

УДК 631.445.51:631.417.2:631.67

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТЕМНО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОРОШЕНИИ

Н. П. ПАНОВ, В. Г. МАМОНТОВ, А. ДИАЛЛО, А. В. ШЕВЧЕНКО  
(Кафедра почвоведения)

Изучен элементный состав и проведен графо-статистический анализ фракций гуминовых кислот (ГК) неорошаемых и длительно орошаемых темно-каштановых почв.

По данным элементного анализа, у ГК-2 степень ароматичности выше, чем у ГК-1 и ГК-3. Под влиянием длительного орошения у ГК-1 и ГК-2 увеличиваются степень окисленности и отношение Н : С, для ГК-3 характерна обратная картина. Трансформация ГК-1 и ГК-2 может быть обусловлена процессами окисления и гидратации, ГК-3 — дегидратации и восстановления.

Элементный состав является одной из важнейших характеристик гумусовых веществ. Сведения об их элементном составе позволяют вскрыть особенности гумификации в почвах различных природных зон, зафиксировать изменения, происходящие в молекулах гумусовых веществ под влиянием различных факторов. Часто по элементному составу судят о степени конденсированности и «зрелости» молекул гумусовых веществ [5]. Хотя элементный состав гуминовых кислот и фульвокислот изучен довольно подробно [5, 6], данных об изменении этого показателя в почвах различного сельскохозяйственного использования очень мало [7]. В то же время интенсивное применение удобрений, осушение и орошение почв, внесение химических мелиорантов оказывают заметное влияние на сложившийся процесс гумусообразования. Выяснение направленности возможных изменений в составе и свойствах ГК имеет большое значение для характеристики почвенного плодородия.

Объектами наших исследований служили фракции ГК, различающиеся по прочности связи с минеральной частью почвы, выделенные из неорошаемых и орошаемых в течение 17 лет темно-каштановых почв. Свойства исследуемых почв, схема выделения ГК и методика их очистки изложены в ранее опубликованных работах [4, 8]. Укажем только, что из почв были выделены следующие фракции ГК: свободные и связан-

**Элементный состав (атом. %) и степень окисленности  
различных фракций ГК темно-каштановых почв**

| Фракции<br>ГК     | C    | H    | N   | O    | H:C  | O:C  | C: N | ω      |
|-------------------|------|------|-----|------|------|------|------|--------|
| Неорошаемые почвы |      |      |     |      |      |      |      |        |
| ГК-1              | 39,0 | 39,6 | 3,0 | 18,4 | 1,02 | 0,47 | 13,0 | —0,07  |
| ГК-2              | 47,1 | 29,9 | 1,5 | 21,5 | 0,64 | 0,46 | 31,4 | + 0,28 |
| ГК-3              | 32,3 | 40,6 | 2,0 | 25,1 | 1,26 | 0,78 | 16,2 | +0,30  |
| Орошаемые почвы   |      |      |     |      |      |      |      |        |
| ГК-1              | 34,5 | 41,0 | 3,0 | 21,5 | 1,19 | 0,62 | 11,5 | +0,06  |
| ГК-2              | 41,0 | 29,5 | 2,0 | 27,5 | 0,72 | 0,67 | 20,5 | +0,62  |
| гк-3              | 34,5 | 42,1 | 2,3 | 21,1 | 1,22 | 0,61 | 15,0 | 0,0    |

ные с подвижными полуторными окислами (ГК-1), связанные с обменным кальцием (ГК-2), прочно связанные с глинистыми минералами (ГК-3). Элементный состав ГК определяли на автоматическом CHN-анализаторе, кислород находили по разности, степень окисленности рассчитывали по Д. С. Орлову [5].

Элементный состав ГК зависит от формы связи их с минеральной частью почвы (таблица). Содержание углерода у ГК-2 неорошаемых темно-каштановых почв больше, чем у ГК-1 и ГК-3, в то же время у последних больше водорода (таблица). В связи с этим исследуемые фракции имеют различные значения отношения  $H : C$ : у ГК-2 оно равно 0,64, у ГК-1 и ГК-3 почти в 2 раза выше—1,02 и 1,26. Таким образом, для ГК-1 и ГК-3 характерно преобладание водорода над углеродом, что указывает на значительную замещенность ароматических колец и развитие боковых алифатических цепей. У ГК-2 более выражена ароматическая структура.

