

УДК 543:631.417

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ФУЛЬВОКИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

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

Фульвокислоты выделены в группу высокомолекулярных оксикарбоновых кислот, отличающихся от гуминовых прежде всего более низким содержанием углерода [14]. Кроме углерода, в их молекулу входят водород и кислород, соотношение которых близко к атомному соотношению этих элементов в воде (2:1), и азот — 3—6%. В незначительных количествах обнаруживаются также фосфор и сера. Зольные элементы в гумусовых кислотах часто рассматривают как примесь, поэтому им уделяется сравнительно меньше внимания. В работе [12] отмечено, что кремний и металлы в фульвокислотах скорее играют роль примесей, об этом говорит сравнительная простота очистки указанных соединений, например, слабыми кислотами на угле или с помощью катионитов.

В настоящее время в литературе имеется сравнительно много данных об элементном составе фульвокислот, выделенных из различных типов почв, но обобщение их пока затруднено, поскольку фракция эта выделяется разными методами и поэтому состав и свойства ее различны [3, 8, 21, 24]. Отсюда понятна важность стандартизации пре-

паратов для получения фульвокислот и изучения их состава и свойств.

В литературе указывается на некоторые изменения состава и свойств фульвокислот в зависимости от типа почв, что связано с увеличением или уменьшением степени конденсированности фульвокислот и изменением соотношения между ароматическими и алифатическими компонентами их макромолекулы [12, 11, 13, 14]. По данным спектрофотометрии и рентгеновской дифракции, элементного и дифференциальнотермического анализов, для фульвокислот характерны слабовыраженное ароматическое ядро и сильноразвитая периферическая часть. На основе химических анализов и ИК-спектроскопии установлено, что более высокая степень окисленности фульвокислот соответствует большему количеству функциональных групп в их составе [7, 9, 11, 23, 25].

Состав фульвокислот, полученных общепринятым методом, в пересчете на атомные проценты варьирует: С=26÷36%, Н=38÷44, О=25÷30, N=2÷5% [2, 7, 11, 15]. По данным многих авторов, элементный состав фульвокислот заметно отличается от

состава гуминовых кислот тех же почв [10, 11, 19, 20]. Вместе с тем он сильно варьирует в зависимости от типа почв.

Анализ имеющихся материалов показывает, что несмотря на значительные успехи, достигнутые в структурной химии фульвокислот, эта группа гумусовых веществ менее изучена, чем гуминовые кислоты. Вместе с тем абсолютное преобладание их в составе гумуса ряда почв делает очевидной огромную роль данных соединений в процессах почвообразования.

Настоящее сообщение посвящено выявлению особенностей элементного состава фульвокислот различного происхождения.

ской области, краснозем типичный (горизонт  $A_{пах}$ , 0—30 см) — Чаква Грузинской ССР.

Смешанные образцы составляли из 20 индивидуальных проб. Выделение гумусовых веществ (исчерпывающее) проводилось общепринятым методом. Полученная кислотная вытяжка фракционировалась методами Форсита [24] и В. В. Вильямса [3] на угле. Для очистки ФК использовали катионит КУ-23. Зольность полученных препаратов не превышала 5%. Элементный состав определяли на автоматическом С, Н, N-анализаторе фирмы «Паккард» в 3-кратной повторности.

#### Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили фульвокислоты (ФК), выделенные препаративно из следующих почв: в Северном Казахстане чернозем южный, чернозем южный карбонатный (горизонты  $A_1$ ,  $B_1$  и BC), чернозем обыкновенный (горизонт  $A_1$ ), чернозем выщелоченный (горизонт  $A_{пах}$ , 0,25 см), солонец малонатриевый (горизонт  $A_1$ ); дерново-подзолистая почва (горизонт  $A_{пах}$ , 0—25 см) — учхоз «Михайловское» Москов-

#### Собственно фульвокислоты

Элементный состав препаративно выделенных ФК из некоторых типов почв неодинаковый:  $C=27,8 \div 36,2\%$ ;  $H=37,4 \div 41,3$ ;  $N=2,3 \div 4,2$ ;  $O=20,9 \div 28,5\%$  (табл. 1).

