

С.Л. БЕЛОПУХОВ, С.Э. СТАРЫХ, А.Н. КУПРИЯНОВ, М.В. ГРИГОРЬЕВА

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева», г. Москва, Российская Федерация

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Представлены результаты исследования гумусовых кислот дерново-подзолистой почвы методом термического анализа. Опыт проведен на базе Длительного стационарного опыта Полевой опытной станции РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева. Установлено, что гумусовые кислоты всех вариантов опыта характеризуются двухчленным строением, включающим периферическую и центральную часть. Гумусовые кислоты (ГК) варианта бессменный пар обладают наиболее термостабильной структурой, что подтверждается высоким значением энергии активации ( $E = 1018$  кДж/моль). Периферическая часть ГК разрушается в области низких температур (250-350°C), центральная часть при температуре 600°C. Независимо от вариантов опыта термограммы характеризуются аналогичным набором эндо- и экзоэффектов. Бессменное парование упрощает структуру ГК с одновременным отбором термостабильных фрагментов в составе периферической и центральной части. Внесение органических и минеральных удобрений увеличивает гетерогенность структуры ГК. Анализ кинетических параметров термодеструкции показал, что фрагменты как периферической, так и центральной части становятся менее прочными, отмечаются низкие значения энергии активации. Показано, что если внесение удобрений приводит к снижению прочности структур, входящих в состав центральной части ГК, то бессменное выращивание ржи, ведёт к её усилению. При длительном паровании количество циклических структур не увеличивается, а происходит отщепление фрагментов периферической части и увеличивается доля центральной части в структуре ГК. Размер макромолекул ГК может уменьшаться по сравнению с другими вариантами. При длительном паровании в условиях дефицита привносимого органического вещества процессы гумификации и минерализации затормаживаются, что приводит к упрощению структуры ГК, что является показателем действия термодинамических законов в природе, так как упрощение молекулярной структуры приводит к термодинамической устойчивости системы и ее гомеостаза.*

*Термический анализ, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, энергия активации, кинетические параметры реакции, дерново-подзолистая почва, гумусовые кислоты, органическое вещество почвы.*

**Введение.** В настоящее время непрерывно растет процесс интенсификации сельского хозяйства. Увеличение объема растениеводческой продукции достигается за счет комплексного использования различных приемов, в том числе применения средств химизации. Именно этот пункт ставит некоторые вопросы в задаче сохранения естественного плодородия почв. На данный момент существует множество статей, посвященных влиянию различных видов удобрений и пестицидов на почву в целом и органическое вещество в частности. Изучая данный вопрос, мы пришли к выводу, что использование термического анализа

в изучении строения гумусовых кислот применялось достаточно редко, работы, как правило, носят сравнительный характер [1-3]. Тогда как метод дифференциально-термического анализа позволяет дать качественную и количественную характеристику органического вещества почвы благодаря исследованию химических и физических превращений, происходящих в исследуемом образце под действием температуры [4, 5].

Нагрев образца до заданной температуры сопровождается различными термоэффектами, которые сопровождаются изменением энтальпии, что позволяет говорить о теплосодержании системы. Эти превращения

могут проходить как с выделением тепла (экзотермические реакции), так и с поглощением (эндотермические реакции). Все указанные процессы могут быть легко идентифицированы при использовании дифференциально-термического метода анализа (ДТА). Преимущество метода заключается в том, что в ходе анализа мы одновременно получаем изменение энтальпии (ДТА), массы (ТГ-термогравиметрическая прямая), а также скорости её изменения (ДТГ – первая производная или деривативная термогравиметрическая прямая). Таким образом, метод дифференциально-термического анализа является одним из основных физико-химических методов при изучении органического вещества почв [6-8].

Большой вклад в разработку этого метода внес В.А. Черников [9, 10]. Им разработана методика проведения анализа органического вещества почвы, предложены новые подходы в интерпретации результатов анализа.

*Цель данной работы* – выявить фундаментальные изменения в структуре гумусовых кислот под влиянием длительного применения удобрений в условиях бессменной культуры и парования посредством метода дифференциально-термического анализа.

**Объекты и методы исследования.** Объект исследования и метод предельной экстракции гумусовых кислот подробно описаны в предыдущих статьях.

Используя метод термического анализа, мы имеем возможность оценить устойчивость как отдельных фрагментов органического вещества, так и в целом особенности его молекулярной структуры, а также

прочность связи с минеральной составляющей. Анализируемый образец массой примерно 100 мг помещается в печь дериватографа и линейно нагревается до заданной температуры. При нагреве в веществе протекают различные химические процессы и физические превращения, что сопровождается выделением или поглощением тепла и отражается в виде эффектов на термограмме.

На термограмме представлены 4 кривые, синяя (TG) показывает изменение массы в процентах, красная (t) – изменение температуры. Дифференциально-термическая кривая (DTG) изображается черным цветом и показывает скорость разложения образца при данной температуре, то есть полученные пики свидетельствуют о резком изменении массы образца и протекании термической реакции. По дифференциально-термогравиметрической (ДТА) кривой можно судить о типе протекающей реакции – экзо- или эндотермический процесс.