Наибольшее содержание азота (3 атом. %) характерно для ГК-1. Судя по отношению  $C : N$ , азотсодержащие группировки играют гораздо меньшую роль в построении молекул ГК-2, чем ГК-1 и ГК-3. Содержание кислорода несколько больше у ГК-3 (таблица), что с учетом отношения  $O : C$  указывает на более высокую насыщенность их кислородсодержащими группировками.

Исходя из особенностей элементного состава анализируемых фракций ГК неорошаемой темно-каштановой почвы, можно заключить, что ГК, находящиеся в связи с обменным кальцием, состоят в основном из структур ароматического типа. В составе молекул ГК, находящихся в свободном состоянии и в прочной связи с глинистыми минералами, значительная доля приходится на алифатические группировки.

Степень окисленности ГК-1 —0,07; согласно классификации [5] они относятся к восстановленным соединениям, степень окисленности ГК-2 и ГК-3 — соответственно 0,28 и 0,30, они являются окисленными соединениями.

Элементный состав фракций ГК орошаемых почв в целом сходен с таковым неорошаемых почв. В частности, отношение  $H : C$  у ГК-2 составляет 0,72, у ГК-1 и ГК-3 — соответственно 1,19 и 1,22. Таким образом, более высокая ароматичность ГК-2 сохраняется и в длительно орошаемых почвах.

Рассмотрим влияние длительного орошения на элементный состав различных фракций ГК темно-каштановых почв.

ГК - 1. Элементный состав ГК данной фракции под влиянием длительного орошения существенно меняется. Содержание углерода снижается, а водорода и кислорода — увеличивается (таблица). Отношение  $H : C$  повышается с 1,02 до 1,19, что свидетельствует о большей замещенности ароматических колец и развитии боковых алифатических цепей в ГК орошаемых почв. Отношение  $O : C$  также возрастает с 0,47 до 0,62, что указывает на увеличение доли кислородсодержащих группировок в

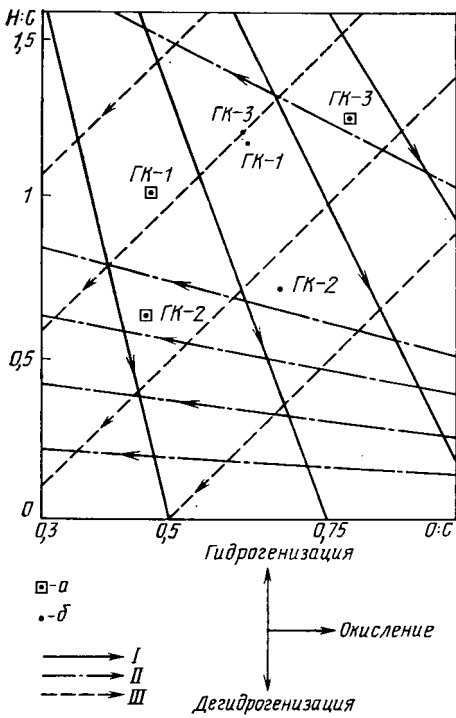


Рис. 1. Диаграмма атомных отношений  $H : C$  и  $O : C$  различных фракций ГК неорошаемых (а) и орошаемых (б) почв. I — деметанирование; II — декарбосилирование; III — дегидратация.

орошаемых почв составляет 0,46, орошаемых — 0,67. Отсюда можно заключить, что в составе молекул ГК-2 длительно орошаемых почв повышается доля различных кислородсодержащих группировок. Степень окисленности этой фракции возрастает с 0,29 до 0,62, что является отражением структурных изменений. В результате снижения содержания углерода и увеличения доли азота в ГК-2 длительно орошаемых почв весьма заметно изменяется отношение  $C : N$  — с 20,5 до 31,4. Таким

молекулах. Степень окисленности изменяется от  $-0,07$  до  $0,06$ , т. е. под влиянием длительного орошения ГК-1 переходят из разряда восстановленных соединений в окисленные. Как отмечалось, содержание азота в ГК не изменяется, однако снижение содержания углерода ведет к тому, что азотсодержащие группировки играют в построении молекул ГК-1 орошаемых почв несколько более заметную роль, нежели в неорошаемых почвах. Об этом также можно судить по уменьшению отношения  $C : N$  с 13,0 до 11,5.

