

На правах рукописи

РУКАНГАНТАМБАРА ХАМУДУ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛАБИЛЬНЫХ ГУМУСОВЫХ
ВЕЩЕСТВ ЦЕЛИННЫХ ПОЧВ

Специальность 03.00.27 - почвоведение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре почвоведения Российского государственного аграрного университета - МСХА имени К.А.Тимирязева

Научный руководитель: кандидат сельскохозяйственных наук,
доцент Мамонтов В.Г.

Официальные оппоненты: доктор биологических наук, профессор И.М. Яшин
кандидат химических наук А.В. Кузнецов

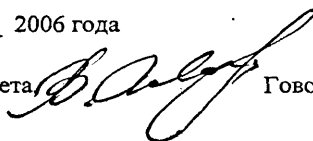
Ведущая организация: Российский университет Дружбы народов

Защита состоится "11" ~~сентября~~ октября 2006 г. в 14³⁰ на заседании диссертационного совета Д 220.043.02 при РГАУ- МСХА имени К.А.Тимирязева. Адрес : 127550, Москва, ул. Тимирязевская, 49, Ученый совет РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева.

Автореферат разослан "13" ~~ноября~~ ноября 2006 года

Ученый секретарь диссертационного совета



Говорина В.В.

Актуальность темы. Органическому веществу почвы всегда отводилось центральное место в решении проблемы повышения продуктивности агроценозов. И это не случайно, поскольку широкий, спектр режимов и свойств почвы прямо или косвенно определяется его состоянием.

Качественная сторона этой проблемы в общих чертах хорошо известна.

что же касается количественных оценок, то здесь картина менее ясная. Необходимо признать, что широко используемая система показателей гумусового состояния почв, хотя и дает возможность всесторонне охарактеризовать особенности их органической части в генетическом аспекте, однако не позволяет идентифицировать агрономическую ценность ее различных компонентов. Поэтому, как считает ряд исследователей, наиболее целесообразным подходом к решению этой проблемы будет разделение всех органических соединений почвы на две большие группы: группу консервативных, устойчивых веществ и группу лабильных соединений.

К настоящему времени накоплен довольно большой фактический материал, разносторонне характеризующий консервативную часть органического вещества почвы. Этого нельзя сказать о лабильном органическом веществе, проблема которого не получила должного освещения.

Цель работы. Цель исследований – дать сравнительную характеристику состава и свойств лабильных гумусовых веществ почв, находящихся под влиянием естественного почвообразовательного процесса.

Задачи исследований.

- дать оценку содержания лабильных гумусовых веществ и количества, связанных с ними металлов в почвах различных типов с использованием различных экстрагентов.

- выделить препараты лабильных гумусовых веществ из разных типов почв.

- комплексом физико-химических методов изучить состав и свойства лабильных гумусовых веществ различных типов почв.

Научная новизна. Впервые дана обобщающая характеристика лабильным гумусовым веществам целинных почв.

Практическая значимость. Полученные данные могут быть использованы в прогностических целях при регулировании режима лабильного органического вещества

Публикации по теме диссертации опубликована 1 работа.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 159 страницах текста компьютерного набора состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы, включающего 259 источников, содержит 16 таблиц, 8 рисунков и приложения.

Объекты и методы исследований

Объектами исследования служили целинные почвы и почвы длительное время находящихся залежи (табл. 1).

Таблица 1.