Зольность полученных препаратов составила 2,16—5,00 мас.%. Наименьшее содержание зольных компонентов характерно для ФК, выделенных из дерново-подзолистой почвы, краснозема типичного, со-

Т а б л и ц а 1

Элементный состав, зольность, степень окисленности и процент углерода алифатических фрагментов ФК (ат. % на абсолютно сухое\* беззольное вещество)

Горизонт	Зола, мас. %	C	H	N	O	H/C	O/C	$\omega$	Количество С алифатических фрагментов, %
Дерново-подзолистая почва									
$A_{пах}$	2,16	33,1	39,6	2,60	27,7	1,20	0,84	+0,48	40,0
Чернозем южный									
$A_1$	3,17	33,0	37,4	3,50	26,1	1,13	0,79	+0,45	34,6
$B_1$	2,57	27,8	40,8	2,90	28,5	1,47	1,03	+0,58	60,2
Чернозем южный карбонатный									
$A_1$	5,00	32,2	39,1	3,60	25,1	1,21	0,78	+0,34	40,6
$B_1$	4,15	29,7	40,8	3,20	26,3	1,37	0,89	+0,40	52,6
BC	3,25	29,0	41,3	2,30	27,4	1,42	0,94	+0,47	56,4
Чернозем обыкновенный									
$A_1$	4,28	31,6	40,5	3,20	24,7	1,28	0,78	+0,28	45,9
Чернозем выщелоченный									
$A_{пах}$	3,87	29,5	41,3	3,80	25,4	1,40	0,86	+0,32	54,9
Солонец малонатриевый									
$A_1$	2,71	29,3	41,0	4,20	25,5	1,40	0,87	+0,34	54,9
Краснозем типичный									
$A_{пах}$	2,68	36,2	41,2	2,30	20,3	1,14	0,56	—0,02	35,3

При пересчете на абсолютно сухое вещество использовали коэффициент, вычисленный по первому эндотермическому эффекту на кривой ДТГ по данным дериватографического анализа.

лонца малонатриевого и горизонта  $B_1$  южного чернозема, более высокое — для южного карбонатного чернозема. Вниз по профилю зольность уменьшается.

Обычно состав почвенных гумусовых кислот принято оценивать по содержанию углерода, что позволяет выявить направленность процесса гумусообразования в почве. По этому показателю ФК, выделенные из дерново-подзолистой почвы, краснозема типичного и южного чернозема, превосходят ФК остальных изучаемых почв. Наибольшее количество углерода содержится в ФК краснозема типичного (36,2%), ФК дерново-подзолистой почвы и южного чернозема практически не различаются по его содержанию, хотя условия их формирования в данных почвах неодинаковы.

Содержание углерода наименьшее в ФК выщелоченного чернозема и малонатриевого солонца, им же свойственно и равное его количество, несмотря на разницу почвенных условий, в которых идет накопление и образование ФК. Содержание углерода в сравниваемых препаратах верхних гумусовых горизонтов целинных почв колеблется незначительно — 31,6—33,0%, причем оно выше, чем в ФК, выделенных из пахотной почвы той же почвенной зоны (табл. 1). ФК генетических горизонтов  $B_1$  и  $BC$  менее обуглерожены, чем ФК верхних гумусовых горизонтов.

Содержание водорода выше, чем углерода, оно варьирует в более узких пределах. Первое указывает на меньшую степень конденсированности молекул ФК по сравнению с гуминовыми кислотами тех же почв [19]. Количество водорода наименьшее в ФК южного чернозема горизонта  $A_1$ , наибольшее — в ФК краснозема типичного и чернозема выщелоченного (пашня).

В ФК черноземов южного и южного карбонатного вниз по профилю значение этого показателя несколько увеличивается.

Количество азота в кислотах изменяется от 2,3 до 4,2%. По обогащенности азотом выделяются ФК солонца малонатриевого — 4,2% и всех подтипов черноземов (без учета нижних горизонтов) — 3,2—3,8%. В ФК дерново-подзолистой почвы и краснозема типичного содержится меньше азота, по этому показателю они приближаются к нижним горизонтам южного и южного карбонатного черноземов. Если сравнивать ФК пахотных почв, то наибольшим количеством азота характеризуется выщелоченный чернозем, затем следуют дерново-подзолистая почва и краснозем типичный. У ФК черноземов южного и южного карбонатного вниз по профилю содержание азота уменьшается.