Для проведения измерений использовали модификацию дериватографа Q-1500D при свободном доступе воздуха в печь. Нагрев осуществлялся в интервале от 0-1000°C, интервал нагрева – 5°C в минуту.

**Результаты и их обсуждение.** На полученных термограммах (рис. 1-4) четко выражены две группы эффектов – эндотермические, связанные с удалением прочносвязанной адсорбционной воды, наблюдаемые в температурном диапазоне от 85 до 130°C и экзотермические в температурном интервале 200-800°C. Характер и степень выраженности данных эффектов напрямую зависят от применяемой системы земледелия.

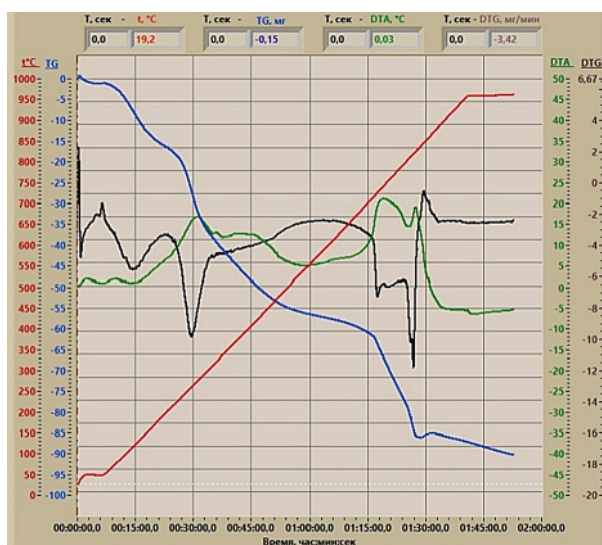


Рис. 1. Термограмма гумусовых кислот варианта Навоз



Рис. 2. Термограмма гумусовых кислот варианта НРК

Характер распределения пиков на ДТА, ДТГ – кривых (рис. 1-4) практически одинаков, что подтверждает теорию о сходном строении гумусовых веществ.

При этом температурный интервал начала и конца каждой термической реакции различен. Это дает возможность предположить, что входящие в состав периферической части алифатические фрагменты имеют разную структуру, так как в зависимости от типа радикала и длин связи, меняется

и температура начала реакции, её скорость и интенсивность.

Все экзотермические эффекты теоретически можно распределить на две основные группы. К первой группе относятся процессы разрушения периферической части молекулы гумусовых кислот в температурном диапазоне от 250 до 400°C. Наличие экзоэффектов в этой области связывают с деструкцией мостиковых, слабо- и среднесвязанных алифатических структур.

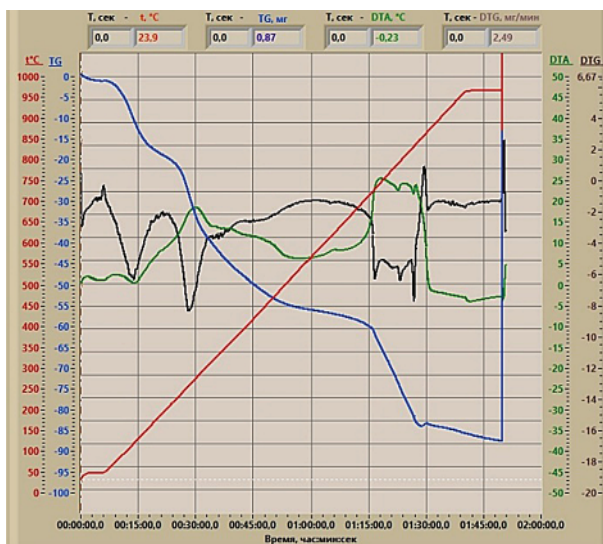


Рис. 3. Термограмма гумусовых кислот варианта бессменный пар

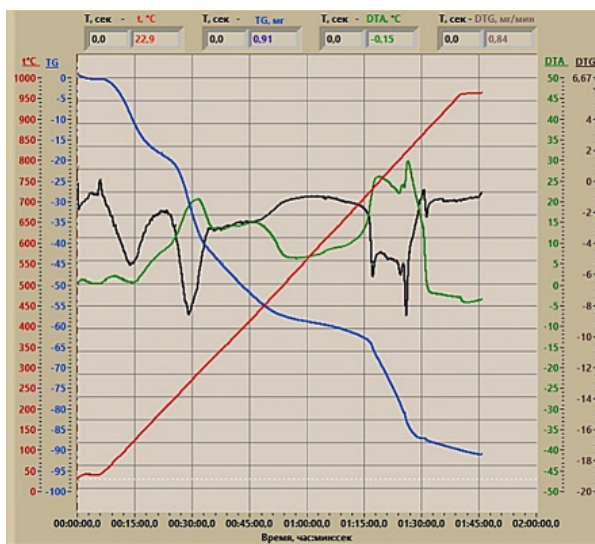


Рис. 4. Термограмма гумусовых кислот варианта Контроль

Ко второй группе относятся реакции пиролиза наиболее прочносвязанных фрагментов центральной части в области температур от 400 до 600°C. Как показали многочисленные исследования, «ядро» гумусовых кислот представлено структурами ароматической природы, в большей мере моноциклическими соединениями (в первую очередь бензолы, пирролы и пиридины) и в меньшей степени би- и трициклическими соединениями.