Свойства исследуемых почв							
Почва	Глубина образца, см	рН*	Общий гумус, %	Обменные катионы		Na ⁺ , в % от емкости обмена	Содержа- ние частиц размером <0,01мм, в %
				Ca ²⁺ +Mg ²⁺	H ⁺		
				в мг-экв. на 100г почвы.			
Дерново- слабоподзо-листая Московская обл.	2-17	4,95	2,50	12,1	6,3	-	25,6
	25-35	4,70	0,42	16,7	4,8	-	23,8
	51-61	4,71	0,16	19,3	3,5	-	32,7
	75-85	4,80	0,06	22,5	1,7	-	36,5
Чернозем оподзоленный Рязанская обл.	2-36	5,29	6,10	44,7	5,6	-	51,4
	41-51	4,50	2,73	42,1	4,8	-	56,7
	67-77	4,15	1,45	40,6	3,1	-	59,3
	90-100	4,17	1,29	41,0	1,9	-	62,8
Чернозем обыкновенный Воронежская обл.	5-25	6,2	9,24	46,5	4,7	-	43,6
	35-45	6,7	6,33	43,8	3,4	-	43,8
	55-65	7,2	4,36	40,6	1,2	-	44,1
	75-85	7,3	2,21	39,8	0,2	-	44,5
Темно-каштановая слабосолонцеватая Аскания- Нова	0-22	7,2	4,08	28,7	-	5,2	56,2
	26-36	7,3	2,31	32,5	-	4,9	58,7
	39-49	7,5	1,62	34,1	-	4,1	60,9
	67-77	7,6	0,78	34,9	-	4,9	58,7
Солонец мелкий степной Волгоградская обл.	0-8	8,10	1,47	20,9	-	25,5	39,6
	8-16	8,40	1,27	22,5	-	32,0	46,7
	16-25	8,45	0,76	19,7	-	33,7	48,2
	35-45	8,55	0,42	18,7	-	42,8	44,5
Солончак авто- морфный Астраханская обл.	0-10	8,0	0,61	14,5	-	8,6	26,7
	40-50	8,0	0,31	13,2	-	10,2	24,3
	60-70	8,4	0,09	12,0	-	12,8	22,6
	90-100	8,6	0,03	12,1	-	12,9	22,8

*для темно-каштановой почвы, солонца и солончака рН_{NH₄O} для остальных почв - рН_{KCl}.

Для получения препаратов лабильные гумусовые вещества выделяли из смешанного образца для каждого типа почвы, который составлялся из индивидуальных образцов, взятых из горизонтов А исследуемых почв.

Экстрагирование лабильных гумусовых веществ из смешанных образцов проводили 0,1 н раствором NaOH без декальцирования почвы, при соотношении почва : раствор равном 1:10 и суточном настаивании. Через сутки вытяжку центрифугировали при 6000 оборотах в минуту в течение 30 минут. Для более полного освобождения от минеральных примесей вытяжку пропускали через свечу Шамберлена, а в последующем, через катионит КУ-23-А в H^+ -форме. После этого вытяжку выпаривали при $t=40^{\circ}C$. В полученных препаратах определяли:

1. Зольность – весовым методом.
2. Элементный состав на CHN – анализаторе.
3. Графико-статистический анализ элементного состава проведен по Ван-Кревелену (1951).
4. Термический анализ проведен на дериватографе Q 1500 D.
5. Соотношение периферических и ядерных частей (коэффициент Z) в молекулах лабильных гумусовых веществ находили по В.А. Черникову и В.А. Кончицу (1973).
6. Величину энергии активации и кинетические параметры находили с использованием дифференциально-термогравиметрической кривой по рекомендациям В.А. Черникова, В.А. Кончица (1973,1978) и И.С. Степанова, Г.Н. Щуриной (1977).
7. Спектры поглощения в инфракрасной области снимали на спектрофотометре UR-20 методом таблетирования с KBr, в ультрафиолетовой и видимой областях на КФК-3
8. Молекулярные массы – методом гель-хроматографии (Д.С. Орлов, Л.А. Гришина, 1981).
9. Степень окисленности лабильных гумусовых веществ, теплоту сгорания, коэффициенты цветности Q_{466} и А рассчитывали по имеющимся рекомендациям (В.А. Черников, В.А. Кончиц, 1972; Д.С.Орлов, Л.А. Гришина, 1981).

Общее содержание лабильных гумусовых веществ определяли в индивидуальных образцах путем экстрагирования их 0,1 н раствором NaOH. Для сравнения был использован 0,1 М нейтральный ($pH=7,0$) раствор пиродифосфата натрия. О содержании лабильных гумусовых веществ судили по количеству углерода, найденного по методу И.В.Тюрина в модификации В.Н. Симакова. Наряду

ду с определением углерода, на атомно-абсорбционном спектрофотометре находили количество железа, марганца, меди и цинка, связанных с лабильными гумусовыми веществами. Для этого 10 мл вытяжки (щелочной и пирофосфатной) обрабатывали катионитом КУ-23-А в H^+ -форме, для удаления минеральных форм металлов.

Для характеристики объектов исследования в индивидуальных образцах во всех почвах определяли общий гумус по методу И.В.Тюрина в модификации В.Н. Симакова. В дерново-подзолистой почве, черноземе оподзоленном и черноземе обыкновенном в индивидуальных образцах определяли гидролитическую кислотность по Каппену, сумму обменных оснований (Ca^{2+} , Mg^{2+}) вытеснением из ППК 1 н раствором ацетата аммония по методу Шолленбергера, рН, с использованием 1 н раствора KCl и соотношении почва : раствор равном 1:2,5.