Согласно литературным данным, в ФК содержание кислорода выше, чем в гуминовых кислотах [11, 15]. ФК нижних горизонтов черноземных почв более богаты кислородом, чем верхних, и приближаются по данному показателю к ФК дерново-подзолистой почвы. Наименьшее содержание кислорода свойственно ФК краснозема типичного, что значительно отличает их от остальных препаратов.

По атомному отношению  $H/C$  можно приблизительно установить наиболее вероятный тип углеродной основы и количественно оценить долю участия ароматических структур [7, 11, 17, 18].

В ФК почв черноземного типа атомное отношение  $H/C$  варьирует от 1,13 до 1,47. Одинаковое значение  $H/C$  имеют ФК дерново-подзолистой почвы и южного карбонатного чернозема (1,20). Меньше оно у ФК чернозема южного и краснозема типичного, последние по этому показателю не различаются. Атомные отношения  $H/C$  увеличиваются вниз по профилю и достигают значений 1,42—1,47. Это свидетельствует о том, что ФК нижних горизонтов характеризуются менее сложным строением по сравнению с ФК верхних горизонтов.

К такому же типу углеродной основы можно отнести и ФК чернозема выщелоченного и солонца малонатриевого. Следовательно, исследуемые ФК по степени участия центральных группировок в построении макромолекулы можно расположить в следующий ряд: ФК горизонта  $A_1$  южного чернозема и краснозема типичного < дерново-подзолистой почвы, горизонта  $A_1$  южного карбонатного чернозема и чернозема обыкновенного < горизонта  $B_1$  южного карбонатного чернозема < чернозема выщелоченного, солонца малонатриевого и горизонта  $BC$  южного карбонатного чернозема < горизонта  $B_1$  южного чернозема.

Атомное отношение  $O/C$  зависит от степени окисления соединений, оно возрастает по мере увеличения в составе макромолекулы ФК числа гидроксильных, фенольных, карбоксильных, хинонных и других кислородсодержащих группировок. Из обзора литературных данных [7, 11, 15, 17] следует, что указанное отношение варьирует весьма незначительно и не позволяет вскрыть специфические особенности изучаемых соединений, тем более если соединения получены из почв одного генетического типа. В связи с отмеченным, наиболее объективным методом определения окисленности соединений является способ, учитывающий содержание кислорода и водорода и позволяющий классифицировать гумусовые кислоты различных типов почв по этому признаку.

Все ФК относятся к окисленным соединениям, кроме ФК краснозема типичного, характеризующихся незначительной степенью восстановленности ( $-0,02$ ). Наиболее окисленными соединениями являются ФК, выделенные из горизонта  $A_{пах}$  дерново-подзолистой почвы и из горизонта  $A_1$  чернозема южного (0,48 и 0,45). ФК нижних горизонтов южного карбонатного и южного черноземов более окислены, чем верхние. Средний уровень окисленности ФК, по нашим данным, составляет  $+0,36$ , что согласуется с литературными [11].

Нами рассчитан процент углерода алифатических фрагментов. Он несколько увеличивался начиная с ФК горизонта  $A_1$  чернозема южного и горизонта  $A_{пах}$  краснозема типичного и кончая ФК солонца. Наибольшее количество углерода алифатических фрагментов содержится в ФК горизонтов  $B_1$  и  $BC$  южного и южного карбонатного

черноземов, а также ФК чернозема выщелоченного и малонатриевого солонча (табл. 1). Причем вниз по профилю количество углерода резко возрастает, что указывает на более простое строение этих ФК по сравнению с ФК верхних гумусовых горизонтов. Следовательно, в ФК различного происхождения углерод алифатических фрагментов составляет от 30 до 60 % общего его содержания и процессы почвообразования по-разному воздействуют на природу ФК.

Таким образом, все исследуемые препараты характеризуются неодинаковым содержанием элементов-органогенов и различной степенью локализации ароматических и неароматических (алифатических) соединений, что указывает на большое разнообразие их природы.

#### Фульвокислоты водоацетонной фракции (ВАФ)

Широкое применение различных методов фракционирования подтвердило неоднородность отдельных групп гумусовых веществ, в частности ФК [1, 3, 4, 20, 21, 24]. В. В. Вильямс, учитывая различную растворимость ФК, снятых с угля 2 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ , разделил их на три фракции с помощью колонки, заполненной нейтральной окисью алюминия. Оставшаяся часть фульвокислот на угле была элюирована 50 %-ным раствором ацетона с добавлением небольшого количества 2 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  и названа им лигнофульвоновыми кислотами [3].