В области очень высоких температур от 700°C и выше наблюдается, по-видимому, разрушение органоминеральных комплексов и металлорганических соединений.

Соответственно, такое распределение температурных эффектов подтверждает гипотезу о двучленном строении гумусовых кислот.

В.А. Черников предложил использовать коэффициент  $Z$  для количественной оценки участия периферических функциональных группировок и ароматических структур в построении молекул ГК [10]. Коэффициент  $Z$  характеризует отношение

потери массы в низкотемпературной области (200-400°C) к потере массы в высокотемпературной области (400-600°C). Конечно, выбранные температурные интервалы условны и могут меняться в зависимости от вида исследуемого материала, но закономерность должна сохраняться.

На основании результатов термического анализа нами были рассчитаны энергия активации и кинетические параметры реакций пиролиза гуминовых кислот. Величина энергии активации указывает на прочность структур, входящих в состав ГК, так как это характеризует количество энергии, необходимое для осуществления той или иной реакции при термоллизе.

Для всех вариантов опыта отмечается эндотермический эффект потери адсорбционной воды гумусовыми веществами в интервале температур от 105- (вариант внесения НРК) до 113°C (вариант внесения навоза) и сопровождается потерей массы в диапазоне 8,3-12,5% (табл. 1). Разница температур при протекании данной реакции может говорить о том, что при внесении

дополнительного органического вещества в состав гумусовых кислот включаются структурные фрагменты, обладающие высокой степенью гидрофильности и способные более активно и прочно сорбировать воду, что подтверждается наибольшей потерей массы адсорбционной воды по сравнению с другими вариантами. Внесение минеральных удобрений уменьшает прочность водородных связей, о чем свидетельствует более низкая температура эффекта. Для

варианта бессменный пар необходимо отметить незначительную потерю массы – 8,3%. Это, по нашему мнению, свидетельствует о дегградации периферической части гумусовых кислот и, как следствие, неспособности закрепления большего количества гигроскопической воды. Тогда как даже на контрольном варианте, где не вносились удобрения, происходит значительное закрепление влаги, о чем свидетельствует больший процент её потери.

Таблица 1

**Термогравиметрическая характеристика гумусовых кислот  
(числитель – максимальная температура эффекта, t°С,  
знаменатель – потеря массы в % от общей)**

Вариант	Термические реакции	Коэффициент Z
Пар	$\frac{107,9}{8,30}$ , $\frac{254,1}{21,27}$ , $\frac{308,6}{12,98}$ , $\frac{584,1}{20,77}$ , $\frac{724,3}{7,36}$ , $\frac{818,4}{22,68}$	1,65
Контроль	$\frac{110,9}{9,68}$ , $\frac{250,3}{22,63}$ , $\frac{331,5}{18,2}$ , $\frac{563,5}{15,83}$ , $\frac{701,1}{7,71}$ , $\frac{798,2}{21,88}$	2,57
НРК	$\frac{105,5}{9,63}$ , $\frac{256,1}{22,88}$ , $\frac{349,3}{18,39}$ , $\frac{634,9}{15,27}$ , $\frac{729,1}{5,39}$ , $\frac{803,2}{14,99}$ , $\frac{818,9}{4,25}$	2,7
Навоз	$\frac{113,7}{12,50}$ , $\frac{249,8}{19,07}$ , $\frac{314,3}{14,77}$ , $\frac{611,1}{18,51}$ , $\frac{726,5}{5,61}$ , $\frac{794,9}{14,79}$ , $\frac{831,2}{8,52}$	1,8

Гумусовые кислоты всех вариантов опыта на ДТА – кривой имеют два эффекта в низкотемпературной области (диапазон температур 250-350°С), при этом первый – более интенсивный. Для данной области температур характерно разрушение боковых цепей, представленных в основном углеводородными и углеводными цепочками алифатической природы или отдельными гетероциклическими соединениями.

Гумусовые кислоты варианта бессменный пар характеризуются двумя реакциями при температурах 250°С и 308°С с потерей массы 21,3% и 13,0% соответственно. Центральная часть гумусовых кислот разрушается в ходе одной реакции, с максимальной скоростью при 584°С и потерей массы 20,8%, что указывает на циклическое строение её компонентов. Коэффициент Z равен 1,65. Таким образом, в структуре гумусовых кислот данного варианта очевидно преобладание компонентов алифатической природы над циклическими структурами, но данный показатель имеет минимальное значение среди всех вариантов опыта, что подтверждает предположение о деструкции периферической части гумусовых кислот в условиях дефицита привносимого органического вещества.