В темно-каштановой почве, солонце степном мелком и солончаке автоморфном в индивидуальных образцах определяли сумму обменных оснований по методу Пфедффера в модификации В.А. Молодцова и Т.Н. Игнатовой (1975), рН водный при соотношении почва : раствор равном 1 : 2,5. Кроме этого в смешанных образцах определяли общее содержание водорастворимых солей (сухой остаток) переходящих в водную вытяжку при соотношении почва : раствор равном 1: 5.

Для всех почв в смешанных образцах проводили механический анализ по Качинскому с определением содержания частиц <0,01 мм, т.е фракции «физической глины».

Аналитическая повторность всех определений 3-х кратная. В работе использовались прописи анализов, изложенные в соответствующих руководствах (Е.В. Аринушкина, 1970; И.С.Кауричев, 1986; Л.А.Воробьева, 1998).

Математическую обработку данных проводили по Б.А. Доспехову (1985).

Содержание углерода и некоторых металлов в лабильных гумусовых веществах различных типов почв.

Содержание лабильных гумусовых веществ, переходящих в щелочную вытяжку у большинства почв существенно различается по абсолютным показателям, но довольно близко по относительным величинам.

Так, если количество углерода лабильных гумусовых веществ у чернозема обыкновенного равно 1,34 % от массы почвы, у темно-каштановой и чернозема оподзоленного - 0,616 % и 0,743 % соответственно, то у солонца степного мелкого всего лишь - 0,248 %, т.е. в 2,5 - 5,4 раза меньше. В тоже время вклад углерода лабильных гумусовых веществ в общий углерод почвы составляет 21 - 25 %, т.е. практически одинаков.

Содержание углерода лабильных гумусовых веществ в щелочной вытяжке из дерново-подзолистой почвы и солончака автоморфного иное. У дерново-

подзолистой почвы его абсолютное количество равно 1,044 %, что меньше по сравнению с обыкновенным черноземом, однако вклад в общий углерод почвы равен 47 % и заметно выше по сравнению с другими почвами.

Таблица 2 .

Содержание лабильных гумусовых веществ в некоторых типах почв.

Почва	Общий углерод почвы, %	Щелочная вытяжка		Пирофосфатная вытяжка	
		С, в % от массы почвы	в % от углерода почвы	С, в % от массы почвы	в % от углерода почвы
Дерново-слабоподзолистая	2,24	1,044 ± 0,01	47	0,188 ± 0,04	18
Чернозем оподзоленный	3,54	0,743 ± 0,04	21	0,673 ± 0,03	19
Чернозем обыкновенный	5,36	1,340 ± 0,04	25	1,126 ± 0,04	21
Темно-каштановая слабосолонцеватая	2,52	0,616 ± 0,03	24	0,414 ± 0,02	16
Солонец степной мелкий	1,02	0,248 ± 0,01	24	0,211 ± 0,02	26
Солонец автоморфный	0,61	0,099 ± 0,01	16	0,254 ± 0,03	42

У солончака абсолютное содержание углерода лабильных гумусовых веществ равно 0,099 %, а вклад в общий углерод почвы составил всего лишь 16 %.

Абсолютное количество лабильных гумусовых веществ, извлекаемых нейтральным раствором пирофосфата натрия из дерново-подзолистой почвы равно 0,188 %, или 18% от общего углерода почвы, что существенно меньше по сравнению с количеством ЛГВ, экстрагируемых щелочной вытяжкой. Количество углерода лабильных гумусовых веществ, извлекаемых нейтральным раствором пирофосфата натрия из темно-каштановой слабосолонцеватой почвы равно 0,414 %, что составляет 16 % от общего углерода почвы и на 8 % меньше по сравнению с количеством ЛГВ, переходящих в щелочную вытяжку.

В случае таких почв как оподзоленный и обыкновенный черноземы, а также солонец степной мелкий, количество углерода лабильных гумусовых веществ извлекаемых нейтральным раствором пирофосфата натрия и щелочной вытяжкой практически одинаково и варьирует в пределах 19-21 % от общего углерода почвы.