ГК-2. Изменения в элементном составе кислот данной фракции еще более существенны. Содержание углерода значительно уменьшается, снижается и доля водорода, содержание азота и кислорода увеличивается (таблица). Отношение  $H : C$  возрастает с 0,64 до 0,72. Следовательно, под влиянием длительного орошения происходит процесс перестройки молекул ГК-2, что приводит к большей их алифатизации. Отношение  $O : C$  в ГК-2 не-

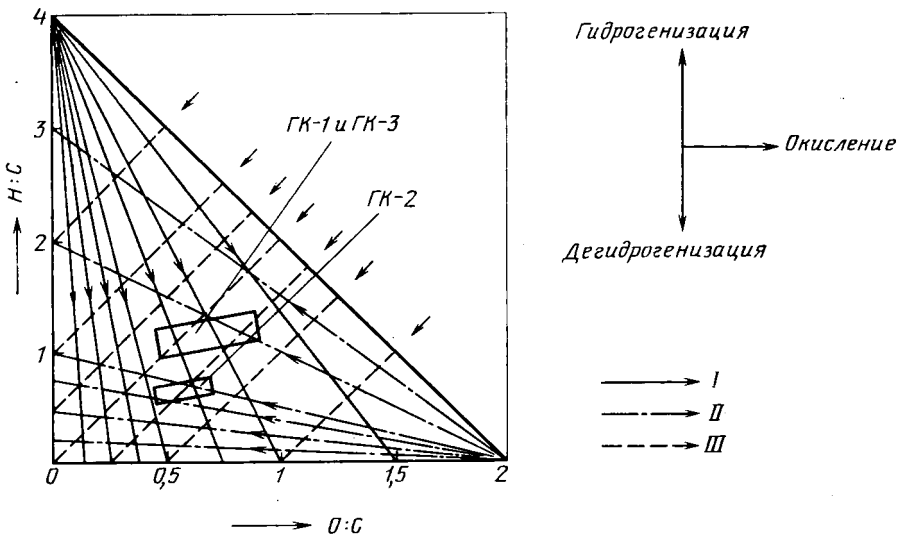


Рис. 2. Диаграмма атомных отношений  $H : C$  и  $O : C$  различных фракций ГК. Обозначения те же, что на рис. 1.

образом, ГК-2 длительно орошаемых темно-каштановых почв обогащаются азотом.

ГК - 3. Менее заметно длительное орошение отражается на элементном составе кислот данной фракции. В первую очередь можно указать на уменьшение отношения  $O : C$  с 0,78 до 0,61, что связано с некоторым увеличением содержания углерода и снижением содержания кислорода. Заметно изменилась и степень окисленности, которая под влиянием длительного орошения стала нулевой.

Сопоставляя данные элементного анализа, можно прийти к выводу, что в составе молекул ГК-1 и ГК-2 длительно орошаемых почв увеличивается доля алифатических структур и повышается степень их окисленности. ГК-3 более устойчивы в условиях новой гидротермической обстановки. Изменения в структуре их молекул выражены слабо, однако положительная степень окисленности снижается до нуля.

Следует также отметить, что под влиянием длительного орошения происходит своеобразное сближение элементных составов ГК-1 и ГК-3.

Нами был проведен графо-статистический анализ ГК по методу Ван-Кревелена [2]. Все ГК четко делятся на две группы (рис. 2): 1-я — это более обуглероженные ГК-2, занимающие нижнюю часть диаграммы, 2-я — ГК-1 и ГК-3, которые занимают на диаграмме верхнее положение и несколько сдвинуты вправо.

Исходя из данных элементного состава и, в частности, величины отношения  $H : C$ , а также гипотезы образования гумусовых веществ [1], можно допустить, что более конденсированные, отсюда более устойчивые и «зрелые» ГК-2 в наибольшей степени подверглись процессам гумификации. ГК-1 и ГК-3 стоят ближе к новообразованным ГК. Тогда в общих чертах, согласно диаграмме (рис. 2), вероятные процессы, сопровождающие трансформацию менее конденсированных ГК-1 и ГК-3 в более сложные по строению ГК-2, могут быть связаны с потерей  $-CH_3$  групп, дегидрогенизацией и дегидратацией при слабо выраженном карбоксилировании.