На ДТА – ДТГ кривых контрольного варианта также отмечается два экзоэффекта, характеризующих термодеструкцию периферической части ГК, при температурах 250°С и 332°С с потерей массы 22,6 и 18,2% соответственно. Как можно заметить, потеря массы первого эффекта больше, чем в предыдущем варианте, а второго – меньше, что говорит о большем содержании менее термоустойчивых фрагментов периферической части гумусовых кислот. Соединения циклического типа разрушаются при 565°С, потеря массы при этом составляет 15,8%, что меньше, чем в варианте бессменный пар. Коэффициент Z для ГК данного варианта равен 2,57, что свидетельствует о значительном доминировании алифатических структур в составе макромолекул ГК по сравнению с циклическими фрагментами.

При термодеструкции гумусовых кислот варианта длительного внесения минеральных удобрений периферическая часть разрушается с максимальной скоростью при температурах 256 и 349°С с потерей массы 22,9 и 18,4% соответственно. Потеря массы в ходе этих реакций максимальна среди всех рассматриваемых вариантов опыта, в результате чего можно предположить, что

длительное внесение минеральных удобрений приводит к значительному увеличению доли компонентов алифатической природы в составе периферической части ГК. Разрушение «ядра» происходит в одну реакцию с максимальной скоростью  $635^{\circ}\text{C}$  и сопровождается потерей массы 15,3% от общей массы, что является наименьшим значением среди всех вариантов опыта. По нашему мнению, длительное внесение минеральных удобрений оказывает значительное воздействие на структуру гумусовых кислот, вызывает деструкцию центральной части и способствует развитию периферической части в их составе. О значительной роли фрагментов алифатической природы в построении макромолекул ГК данного варианта свидетельствует коэффициент  $Z$ , который составляет 2,7.

На термических кривых гумусовых кислот варианта длительного внесения навоза также отмечаются два эффекта при температурах  $250$  и  $315^{\circ}\text{C}$  с потерей массы 19,1 и 14,8% соответственно. Таким образом, при длительном внесении навоза наблюдается уменьшение прочности связи в углеводородных цепочках, входящих в состав периферической части гумусовых кислот. Также необходимо отметить уменьшение потери массы по сравнению с предыдущим вариантом. Термодеструкция центральной части происходит при температуре  $610^{\circ}\text{C}$  с потерей массы 18,5%. Коэффициент  $Z$  равен 1,8, что указывает на увеличение доли компонентов центральной части в составе ГК по сравнению с предыдущими двумя вариантами.

Гумусовые кислоты вариантов бесменный пар и контроль характеризуются четко выраженными экзоэффектами в области высоких температур. Для первого варианта это  $725$  и  $818^{\circ}\text{C}$  с общей потерей массы 30,1% и  $700$  и  $800^{\circ}\text{C}$  для контрольного варианта при общей потере массы 29,6%. Длительное внесение НРК и навоза повлияло на структуру гумусовых кислот. На термограмме обнаруживаются 3 четко выраженных эффекта в области высоких температур. Для ГК варианта НРК –  $730$ ,  $803$  и  $820^{\circ}\text{C}$  с общей потерей массы – 24,6%. Для ГК варианта внесения навоза –  $727$ ,  $795$  и  $831^{\circ}\text{C}$  с общей потерей массы 28,9%. Как видно из полученных данных внесение удобрений приводит к уменьшению содержания органо-минеральных комплексов и минералов в составе ГК. Тогда как гумусовые кислоты

при длительном паровании содержат больше органо-минеральных структур в своем составе, что способствует формированию термодинамически устойчивого органического вещества почвы.

В этих температурных интервалах могут происходить превращения различных минералов, такие как обезвоживание, уменьшение степени окристаллизованности, потеря гидроксила, входящего в состав решетки многих минералов и другие физические превращения. К таким минералам могут относиться: аллофан, каолинит, галлаузит, монтмориллонит, вермикулит и др. Расшифровать минеральный состав не представляется возможным, так как требуется более точное исследование в области очень высоких температур. В нашей работе не стояла задача изучения минерального состава и органо-минеральных включений в структуре ГК, хотя данная тема очень интересна для дальнейшего исследования.

Для более полного понимания механизма протекания реакций термолиза нами были определены энергии активации и кинетические параметры реакций термической деструкции гумусовых кислот с использованием следующих экспериментальных данных:

$a$  – скорость повышения температуры ( $5$  градус/мин);

$T_m$  – температура, при которой скорость потери массы достигает максимального значения ( $^{\circ}\text{C}$ );

$\Delta T$  – ширина эффекта на кривой ДТГ в градусах, измеренная на  $\frac{1}{2}$  высоты эффекта (градус);

$\left(\frac{dw}{dT_M}\right)$  – максимальная скорость потери массы (мг/град);

Рассчитывались такие показатели как:

$E$  – энергия активации (кДж/моль);

$K_0$  – предэкспоненциальный множитель;

$K$  – константа скорости реакции термического разложения;

$F_M$  – доля вещества, прореагировавшая к моменту достижения максимальной скорости реакции термического разложения;

$\dot{w}_M$  – количество вещества, прореагировавшего к моменту достижения максимальной скорости реакции термического разложения;

$\dot{w}_0$  – общее количество вещества, участвовавшее в данной реакции термического разрушения.