Количество углерода ЛГВ в пирофосфатной вытяжке из солончака автоморфного оказалось равным 0,254 % от массы почвы, что составило 42 % от

общего углерода почвы и существенно выше, по сравнению с ЛГВ, экстрагируемых 0,1 н. NaOH.

Таким образом, согласно полученным данным 0,1 н. раствор NaOH и нейтральный раствор пиродифосфата натрия с pH = 7,0 могут извлекать из почвы, как одинаковое количество лабильных гумусовых веществ, так и заметно различаться по своей экстрагирующей способности. Данное обстоятельство может быть обусловлено свойствами самой почвы, например наличием в твердой фазе компонентов, вступающих во взаимодействие с экстрагентом и тем самым ослабляющих его растворяющую способность. Определенную роль могут играть и свойства самих лабильных гумусовых веществ разных типов почв, в различной степени растворяющихся в различных экстрагентах.

Наряду с общим содержанием лабильных гумусовых веществ важное значение имеет и содержание в них биофильных элементов, которые после минерализации ЛГВ используются живыми организмами. Следует отметить, что если в отношении содержания в лабильных гумусовых веществах таких важнейших элементов в питании растений как азот и фосфор в литературе имеются немногочисленные сведения, то содержание в ЛГВ других биофильных элементов практически не изучено. В связи с этим мы определили содержание в лабильных гумусовых веществах таких элементов как марганец, железо, цинк и медь (табл. 3)

Таблица 3

Содержание некоторых металлов в лабильных гумусовых веществах различных типов почв, мг на 100 г почвы

Почва	Щелочная вытяжка				Пиродифосфатная вытяжка			
	Mn	Fe	Zn	Cu	Mn	Fe	Zn	Cu
Дерново-слабоподзолистая	0,70	26,0	0,51	0,18	0,88	71,8	1,2	0,16
Чернозем оподзоленный	0,43	19,3	0,50	0,18	0,40	25,0	0,87	0,23
Чернозем обыкновенный	0,28	2,22	0,33	0,12	0,49	27,8	1,75	0,22
Темно-каштановая слабоболонцеватая	0,38	5,0	0,45	0,21	0,40	22,4	1,00	0,24
Солонец степной мелкий	0,31	1,92	0,32	0,13	0,37	8,4	0,71	0,17
Солонец автоморфный	0,30	0,92	0,26	0,10	0,31	5,3	0,60	0,16

Как видно из данных таблицы 3 содержание элементов в лабильных гумусовых веществах исследуемых почв заметно варьирует. Если рассматривать лабильные гумусовые вещества, извлекаемые щелочной вытяжкой, то больше всего в них содержится железа, причем самые высокие его количества обнаруживаются у лабильных гумусовых веществ почв, сформированных при участии подзолистого процесса. Так содержание железа в ЛГВ дерново-подзолистой почвы равно 26,0 мг на 100 г почвы, а у оподзоленного чернозема несколько меньше – 19,3 мг на 100 г почвы. Известно, что подзолистый процесс сопровождается разрушением первичных и вторичных минералов, высвобождающиеся при этом ионы железа образуют прочные внутрикомплексные соединения с органическим веществом почвы. (В.В. Пономарева, 1964; И.С. Кауричев, 1967)

В других почвах содержание железа в составе лабильных гумусовых веществ резко снижается, особенно это касается ЛГВ солончака, где содержание железа равно 0,92 мг на 100 г почвы. Также его мало в солонце (1,92 мг) и обыкновенном черноземе (2,22 мг), несколько выше - 5,0 мг на 100 г почвы содержится в лабильном органическом веществе темно-каштановой почвы.

На втором месте по содержанию в лабильных гумусовых веществах дерново-подзолистой почвы находится марганец, количество которого равняется 0,70 мг на 100 г почвы. В лабильных гумусовых веществах других почв его заметно меньше, так в ЛГВ таких почв как чернозем обыкновенный, солончак автоморфный и солонец мелкий содержание Mn практически одинаково, находясь в пределах 0,28 - 0,31 мг на 100 г почвы. Немногим больше марганца содержится в лабильных гумусовых веществах темно-каштановой почвы и оподзоленного чернозема - 0,38 и 0,43 мг на 100 г почвы соответственно. Содержание цинка практически одинаково в темно-каштановой почве, оподзоленном черноземе и дерново-подзолистой почве и находится в пределах 0,45 - 0,51 мг на 100 г почвы. Другую группу составили солончак автоморфный, солонец мелкий и чернозем обыкновенный в лабильном органическом веществе которых содержание цинка находится в пределах 0,26 – 0,33 мг на 100 г почвы. Аналогичным образом почвы группируются и по содержанию в лабильных гумусовых веществах меди. В целом можно отметить, что развитие подзолистого процесса и в слабой степени солонцового (темно-каштановая слабосолонцеватая почва) способствует обогащению лабильных гумусовых веществ железом, марганцем, цинком и медью. В тоже время интенсивное развитие солонцового процесса (солонец мелкий) ведет к обеднению ЛГВ гумусового горизонта этими элементами. Это может быть связано с увеличением подвижности органо-минеральных соединений при активном протекании солонцового процесса и миграции их из горизонта А в солонцовый и подсолонцовый горизонты (Н.П. Панов, 1974). При этом