Хотя данная фракция ФК не относится к истинным, собственно ФК, получаемым по методу Форсита [24], необходимость ее изучения диктуется большим содержанием данной фракции в разных типах почв. А. А. Юхнин и Д. С. Орлов [21] отмечают, что при элюировании с угля ФК, даже если полностью следовать прописи, предложенной Форситом, удается получить только 40—70 % ФК. Ими была предложена методика полного снятия ФК с угля путем последовательной элюации щелочью и ацетоном.

В работах [7, 16] показано, что водоацетонные фракции фульвокислот (ВАФ), полученные по методу В. В. Вильямса, отличаются от собственно ФК элементарным составом, ИК-спектрами, кривыми термической деструкции и газовой выделения, а также количеством функциональных групп. Эти кислоты являются более восстановленными и характеризуются небольшой емкостью обмена по сравнению с собственно ФК [5, 17, 20].

Практически зольность всех препаратов ВАФ, полученных разными исследователями, значительно ниже, чем у собственно ФК, у которых она колеблется от 5—10 %. В ряде случаев эти препараты беззольны. Следовательно, ВАФ представлены соединениями, которые не участвуют или почти не участвуют в связывании металлов в отличие от ФК, являющихся хорошими комплексообразователями.

Полученные нами препараты ВАФ — это малозольные или практически беззольные

соединения. Наибольшие количества зольных компонентов (1,22—1,28 %) имеют ВАФ дерново-подзолистой почвы и солонча малонатриевого. Практически беззольны препараты верхних гумусовых горизонтов всех подтипов черноземов. У ВАФ черноземов южного и южного карбонатного содержание золы несколько возрастает вниз по профилю (табл. 2).

По элементному составу ВАФ существенно отличаются от собственно ФК тех же почв. Первым свойственны пониженное содержание кислорода и повышенное содержание водорода. По данным большинства исследователей, содержание углерода в ВАФ значительно ниже (27—30 %), чем в препаратах.

Во всех исследуемых ВАФ содержание углерода довольно постоянно и мало зависит от условий их формирования. В верхних гумусовых горизонтах черноземов южного и южного карбонатного оно несколько ниже, чем в нижних. Количество углерода в собственно ФК, выделенных из тех же почв, колеблется в более широких пределах, чем в ВАФ (табл. 1 и 2), при этом в нижних горизонтах указанных черноземов оно выше, чем в верхних. Однако указанные различия в содержании углерода как между ВАФ разных типов (подтипов) почв, так и между ВАФ и собственно ФК невелики, поэтому можно считать, что данные соединения имеют близкую по своей природе углеродную основу.

Содержание водорода в ВАФ намного выше, чем углерода (почти в 2 раза), что указывает на большую замещенность ароматических компонентов и обогащенность периферическими радикалами. ВАФ превосходят собственно ФК по содержанию водорода (разница 10—15 %). У ВАФ черноземов южного и южного карбонатного вниз по профилю оно несколько возрастает, то же можно сказать и о собственно ФК. Изменения в том и другом случае не превышают 1,2—2,5 %.

Количество азотсодержащих соединений в ВАФ несколько выше, чем в ФК тех же почв, особенно в нижних горизонтах черноземов. Наименьшим содержанием азота характеризуются ВАФ дерново-подзолистой почвы, наибольшим — все подтипы черноземов. У ВАФ чернозема южного карбонатного вниз по профилю содержание азота несколько увеличивается, для южного чернозема подобных изменений не отмечено. В собственно ФК обоих черноземов количество азота также возрастает с глубиной, но более значительно. Полученные данные о содержании углерода, водорода и азота в собственно ФК и ВАФ хорошо согласуются с литературными [18, 22].

Содержание кислорода в ВАФ варьирует в более широких пределах, чем углерода, водорода и азота. Заслуживает внимания тот факт, что оно в 2—4 раза меньше, чем в собственно ФК.