Для расчетов использовались формулы, предложенные В.А. Черниковым

и В.А. Кончицем в своих работах [10]. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Согласно полученным данным величина энергии активации (E) процесса удаления гигроскопической воды варьирует в пределах 35,2 и 39,7 кДж/моль. При этом минимальное значение характерно для варианта бессменный пар, максимальное – для варианта длительного внесения навоза. Внесение минеральных удобрений практически

не увеличивает энергию активации по сравнению с бессменным паром. Константа скорости данной реакции увеличивается по вариантам опыта и находится в диапазоне значений 0,146-0,160. Значение  $\omega_0$  коррелирует со значениями потери массы (табл. 1), тогда как доля вещества, прореагировавшая к достижению максимальной скорости реакции, увеличивается при внесении навоза и минеральных удобрений.

Таблица 2

**Энергии активации и кинетические параметры реакций термического разрушения гумусовых кислот**

Вариант	Номер реакции	$\left(\frac{dw}{dT_m}\right)$ , мг/град	T <sub>m</sub> , °К	ΔT, °С	E <sub>a</sub> , кДж/моль	K	F <sub>M</sub>	$\omega_0$
Пар	1	0,072	381,0	78,8	35,2	0,146	0,416	5,95
	2	0,109	527,2	53,9	98,6	0,213	0,392	6,53
	3	0,129	581,8	8,4	771,3	1,371	0,371	1,27
	4	0,102	857,3	124,4	112,9	0,092	0,402	13,71
	5	0,092	997,5	18,4	1032,3	0,624	0,372	1,97
	6	0,107	1091,6	26,2	868,3	0,438	0,374	3,27
Контроль	1	0,073	384,1	76,1	37,1	0,151	0,414	5,89
	2	0,108	523,5	57,7	90,9	0,199	0,394	6,90
	3	0,128	604,6	21,7	322,0	0,530	0,376	3,21
	4	0,099	836,7	109,0	122,8	0,105	0,398	11,76
	5	0,089	974,3	37,0	489,9	0,310	0,377	3,79
	6	0,101	1071,3	8,3	2656,9	1,392	0,370	0,98
NPK	1	0,087	378,7	76,9	35,7	0,150	0,150	6,97
	2	0,120	529,2	57,4	93,3	0,200	0,200	7,64
	3	0,138	622,5	26,7	249,7	0,388	0,388	4,70
	4	0,099	908,1	136,7	115,4	0,084	0,084	14,57
	5	0,093	1002,3	26,8	717,5	0,430	0,430	2,89
	6	0,102	1076,3	9,8	2257,9	1,172	1,172	1,18
	7	0,105	1092,1	27,2	840,0	0,424	0,424	3,32
Навоз	1	0,100	386,9	72,1	39,7	0,160	0,160	7,64
	2	0,115	522,9	55,5	94,3	0,207	0,207	7,07
	3	0,134	587,4	23,8	277,1	0,483	0,483	3,68
	4	0,097	884,3	126,3	118,4	0,091	0,091	13,23
	5	0,088	999,7	23,9	798,2	0,480	0,480	2,46
	6	0,098	1068,1	17,3	1261,7	0,665	0,665	1,98
	7	0,103	1104,4	16,9	1381,5	0,681	0,681	2,03

Существенный разброс величин энергии активации характерен для 2 и 3 термоэффекта, при которых наблюдается разрушение периферической части гумусовых кислот. Наиболее существенные различия E<sub>a</sub> для варианта бессменный пар, 98,6 и 771,3 кДж/моль соответственно. Данный факт может свидетельствовать о формировании в составе ГК термодинамически более устойчивых фрагментов при дефиците привносимой органики. Для всех остальных вариантов отмечается сглаженность

величин энергии активации для рассматриваемых процессов, средняя разность составляет около 200 кДж/моль. При этом константа скорости 2-й реакции независимо от системы землепользования практически одинакова и составляет примерно 0,2.

Изменение количества вещества, участвующего в процессе термического разрушения периферической части ГК (реакция 1, 2), коррелирует с общей потерей массы по вариантам опыта (табл. 1). Максимум показателя  $\omega_0$  для этих реакций характерен

для ГК варианта длительного внесения НРК, минимум – для варианта бесценный пар. Чем больше значение коэффициента  $\omega_0$ , тем значительней вклад алифатических фрагментов в составе ГК и тем выше значение коэффициента  $Z$ .

Термодеструкция центральной части гумусовых кислот происходит при более высоких температурах, что соответствует величине энергии активации, характеризующей данные реакции. Энергия активации варьирует от 112,9 кДж/моль в варианте с ГК бесценного пара до 122,8 кДж/моль на контрольном варианте бесценного выращивания ржи. Анализируя кинетические параметры реакций, можно предположить, что внесение минеральных и органических удобрений уменьшает прочность центральной части молекулы ГК, тогда как длительное бесценное выращивание ржи без применения удобрений

способствует отбору наиболее прочных структур в её составе. Скорость реакции также максимальна на контрольном варианте – 0,105, минимальная скорость реакции разрушения циклических фрагментов наблюдается у ГК с внесением минеральных удобрений – 0,084. Как мы уже отмечали, длительное внесение НРК сказывается на прочности центральной части ГК, что может быть связано с ее окислением из-за постоянного внесения физиологически кислых удобрений.