самое низкое содержание железа, марганца, цинка и меди отмечается в лабильных гумусовых веществах солончака, самое высокое - в ЛГВ дерново-подзолистой почвы.

Лабильные гумусовые вещества, извлекаемые нейтральным раствором пирогосфата натрия в большей мере обогащены металлами, особенно железом и цинком, по сравнению с лабильными гумусовыми веществами, экстрагированными из разных типов почв 0,1 н раствором NaOH, что обусловлено растворением неорганических аморфных соединений железа, алюминия и других металлов. В результате этого лабильные гумусовые вещества пирогосфатной вытяжки оказываются в большей степени обогащенными металлами, возможно и за счет вторичного комплексообразования.

Элементный состав и графико-статистический анализ лабильных гумусовых веществ

Согласно данным элементного анализа лабильные гумусовые вещества исследуемых почв можно разделить на три группы.

Таблица 4

Элементный состав лабильных гумусовых веществ некоторых типов почв,
атомные проценты

Почва	C	H	N	O	H:C	O:C	C:N	w
Дерново-слабоподзолистая	34,92	44,01	3,52	17,55	1,26	0,50	9,9	-0,26
Чернозем оподзоленный	40,56	34,53	3,78	21,13	0,85	0,52	10,7	+0,19
Чернозем обыкновенный	41,09	32,91	4,04	21,96	0,80	0,53	10,2	+0,27
Темно-каштановая слабосолонцеватая	36,63	41,30	3,59	18,48	1,13	0,51	10,2	-0,12
Солонец мелкий степной	34,41	44,77	3,32	17,50	1,30	0,51	10,4	-0,28
Солончак автоморфный	32,25	48,55	2,61	16,59	1,51	0,51	12,4	-0,48

Первую группу образуют лабильные гумусовые вещества чернозёмов, для которых характерно самое высокое содержание углерода -40,56-41,09 ат. % и наиболее низкое количество водорода-32,91-34,53 ат. % Величина отношения H:C у ЛГВ обыкновенного чернозёма равна 0,80, у ЛГВ оподзоленного черно-

зёма -0,85 что свидетельствует о некотором преобладании в их составе ароматических структур над алифатическими компонентами. Лабильные гумусовые вещества чернозёмов содержит практически одинаковое количество кислорода -21,13-21,96 ат. % и являются окисленными соединениями; у ЛГВ оподзоленного чернозёма $w = +0,19$, у ЛГВ обыкновенного чернозёма $w = +0,27$.

Содержание азота в ЛГВ оподзоленного чернозёма равно 3,78 ат. %, у ЛГВ обыкновенного чернозёма несколько выше -4,04 ат. %, однако величина отношения $C:N$ у них оказалась очень близкой -10,2 соответственно.

Вторую группу составили лабильные гумусовые вещества дерново-слабоподзолистой почвы и солонча мелкого степного. По сравнению с ЛГВ черноземов они менее обогащены азотом и особенно кислородом, на 3,58 - 4,46 ат %, и углеродом, на 5,64 -6,68 ат. %, но содержит на 9,48 -11,86 ат % больше водорода. Лабильные гумусовые вещества этих почв отличаются от ЛГВ черноземов более высокими значениями отношения $H:C$ которое равно 1, 26 у ЛГВ дерново-слабоподзолистой почвы и 1,30 у ЛГВ солонча. Следовательно в формировании лабильных гумусовых веществ дерново-слабоподзолистой почвы и солонча мелкого степного доминирующую роль играют алифатические структуры, а сами они относятся к восстановленным соединениям со значениями $w = -0,26$ и $-0,28$.

