фракций ФК характеризуется 3 потерями массы в области температур 415—750° (рис. 4). Потери массы минимальные во фракции с ММ 2500 (41,7 %), максимальные — во фракциях с ММ 560 и 6300 (соответственно 51,4 и 55,5 %). Во фракции с ММ 1380 потери массы составляют 47,4 %, им соответствует экзотермические максимумы при 500 и 650°. С увеличением ММ фракций термостабильность группировок увеличивается, но основная масса их разрушается в узком диапазоне температур — 550—580°, что подтверждается данными о высокой потере массы препарата в результате этих реакций. Наиболее интенсивна реакция разрушения при 750° у фракции ФК с ММ 6300, потеря массы при этом значительная (15,3 %). Отношение Z у фракций ФК с ММ 560 и 6300 практически одинаковое, но меньше, чем у нефракционированных ФК (табл. 1 и 3). Ближе к ним по этому показателю стоят фракции с ММ 1380 и 2500, у которых Z равно 1,00 и 1,36. Можно предположить, что основная масса нефракционированных кислот представлена этими фракциями, что подтверждается данными об относительном выходе фракции и отношением Н/С [5].

Выводы

Исследование термических свойств собственно ФК показало, что алифатические структуры принимают наименьшее участие в построении макромолекул ФК дерново-подзолистой почвы, краснозема типичного, чернозема южного и наибольшее в структуре южного карбонатного (горизонт В₁) и выщелоченного чернозема. При переходе от ФК дерново-подзолистой почвы к ФК черноземов количество и интенсивность термических реакций в низкотемпературной области возрастают. При этом уменьшается термоустойчивость основной массы стабильных фрагментов макромолекул ФК.

2. Термические свойства ФК ВАФ и собственно ФК несколько различаются. С точки зрения количества реакций и их термостабильности

низкотемпературная область кривых препаратов ВАФ нижних горизонтов более разнокачественна, чем ВАФ верхних горизонтов остальных почв. В ФК ВАФ нижних горизонтов в отличие от собственно ФК стабильная и нестабильная части в значительной мере обособлены, каждая из них вступает в реакцию в строго определенных интервалах температур. При переходе от ФК ВАФ дерново-подзолистой почвы к ФК черноземов разнокачественность состава периферической части макромолекул возрастает.

3. При сравнении данных ДТГ собственно ФК и ФК ВАФ можно отметить усиление разнокачественности состава и термостабильности всей макромолекулы ФК. При сравнении собственно ФК и ВАФ отмечено, что разнокачественность и термостабильность алифатических и стабильных группировок возрастают, но доля участия последних в процессе термодеструкции уменьшается.

4. В состав наиболее высокомолекулярных фракций ФК входят фрагменты, термоустойчивость которых выше, чем у фрагментов в составе низкомолекулярных фракций. Сравнивая между собой фракции ФК с одинаковой ММ (низкомолекулярные фракции) южного, южного карбонатного и выщелоченного черноземов, можно отметить, что термоустойчивость всех трех компонентов алифатической части ФК чернозема южного карбонатного значительно ниже, чем ФК южного. У ФК чернозема выщелоченного наиболее термоустойчивый компонент алифатической части исчезает.

По мере увеличения ММ фракций термоустойчивость центральной части ФК возрастает, но доля ее участия в построении макромолекулы уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубин В. Н. Термовесовая характеристика и кинетические параметры термодеструкции гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. — Почвоведение, 1970, № 9, с. 70—87. — 2. Кирюшин В. И., Лебедева И. Н. Опыт изучения и изменение органического вещества черноземов Северного Казахстана. — Почвоведение, 1972, № 8, с. 81—96. — 3. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. — 4. Орлов Д. С. Современные химические и физико-химические методы изучения природы и строения гумусовых веществ почвы. — Почвоведение, 1972, № 7, с. 55—62. — 5. Раскатов В. А., Черников В. А., Кончиц В. А. Элементный состав ФК черноземов Северного Казахстана, фракционированным методом систематизированной гельхроматографии. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 2, с. 79—85. — 6. Фильков В. А., Пилипенко А. Д. Некоторые термические показатели гумусовых кислот почвы Молдавии. — Почвоведение, 1977, № 1, с. 83—90. — 7. 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. — 8. Черников В. А., Касатиков В. А. Исследование природы гуминовых кислот почв солонцового комплекса дериватографическим методом. — Почвоведение, 1977, № 3, с. 35—40. — 9. Шурыгина Е. А., Ларина Н. К., Чубарова М. М., Кононова М. М. Дифференциально-термический и термовесовой анализы гумусовых веществ почвы. — Почвоведение, 1971, № 6, с. 35—44. — 10. Martin E., Saiz-Jimnes C., Cort A. — Soil. Sci. Soc. Amer. J., 1977, vol. 41, N 6, p. 1114—1118. — 11. Satoh Tsutomu. — Soil. Sci. a. Plant Nutr., 1984, vol. 30, N 1, p. 95—104. — 12. Тап К. Н. — Soil Biol. a. Biochem, 1978, vol. 10, N 2, p. 123—129.

Статья поступила 14 мая 1985 г.

SUMMARY

Studying thermal properties of fulvo-acids has shown that aliphatic structures take the least part in building fulvo-acids of the soddy-podzolic soil, typical Krasnozern soil, southern chernozem, and the largest part in the structure of southern carbonate (B₁-horizon) and leached chernozems. Transferring from fulvo-acids of soddy-podzolic soil to fulvo-acids of chernozems, the number of thermal reaction in low-temperature sector increases.

High-molecular fulvo-acid fractions are mainly represented by heat-resistant fragments. As molecular mass of fulvo-acid fractions increases, the number of components, destroyed in high-temperature sector. Comparing fulvo-acid fractions of the same molecular mass shows that heat resistance of structures of periferic part of fulvo-acids of southern carbonate and leached chernozem is much lower than that of southern chernozem.