Рассмотрим вероятные процессы трансформации фракций ГК под влиянием длительного орошения (рис. 1). Из анализа диаграмм видно, что одним из основных процессов при переходе от ГК-1 неорошаемых почв к ГК-1 орошаемых является их окисление. Это хорошо увязывается с увеличением содержания кислорода и степени окисленности ГК-1 орошаемых почв. Довольно четко выражен также процесс гидратации ГК орошаемых почв, в то время как гидрогенизация их проявляется слабо. Аналогичная картина характерна и для ГК-2. Следует лишь отметить, что процесс окисления в данном случае выражен более четко, а процессы гидратации и гидрогенизации слабо. Для ГК-3 свойствен противоположный процесс. ГК неорошаемых почв несколько более гидратированы и окислены, чем орошаемых.

В заключение отметим, что при оценке влияния орошения на те или иные параметры почв большое значение имеет состав поливной воды, в частности, содержание в ней взвешенных частиц. В речной воде содержится от 2 до 10 г илистых частиц в 1 л [2]. При средней оросительной норме для юга Украины около 3000 м<sup>3</sup>/га ежегодно на 1 га будет откладываться от 6 до 30 т илистых частиц. Данный факт, несомненно, заслуживает внимания. Однако оценить конкретный вклад привнесенных частиц в те или иные параметры почв довольно сложно и в первую очередь вследствие иллювирования тонкодисперсных частиц в орошаемых почвах.

## Выводы

1. У ГК, связанных с кальцием, содержание углерода выше, а отношение  $H : C$  ниже, чем у ГК, связанных с глинистыми минералами и находящихся в свободном состоянии, что свидетельствует об их более высокой степени ароматичности.

2. Под влиянием длительного орошения у ГК-1 и ГК-2 возрастает

степень окисленности, снижается содержание углерода и увеличивается отношение Н: С. Для ГК-3 характерна обратная картина.

3. Графо-статистический анализ ГК показал, что переход от ГК-1 и ГК-3 к ГК-2 может быть описан процессами гидрогенизации, дегидратации и потерей  $-\text{CH}_3$  групп. Под влиянием длительного орошения трансформация ГК-1 и ГК-2 происходит, вероятнее всего, за счет процессов окисления и гидратации, а трансформация ГК-3 за счет дегидратации и восстановления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н. Органические вещества почвы и процессы его трансформации. — Л.: Наука, 1980. — 2. Ковда В. А. Качество воды, плодородие орошаемых почв и солеустойчивость растений. — В сб.: Водный режим растений в засушливых районах СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 60—96. — 3. Кревелен Ван Д. Графо-статистический метод изучения структуры и процессов образования углей. — Химия твердого топлива. М.: ИЛ, т. 2, 1951, с. 11—43. — 4. Мамонтов В. Г., Кончиц В. А., Диалло А., Андрусенко И. И. Спектры поглощения и порог коагуляции фракций гуминовых кислот орошаемых и неоро-

шаемых темно-каштановых почв. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 4, с. 62—67. — 5. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почвы. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — 6. Орлов Д. С. Химия почв. — М.: Изд-во МГУ, 1985. — 7. Черников В. А. Диагностика гумусового состояния почв по показателям структурного состава и физико-химическим свойствам. — Автореф. докт. дис. М.: ТСХА, 1984. — 8. Панов Н. П., Мамонтов В. Г., Диалло А., Андрусенко И. И. Изменение свойств гуминовых кислот темно-каштановых почв, при длительном орошении. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 3, с. 115—119.

Статья поступила 24 ноября 1986 г.

#### SUMMARY

Elemental composition of humic acid (HA) fractions of non-irrigated and continuously irrigated dark chestnut soils has been studied, and graphic-statistical analysis of the fractions was carried out.

According to the data of elemental analysis, HA-2 have higher degree of fragrance than HA-1 and HA-3. Under conditions of continuous irrigation, in HA-1 and HA-2 the acidity degree and H:C ratio increase, while in HA-3 — vice versa. Transformation of HA-1 and HA-2 may be due to oxidation and hydration, while that of HA-3 — due to dehydration and reduction.