Лабильные гумусовые вещества темно-каштановой слабосолонцеватой почвы по всей совокупности показателей элементного состава ближе к ЛГВ дерново-слабоподзолистой почвы и солонча мелкого степного чем к ЛГВ черноземов, хотя и отличаются от первых меньшей степенью алифатичности и большей окисленностью молекул.

Лабильные гумусовые вещества автоморфного солончака характеризуются самым низким содержанием азота -2,61 ат. %, кислорода-16,59 ат. % и углерода -32,25 ат. %, но содержат больше всего водорода -48,55 ат. %. У них отмечается самая высокая величина отношения $H:C = 1,51$ и восстановленность молекул, $w = -0,48$. В целом, ЛГВ солончака бедны азотом и в наибольшей степени обогащены восстановленными алифатическими структурами.

Элементный состав лабильных гумусовых веществ несколько отличается от элементного состава основных компонентов гумуса (табл. 5).

По этому показателю лабильные гумусовые вещества близки к новообразованными гуминовым кислотам, но характеризуются при этом своими специфическими особенностями, что позволяет считать их самостоятельным компонентом гумусовой части органического вещества почв.

Таблица 5

Сравнительная характеристика элементного состава различных гумусовых веществ, атомные проценты

Объект	C	H	N	O	w	Авторы
Гуминовые кислоты	36-44	32-44	2,0-3,0	17-22	+0,17 - +0,45	М.М.Кононова (1963), Д.С.Орлов (1985), Л.А. Александрова (1980), А.В.Назарова (1990)
Фульвокислоты	29-37	33-42	1,4-2,2	24-35	+0,32 - +0,67	Д.С.Орлов (1985)
Новообразованные гуминовые кислоты, полученные при компостировании различных растительных остатков	28-37	41-47	0,7-4,0	16-24	-0,01 - -0,46	М.М.Кононова (1963)*, Л.А. Александрова (1980), Д.С. Орлов (1985), М.И. Дерга- ева (1986), Ф.Я. Багаут- динов, Ф.Х. Хазиев (1992)
Лабильные гумусовые вещества	32-41	33-49	2,6-4,0	17-22	+0,27 - -0,48	Наши данные

* Произведен пересчет массовых процентов в атомные проценты.

Лабильные гумусовые вещества разных типов почв характеризуются близким энергетическим потенциалом, в пределах 4369-4647 кал/г, более высоким чем у фульвокислот, гумина и части лабильных гумусовых кислот. Это свидетельствует о том, что лабильным гумусовым веществам принадлежит важная роль в динамических почвенных процессах, связанных с расходами энергии.

Оценка лабильных гумусовых веществ с помощью диаграммы атомных отношений показала, что при формировании лабильных гумусовых веществ солонча мелкого степного, дерново-подзолистого и темно-каштановой слабосолонцеватой почв по сравнению с ЛГВ солончака автоморфного преимущественно развивается дегидрогенизация, при сопоставлении ЛГВ этих почв с ЛГВ черноземов - дегидрогенизация, деметилирование и окисление.

Оптические свойства лабильных гумусовых веществ некоторых типов почв.

Спектры поглощения лабильных гумусовых веществ в УФ - и видимой областях имеют вид пологих кривых, без максимумов поглощения, что характерно для многих гумусовых кислот. Самые высокие значения оптической плотности имеют ЛГВ чернозёмов, самые низкие ЛГВ дерново-подзолистого почвы и солончака, ЛГВ тёмно-каштановой почвы и солончака занимают проме-

жуточное положение. Аналогичным образом изменяются Е-величины лабильных гумусовых веществ (табл.6).

Таблица 6

Значения Е-величин и коэффициентов цветности лабильных гумусовых веществ некоторых типов почв.