Количество кислорода наибольшее в ВАФ краснозема типичного, дерново-подзолистой почвы и солонча малонатриевого, наименьшее — в нижних горизонтах южного и южного карбонатного черноземов. Наблюдаемая тенденция к уменьшению содержания кис-

Элементный состав, зольность, степень окисленности и процент углерода алифатических фрагментов ВАФ (ат. % на абсолютное сухое беззольное вещество)

Горизонт	Зола, мас. %	С	Н	N	O	H/C	O/C	ω	Количество С алифати- ческих фрагмен- тов, %
Дерново-подзолистая почва									
Апах	1,22	32,0	52,1	3,00	12,9	1,63	0,40	-0,82	72,2
Чернозем южный									
A <sub>1</sub>	6/3	32,8	53,3	4,50	9,40	1,64	0,29	-1,05	72,2
B <sub>1</sub>	0,32	35,2	54,8	4,50	5,50	1,56	0,16	-1,24	66,9
Чернозем южный карбонатный									
A <sub>1</sub>	6/3	32,5	53,7	4,50	9,30	1,70	0,29	-1,08	77,4
B <sub>1</sub>	0,39	35,0	53,9	4,10	7,00	1,54	0,20	-1,14	65,4
BC	0,60	35,3	54,4	4,00	6,40	1,54	0,18	-1,18	65,4
Чернозем обыкновенный									
A <sub>1</sub>	6/3	33,3	53,3	4,50	11,6	1,60	0,27	-1,06	69,9
Чернозем выщелоченный									
Апах	6/3	31,8	52,2	4,40	11,6	1,65	0,37	-0,94	73,7
Солонец малонатриевый									
A <sub>1</sub>	1,28	32,8	50,6	3,70	12,9	1,63	0,40	-0,82	72,2
Краснозем типичный									
Апах	0,74	31,1	49,3	3,80	15,8	1,59	0,51	-0,57	69,2

лорода в ВАФ вниз по профилю этих черноземов хорошо согласуется с изменением степени окисленности. Для собственно ФК характерна обратная картина.

Атомное отношение Н/С ВАФ изменяется в небольших пределах, но оно выше, чем у собственно ФК (табл. 2). Это свидетельствует о том, что в ВАФ содержится больше компонентов, имеющих более развитую периферическую часть и менее выраженную конденсированную углеродную основу, чем в собственно ФК. Все препараты ВАФ в порядке уменьшения степени конденсированности можно расположить в следующий ряд: ВАФ горизонтов В<sub>1</sub> и ВС южного карбонатного чернозема < горизонта В<sub>1</sub> южного чернозема < краснозема типичного < чернозема обыкновенного < солонца малонатриевого и дерново-подзолистой почвы < горизонта А<sub>1</sub> чернозема южного < чернозема выщелоченного < горизонта А<sub>1</sub> чернозема южного карбонатного. Для элементного состава ВАФ горизонтов В<sub>1</sub> и ВС южного и южного карбонатного черноземов характерен ряд особенностей: большее, чем у других кислот, содержание углерода и меньшее кислорода при почти одинаковом уровне водорода и азота. Кроме того, для них свойственно наименьшее значение Н/С, что заметно выделяет эти кислоты из остальных кислот.

Отношение О/С ВАФ изменяется в небольших пределах, но по абсолютному значению оно меньше, чем у ФК. Наименьшее

отношение ВАФ у горизонтов В<sub>1</sub> и ВС южного и южного карбонатного черноземов, наибольшее — у краснозема типичного. Вниз по профилю оно уменьшается, а у собственно ФК — увеличивается.

Степень восстановленности у ВАФ более высокая, чем у ФК и гуминовых кислот. Наименее восстановленными являются ВАФ краснозема типичного, дерново-подзолистой почвы и солонца малонатриевого (табл. 2), наиболее восстановленными — ВАФ черноземных почв. Вниз по профилю степень восстановленности увеличивается, а у собственно ФК — уменьшается. Из сравнения степени окисленности препаратов ФК и ВАФ, выделенных из одного и того же почвенного типа (подтипа), видно, что, например, у краснозема типичного степень восстановленности наибольшая, а ВАФ — наименьшая. Аналогичная картина наблюдается при сравнении препаратов, выделенных из нижних горизонтов черноземных почв. В меньшей степени такие изменения свойственны остальным почвам. Средняя степень окисленности (восстановленности) ВАФ всех почв равна —1,00, а собственно ФК +0,36; это свидетельствует о том, что внутренние ресурсы исследуемых соединений различны.