Нами были проведены расчеты энергий активации и кинетических параметров реакций высокотемпературных областей, где происходит разрушение минералов, входящих в органоминеральные комплексы ГК.

Суммарная энергия активации, необходимая для полной деструкции гумусовых кислот (до 600°C), без учета  $E_a$  минеральной части, представлена в таблице 3.

Таблица 3

## Суммарная энергия активации ГК

Вариант	$E_a$ (H <sub>2</sub> O), кДж/моль	$E_a$ органическая часть, кДж/моль	$\Sigma E_a$ , кДж/моль
Пар	35,2	982,8	1018,0
Контроль	37,1	535,6	572,7
НРК	35,7	458,4	494,1
Навоз	39,7	489,8	529,5

\* $\Sigma E = E$  (H<sub>2</sub>O) +  $E$  (орган. часть)

Таким образом, при длительном паровании формируются наиболее энергетически ёмкие структуры ГК. Энергия активации для данного варианта максимальна и составляет 1018 кДж/моль. Все виды агротехнических приёмов снижают величину данного показателя, минимальное значение  $E_a$  характерно для ГК варианта длительного внесения НРК.

## Выводы

1. Согласно данным термического анализа, гумусовые кислоты всех вариантов опыта характеризуются двухчленным строением. Периферическая часть ГК разрушается в области низких температур (250-350°C), центральная часть – при температуре 600°C. Независимо от вариантов опыта термограммы характеризуются аналогичным набором эндо- и экзоэффектов.

2. Бесценное парование в целом упрощает структуру ГК с одновременным отбором термостабильных фрагментов как в составе периферической, так и центральной части. Данный факт подтверждает

максимум суммарной энергии активации, отмечаемый для данного варианта.

3. Внесение как органических, так и минеральных удобрений увеличивает гетерогенность структуры ГК. Анализ кинетических параметров термодеструкции показал, что фрагменты как периферической, так и центральной части становятся менее прочными, отмечаются низкие значения энергии активации. Наибольший суммарный показатель  $\omega_0$  наблюдается в варианте НРК – 12,34 при разрушении периферической структуры.

4. Показано, что если внесение удобрений приводит к снижению прочности структур, входящих в состав центральной части ГК, то бесценное выращивание ржи, ведёт к её усилению.

5. Можно предположить, что при длительном паровании количество циклических структур не увеличивается, а происходит отщепление фрагментов периферической части, что в свою очередь увеличивает долю центральной части в структуре ГК. Размер макромолекул ГК может немного

уменьшаться по сравнению с другими вариантами. Таким образом, при длительном па­ ровании, в условиях дефицита привносимо­ го органического вещества процессы гуми­ фикации и минерализации затормажива­ ются, что приводит к упрощению структуры ГК. Это в свою очередь является показате­ лем действия термодинамических законов в природе, так как упрощение молекуляр­ ной структуры приводит к термодинамиче­ ской устойчивости системы и ее гомеостаза.

#### Библиографический список

1. **Алешин С.Н.** Термодинамика пре­ вращений органических веществ в поч­ вах / Сб. Биохимия и плодородие почв. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – С. 19-20.
2. Влияние длительного применения удобрений на элементный состав гумусо­ вых кислот / Байбеков Р.Ф., Белопухов С.Л., Старых С.Э. и др. // *Агрофизика.* – 2019. – № 2. – С. 1-7.
3. Методические указания по проведе­ нию испытаний биологических образцов методом термического анализа / Белопу­ хов С.Л., Шнее Т.В., Дмитриевская И.И. и др. / Под ред. проф. Белопухова С.Л. – М.: РГАУ-МСХА, 2014. – 87 с.
4. **Болатов А.А., Черников В.А., Лу­ кин С.М.** Дериватографический метод изу­ чения гумусового состояния дерново-подзо­ листых супесчаных почв // *Агрохимический вестник.* – 2010. – № 3. – С. 38-40.
5. Длительный полевой опыт 1912-2012: Краткие итоги научных исследований / Под ред. Академика РАСХН В.М. Баутина. – М.: Изд-во РГАУ-МСХА, 2012.
6. **Мамонтов В.Г., Моргунов А.В., Бруе­ вич О.М.** Влияние сельскохозяйственного ис­ пользования на состав и свойства водораство­ римого органического вещества дерново-под­ золистой почвы // *Известия ТСХА.* – 2008. – № 3. – С. 24-32.
7. **Попов А.И.** Гумусовые вещества: свойства, строение, образование/ Под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2004. – 248 с.
8. Изучение влияния длительного при­ менения удобрений на органическое веще­ ство дерново-подзолистой почвы методом ИК-спектроскопии / Старых С.Э., **Куприя­ нов А.Н., Белопухов С.Л.** и др. // *Агрохи­ мический вестник.* – 2019. – № 2. – С. 17-22.
9. **Ускова Н.В., Черников В.А., Бе­ лопухов С.Л.** Агроэкологическая оценка влияния длительного применения удобре­ ний на гумусовое состояние дерново-подзо­ листой почвы // *Известия ТСХА.* – 2018. – № 2. – С. 18-33.
10. **Черников В.А., Кончиц В.А.** Ки­ нетические параметры пиролиза гумино­ вых кислот, выделенных различными ме­ тодами // *Известия ТСХА.* – 1978. – № 3. – С. 131-141.