Таким образом, степень окисленности может быть одним из диагностических показателей гумусовых соединений, в том числе различий ВАФ и собственно ФК.

Содержание углерода алифатических цепей в ВАФ намного выше, чем в собственно ФК, и изменяется в небольших пределах. Последнее свидетельствует о сходном строении данных соединений. Наиболее богаты углеродом алифатических фрагментов верхние гумусовые горизонты южного и выщелоченного подтипов черноземов, а наименее — горизонты В<sub>1</sub> и ВС южного и южного карбонатного черноземов. Среднее содержание углерода алифатических цепей в ВАФ всех типов (подтипов) почв 70%, т. е. на его долю приходится 2/3 общего количества углерода, что значительно отличает их от собственно ФК.

**Выявление характера изменения состава и свойств ФК различных типов почв на основе графо-статистического анализа**

Графо-статистический анализ элементного состава был разработан для изучения процессов трансформации углей. Основные положения этого метода изложены в работе [6]. В общем случае он дает графическую интерпретацию элементного состава органических соединений на основе атомных соотношений Н/С и О/С.

Следует отметить, что заключения, полученные на основе графо-статистического анализа элементного состава, достаточно правомочны для соединений, имеющих в своем составе только элементы С, Н и О. Для соединений, в состав которых входят азот и другие гетероатомы, необходимо вводить поправки в значения атомных соотношений. Поскольку функции, которые выполняют эти гетероатомы в построении гумусовых соединений, известны лишь в общих чертах, то ввести необходимые поправки в значения атомных соотношений Н/С и О/С нет возможности. Однако, несмотря на это, графо-статистический анализ элементного состава гумусовых соединений все же позволяет выяснить характер и направленность изменений состава различных фракций органического вещества, происходящих под влиянием естественных и искусственных факторов [5, 11, 17].

ФК дерново-подзолистой почвы, краснозема типичного черноземов южного карбонатного и обыкновенного с повышенным содержанием углерода занимают нижнее положение диаграммы на рис. 1, а ФК чернозема выщелоченного, солонца малонатриевого и горизонтов В<sub>1</sub> и ВС южного и южного карбонатного черноземов — верхнее. У первых наиболее выражены процессы дегидратации и дегидрогенизации, кроме того, для них свойственна частичная потеря СН<sub>2</sub>-групп. Такое различие в некоторой степени связано с неодинаковым содержанием мостиковых структур неароматической природы в их составе. Совершенно отчетливо на диаграмме выражены процессы дегидратации и дегидрогенизации ФК дерново-подзолистой почвы (1) по отношению к ФК чернозема южного (3). ФК чернозема обыкновенного (8) являются более гидрогенизированными соединениями, чем ФК чернозема южного карбонатного (5) и тем более чернозема южного (3). В черноземе выщелоченном и солонце малонатриевом

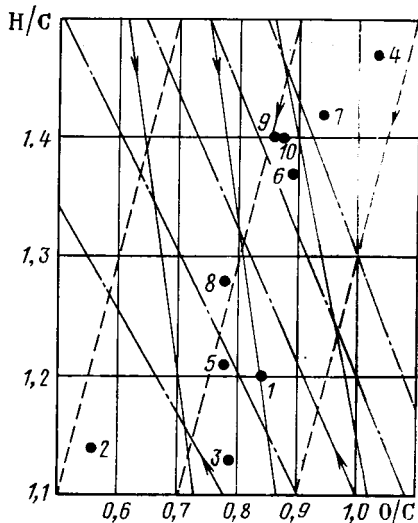


Рис. 1. Диаграмма атомных соотношений Н/С и О/С ФК некоторых типов почв.

1 — дерново-подзолистая, горизонт А<sub>пах</sub>; 2 — краснозем типичный, горизонт А<sub>пах</sub>; 3 и 4 — чернозем южный — соответственно горизонты А<sub>1</sub> и В<sub>1</sub>; 5, 6 и 7 — чернозем южный карбонатный — соответственно горизонты А<sub>1</sub>, В<sub>1</sub> и ВС; 8 — чернозем обыкновенный, горизонт А<sub>1</sub>; 9 — чернозем выщелоченный, горизонт А<sub>пах</sub>; 10 — солонец малонатриевый, горизонт А.

ФК более гидратированы и гидрогенизированы, чем ФК всех остальных черноземов, дерново-подзолистой почвы (1) и краснозема типичного (2). ФК краснозема типичного менее окислены, чем ФК чернозема южного, хотя насыщенность водородом у них практически одинаковая. ФК дерново-подзолистой почвы более близки к ФК чернозема южного карбонатного по этому показателю, но они более окислены. Как пра-

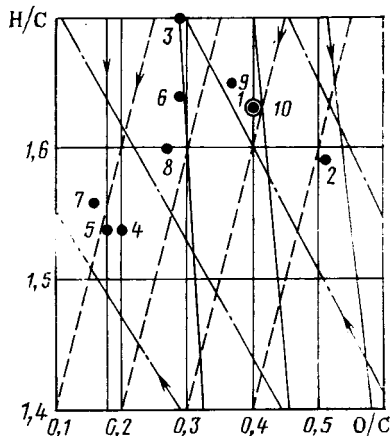


Рис. 2. Диаграмма атомных соотношений Н/С и О/С ВАФ некоторых типов почв.

Обозначения те же, что на рис. 1.

вило, ФК нижних горизонтов ( $B_1$  и  $BC$ ) черноземов южного и южного карбонатного значительно более гидратированы, чем верхних.

Судя по кучности расположения ВАФ на диаграмме (рис. 2), они имеют большую общность строения. От собственно ФК их в основном отличает большая гидрогенизированность и меньшая степень окисленности. Гидратированность ВАФ возрастает в следующем порядке: чернозем южный карбонатный (5) → чернозем обыкновенный (8) → чернозем южный (3). Несколько выпадают из этой последовательности ВАФ чернозема выщелоченного (9): они более гидратированы, чем ВАФ чернозема южного карбонатного и чернозема обыкновенного, но менее гидратированы, чем ВАФ чернозема южного. Кроме того, они являются более окисленными соединениями, чем ВАФ остальных черноземов. ВАФ дерново-подзолистой почвы и краснозема типичного характеризуются идентичными свойствами. По насыщенности водородом они соответствуют ВАФ чернозема обыкновенного, но более окислены.

ВАФ горизонта  $A_1$  чернозема южного (3) более гидратированы, чем нижних, т. е. наблюдается картина, обратная собственно ФК. ВАФ чернозема южного карбонатного горизонта  $B_1$  (6) более гидратированы, чем ВАФ горизонта  $A_1$  (5), но в горизонте  $BC$  (7) гидратируемость их практически такая же, как и в горизонте  $A_1$ .

По диаграмме атомных отношений тех и других кислот можно отметить основные процессы превращения ВАФ в собственно ФК: карбоксилирование макромолекулы с участием окислительного процесса.

Таким образом, изменения состава фульвосоединений определяются прежде всего процессами гидратации, гидрогенизации, карбоксилирования и окисления, т. е. накопление и формирование фракций ФК в различных почвах являются результатом не одного, а комплекса процессов, дополняющих друг друга.

### Выводы

1. Выявлены особенности элементного состава ФК различных типов почв. Наибольшим содержанием углерода характеризуются ФК краснозема, наименьшим — ФК солонца. Существенные различия отмечаются в содержании азота и алифатических фрагментов.

2. В ВАФ различных типов почв водорода содержится значительно больше, чем углерода, количество азота в них больше, а кислорода меньше, чем в собственно ФК.

3. В состав собственно ФК входят компоненты, имеющие менее развитую периферическую часть и более выраженную конденсированную углеродную основу, что свидетельствует о более сложной природе этих кислот по сравнению с ВАФ.

4. Основными процессами, обуславливающими различия в составе ФК различного происхождения, являются дегидратация и дегидрогенизация. ФК чернозема обыкновенного более гидрогенизированы, чем ФК южного карбонатного и тем более южного черноземов. ФК чернозема выщелоченного и солонца малонатриевого являются значительно более гидратированными и гидрогенизированными соединениями.