Материал поступил в редакцию 26.06.2020 г.

#### Сведения об авторах

**Белопухов Сергей Леонидович,** доктор с-х.наук, кандидат химических наук, профессор, профессор кафедры хи­ мии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязе­ ва; 127550, г. Москва, Тимирязевская, 49; e-mail: belopuhov@mail.ru

**Старых Светлана Эдуардовна,** кан­ дидат биологических наук, доцент, профес­ сор кафедры химии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева; 127550, г. Москва, Тими­ рязевская, 49; e-mail: staryh\_s@mail.ru

**Куприянов Алексей Николае­ вич,** студент 1 курса магистратуры фак-та почвоведения, агрохимии и экологи­ ии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязе­ ва; 127550, г. Москва, Тимирязевская, 49; e-mail: kupriyanov.aleksey98@mail.ru.

**Григорьева Марина Викторовна,** кандидат педагогических наук, доцент, до­ цент кафедры химии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева; 127550, г. Москва, Тими­ рязевская, 49; e-mail: marina\_gry@inbox.ru

**S.E. STARYH, S.L. BELOPUKHOV, A.N. KUPRIYANOV, M.V. GRIGORJEVA**

Federal state budgetary educational institution of higher education «Russian state agrarian university – MAA named after C.A. Timiryazev», Moscow, Russian Federation

## STUDY OF THE QUALITATIVE COMPOSITION OF HUMIC ACIDS OF SOD-PODZOLIC SOIL BY THE METHOD OF THERMAL ANALYSIS

*The results of the study of humic acids of the sod-podzolic soil by the method of thermal analysis are presented. The experiment was conducted on the basis of the Long-term stationary experience of the Field Experimental Station of the RSAU-MAA named after C.A. Timiryazev. It*



was found that humic acids of all experimental variants are characterized by a two-membered structure including the peripheral and central parts. The humic acids (HA) of the variant of permanent vapor have the most thermostable structure which is confirmed by the high value of activation energy ( $E = 1018 \text{ kJ/mol}$ ). The peripheral part of the HA breaks down at low temperatures (250-350°C) the central part at a temperature of 600°C. Regardless of the experimental options, thermograms are characterized by a similar set of endo- and exo-effects. Permanent fallowing simplifies the HA structure with the simultaneous selection of thermostable fragments in the peripheral and central parts. The introduction of organic and mineral fertilizers increases the heterogeneity of the HA structure. The analysis of the kinetic parameters of thermal degradation showed that fragments of both the peripheral and central parts become less durable, and low activation energy are noted. It is shown that if the application of fertilizers leads to a decrease in the structures strength that make up the central part of the HA, then the permanent cultivation of rye leads to its strengthening. With long-term steaming, the number of cyclic structures does not increase, but the fragments of the peripheral part are cleaved off and increase the proportion of the central part in the HA structure. The size of HA macromolecules can be reduced in comparison with other variants. With prolonged vaporization under the conditions of deficiency of introduced organic matter the processes of humification and mineralization are inhibited which leads to a simplification of the HA structure which is an indicator of the action of thermodynamic laws in nature as simplification of the molecular structure leads to the thermodynamic stability of the system and its homeostasis.

*Thermal analysis, DTA, DTG, thermogravimetry, activation energy, kinetic parameters of the reaction, sod-podzolic soil, humic acids, organic matter of the soil.*

#### References

1. **Aleshin S.N.** Termodinamika prevrashcheniy organicheskikh veshchestv v pochvakh / Sb. Biokhimiya i plodorodiye pochv. M.: Izd-vo MGU, 1967. S. 19-20.
2. Vliyaniye dlitel'nogo primeneniya udobreniy na elementarny sostav gumusovykh kislot / Baybekov R.F., Belopukhov S.L., Starykh S.E. i dr. // Agrofizika. – 2019. – № 2. – S. 1-7.
3. Metodicheskiye ukazaniya po provedeniyu ispytaniy biologicheskikh obraztsov metodom termicheskogo analiza / Belopukhov S.L., Shneye T.V., Dmitrevskaya I.I. i dr. / Pod red. prof. Belopukhova S.L. – M.: Izd-vo RGAU-MSHA, 2014. – 87 s.
4. **Bolatov A.A., Chernikov V.A., Lukin S.M.** Derivatograficheskiy metod izucheniya gumusovogo sostoyaniya dernovo-podzolistykh supeschanykh pochv // Agrokhimicheskii vestnik. – 2010. – No. 3. – S. 38-40.
5. Dlitelny polevoy opyt 1912-2012: Kratkiye itogi nauchnykh issledovaniy / Pod red. Akademika RASHN V.M. Bautina. – M.: Izd-vo RGAU-MSHA, 2012.
6. **Mamontov V.G., Morgunov A.V., Bruevich O.M.** Vliyaniye selskohozyajstvennogo ispolzovaniya na sostav i svoystva vodorastvorimogo organicheskogo veshchestva dernovo-podzolistoy pochvy / Izv. TSHA. – 2008. – № 3. – S. 24-32.
7. **Popov A.I.** Gumusovye veshchestva: svoystva, stroyeniye, obrazovaniye / Pod red. Ye.I. Yermakova. – SPb.: Izd-vo SPb. un-ta, 2004. – 248 s.
8. Izucheniye vliyaniya dlitel'nogo primeneniya udobreniy na organicheskoye veshchestvo dernovo-podzolistoy pochvy metodom IK-spektroskopii / Starykh S.E., Kupriyanov A.N., Belopukhov S.L. i dr. / Agrokhimicheskii vestnik. – 2019. – № 2. – S. 17-22.
9. **Uskova N.V., Chernikov V.A., Belopukhov S.L.** Agroekologicheskaya otsenka vliyaniya dlitel'nogo primeneniya udobreniy na gumusovoye sostoyaniye dernovo-podzolistoy pochvy // Izvestiya TSHA. – 2018. – № 2. – S. 18-33.
10. **Chernikov V.A., Konchits V.A.** Kinicheskkiye parametry piroliza guminovykh kislot, vydelennykh razlichnymi metodami // Izvestiya TSHA. – 1978. – № 3. – S. 131-141.