Различия в составе ВАФ зависят от степени гидратированности и окисленности их макромолекул.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Алабина Г. А., Жигунов А. В., Шурухина С. И. Использование метода гель-хроматографии в изучении гумусовых веществ почвы. — Почвоведение, 1975, № 9, с. 55—62. — 2. Александрова Л. Н., Найденова О. А. Состав и природа гумусовых веществ почвы. Гумусовые вещества почвы. — Зап. ЛСХИ, 1970, т. 142, с. 83—156. — 3. Вильямс В. В. Разделение и количественное определение перегнойных кислот почвы. — Изв. ТСХА, 1965, вып. 2, с. 84—90. — 4. Ганжара Н. Ф., Кауричев И. С., Фокин А. Д. Исследование водорастворимых органических веществ почв с применением сефадекса. — Изв. ТСХА, 1968, вып. 5, с. 84—92. — 5. Кончиц В. А., Наниташвили А. П., Черников В. А. Исследование природы гумусовых кислот коричневых почв Грузии графо-статистическим методом. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 3, с. 113—120. — 6. Кревелен Ван Д. Графо-статистический метод изучения структуры и процессов образования угля. — В сб.: Химия твердого топлива. Т. II, М.: Ил, 1951. — 7. Крымский Я. Я., Черников В. А., Кончиц В. А. Элементный состав и ИК-спектры фульвокислот, фракционированных методом гель-хроматографии. — Изв. ТСХА,

1976, вып. 4, с. 115—125. — 8. Мурзак Б. Г. Химическое исследование растворимых в воде органических веществ почв и торфа. — Автореф. канд. дис. М., 1970. — 9. Найденова О. А., Васильева Т. М., Капранова В. Б. К вопросу о кислых группах фульвокислот. — Зап. ЛСХИ, 1973, т. 206, с. 58—62. — 10. Орлов Д. С. Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот. — Науч. докл. высш. шк., биол. науки, 1970, № 1, с. 3—20. — 11. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: МГУ, 1974. — 12. Орлов Д. С., Пивоварова И. А. О необходимости стандартизации препаратов гумусовых кислот при спектроскопических и других исследованиях. — Науч. докл. высш. шк., биол. науки, 1971, № 3, с. 122—126. — 13. Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса. М.—Л.: Наука, 1964. — 14. Тюрин И. В. Органическое вещество почв и его роль в плодородии. М.: Наука, 1965. — 15. Фильков В. А., Пилипенко А. Д. Элементный состав гуминовых и фульвокислот почв Молдавии. — Почвоведение, 1972, № 11, с. 71—90. — 16. 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. — 17. 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. — 18. Черников В. А., Кончиц В. А., Наниташвили А. П. Элементный состав гумусовых кислот коричневых почв Грузии. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 1, с. 97—103. — 19. Черников В. А., Раскатов В. А., Назарова Т. В., Кулацкая М. С. Элементный состав и степень окисленности гумусовых кислот целинных черноземов Целиноградской области. — Докл. ТСХА, 1977, вып. 233, с. 70—

77. — 20. Шафриян Е. М. Физико-химическая характеристика органического вещества дерново-подзолистой почвы. — Автореф. канд. дис. М., 1965. — 21. Юхнин А. А., Орлов Д. С. Фракционирование фульвокислот на угле. — Науч. докл. высш. шк., биол. науки, 1972, № 5, с. 80—88. — 22. Dorado E., Polo A. — Fraccionamiento de acidos fulvicos. An. edafol. y agrobiol., 1976, a. 35, 7—8, p. 723—732. — 23. Flaig W. A., Bentelspracher H. — Landbowkund. Tijdschr., 1954, Bd 66, N. 5—6. — 24. Forsyth W. G. C. — Biochem. J., 1947, vol. 41, N 2. — 25. Kodama H., Schnitzer M. — Fuel, 1967, vol. 76, N 3, p. 338—344.

*Статья поступила 3 марта 1982 г.*

#### SUMMARY

Specific characteristics of element composition of fulvoacids of different origin were found out. Krasnozern fulvoacids were characterised by the greatest carbon content, solonchak fulvoacids were characterised by the least carbon content. Aliphatic fragments were characterised by different nitrogen and carbon contents. More hydrogen, nitrogen and less oxygen were in fulvoacid composition of wateracetone fraction than in fulvoacids themselves. The processes providing changes in fulvoacid composition of different origin were dehydration and hydrogenation. Fulvoacids of wateracetone fraction of upper horizons were more hydrated compounds than fulvoacids from B<sub>1</sub> and BC horizons.