The material was received at the editorial office  
26.06.2020

#### Information about the authors

**Starykh Svetlana Eduardovna**, candidate of biological sciences, associate professor, professor of the department of chemistry, RSAU-MAA named after C.A. Timiryazev; 127550, Moscow, Timiryazevskaya St., 49; e-mail: staryh\_s@mail.ru

**Belopukhov Sergey Leonidovich**, doctor of agricultural sciences, candidate of chemical sciences, professor of the department of chemistry, RSAU-MAA named after C.A. Timiryazev; 127550, Moscow, Timiryazevskaya St., 49; e-mail: belopuhov@mail.ru

**Kupriyanov Alexey Nikolaevich**, 1st year MA course student of the faculty of soil science, agrochemistry and ecology RSAU-MAA named after C.A. Timiryazev; 127550, Moscow, Timiryazevskaya St., 49; e-mail: kupriyanov.aleksey98@mail.ru

**Grigorjeva Marina Victorovna**, candidate of pedagogical sciences, associate professor of the department of chemistry, RSAU-MAA named after C.A. Timiryazev; 127550, Moscow, Timiryazevskaya St., 49; e-mail: marina\_gry@inbox.ru

УДК 502/504: 631.4

DOI 10.26897/1997-6011-2020-3-45-54

**Н.С. СЕВРЮГИНА<sup>1</sup>, А.С. АПАТЕНКО<sup>1</sup>, Е.В. ВОЙТОВИЧ<sup>2,3</sup>, Е.В. ВОЙТОВИЧ<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева», г. Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Российская Федерация

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук» (НИИСФ РААСН), г. Москва, Российская Федерация

<sup>4</sup> ООО «УК» Благострой-С», г. Белгород, Российская Федерация

## **ТЕХНОЛОГИИ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ЗЕМЕЛЬ КАК СИСТЕМЫ ГАРМОНИЗАЦИИ ФАКТОРОВ «ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ – СОЦИАЛЬНАЯ АДАПТИВНОСТЬ – ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ»**

*Рассмотрены составляющие и целевые факторы процесса рекультивации земель. Выявлен многокритериальный характер потребности охраны земель. Установлено несоответствие потребительской ценности рекультивации земель и показателя нагруженности на экосистему. Цель: разработка механизма вовлечения рекультивируемых земель региона в рекреационные зоны шаговой доступности с акцентом на долгосрочное сохранение природной идентичности. Направление исследований представлено моделью на примере Корочанского района. Агро-производственный кластер района включает: 21 сельскохозяйственное предприятие, 11 предприятий переработки, более 100 фермерских хозяйств и 207 семейных фирм. Работы по формированию программ рекультивации заброшенных территорий области, оценки ресурсных параметров и конкурентоспособности проводятся в течение последнего десятилетия по настоящее время. Предложено основой концепции рекреационного развития региона принять технологии «экологическая устойчивость – социальная адаптивность – экономическая целесообразность» (ЭУ-СА-ЭЦ-технологии) и при составлении дорожных карт считать эти параметры целевыми. Оценка земельного фонда территорий региона по показателю индустриальной вовлеченности решалась как трехкомпонентная задача. Рекреационное развитие выделено как элемент формирования многоуровневых региональных кластеров. Представлены результаты перспективного зонального развития территорий по ЭУ-СА-ЭЦ-технологии на примере рекреационного комплекса Корочанского района. Модель направлена на создание аттрактивных региональных и местных туристических сетей, объектов отдыха, объединяющих различные модели туристических хозяйств, и бизнес-организаций. Экономическая оценка показывает гармонию между доходностью проекта в среднесрочной перспективе и долгосрочной минимизации нагрузки на окружающую среду.*

*Рекультивация, регион, развитие, рекреации, эконангруженность, технологии, модель, эффективность*

**Введение.** Вопрос охраны земель в период интенсивно-нарастающей урбанизации территорий принимает многокомпонентный характер. Все сложнее