Почва	А		$Q_{4/6}$	$E_{465nm, 1cm}^{0,001\%}$
	$\frac{\lambda_1 = 400}{\lambda_1 = 500}$	$\frac{\lambda_1 = 500}{\lambda_2 = 600}$		
Дерново-слабоподзолистая	4,75	4,70	6,65	0,0099
Чернозем оподзоленный	3,75	3,77	4,75	0,0215
Чернозем обыкновенный	4,30	4,25	5,65	0,0198
Темно-каштановая слабосолонцеватая	3,85	3,85	4,89	0,0161
Солонец мелкий степной	5,12	5,08	9,06	0,0112
Солончак автоморфный	5,90	5,85	7,77	0,0057

В большинстве случаев изменения величин коэффициента А аналогичны изменениям Е-величин и согласуются с характером спектрофотометрических кривых, но могут наблюдаться и несовпадения, как в случае ЛГВ темно-каштановой слабосолонцеватой почвы, что по-видимому обусловлено качеством хромоформных групп. Значение коэффициента цветности $Q_{4/6}$ в меньшей степени соответствуют спектрофотометрическим кривым, по сравнению с коэффициентами А и Е-величинами. Наряду с этим коэффициент $Q_{4/6}$ варьирует в более широких пределах, а его значение выше и в ряде случаев весьма существенно, чем значение коэффициента А. Судя по оптическим свойствам в большей степени обогащены ароматическими структурами ЛГВ черноземов, наиболее упрощенное строение имеют ЛГВ дерново-подзолистой почвы и солончака, ЛГВ темно-каштановой почвы и солонца занимают промежуточное положение.

На ИК- спектрах лабильных гумусовых веществ наибольшую интенсивность имеют полосы поглощения при 1020-1070, 1300-1500, 1500-1700, 2920 и 3420 – 3440 cm^{-1} . Как правило они обусловлены колебаниями CH_2, CH_3 и OH – групп, а также азотсодержащих группировок алифатических углеводородных и

углеводных структур, участвующих в формировании лабильных гумусовых веществ.

Полосы поглощения, обусловленные ароматическими компонентами и кислородсодержащими группировками плохо выражены и имеют низкую интенсивность, что свидетельствует о их небольшой роли в формировании лабильных гумусовых веществ

Термический анализ лабильных гумусовых веществ

Согласно данным дифференциального термического анализа (ДТА), лабильные гумусовые вещества черноземов отличаются от ЛГВ других типов почв высокой однородностью формирующих их компонентов, как с высокой так и низкой термоустойчивостью (рис 1). В целом ЛГВ черноземов, с точки зрения термоустойчивости, гораздо менее гетерогенно, чем ЛГВ других типов почв

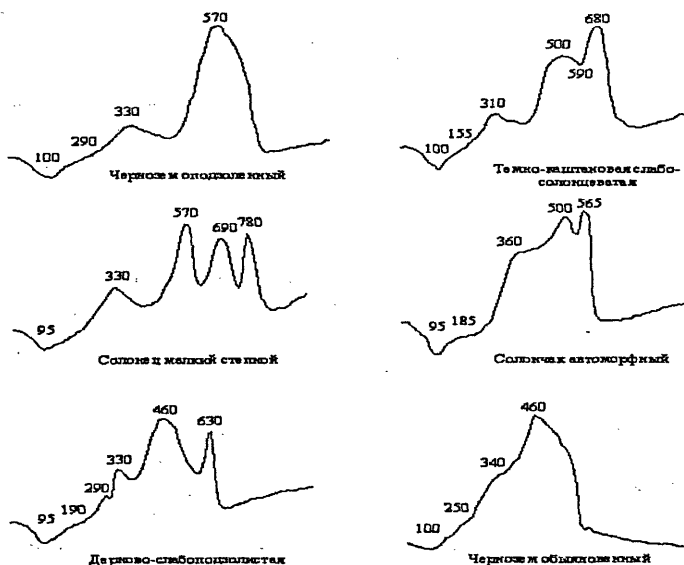


Рис. ДТА-кривые исследуемых почв.

Дифференциально-термогравиметрической анализ (ДТГ) показал, что удаление гигроскопической воды при термодеструкции лабильных гумусовых веществ происходит в интервале 90-100 °C потерей массы от 11,5 до 24,3% (табл.7)

Таблица 7

Термогравиметрическая характеристика лабильных гумусовых веществ некоторых типов почв (числитель- максимальная температура эффекта, °С, знаменатель-потеря массы в % от общей)

Почва	Термические реакции							Z
	1	2	3	4	5	6	7	
Дерново-слабоподзолистая	<u>90</u>	<u>263</u>	<u>324</u>	<u>464</u>	<u>630</u>	-	-	0,79
	18,4	22,8	13,2	35,3	10,3	-	-	
Чернозем оподзоленный	<u>100</u>	<u>290</u>	<u>570</u>	-	-	-	-	0,61
	24,3	28,6	47,1	-	-	-	-	
Чернозем обыкновенный	<u>100</u>	<u>250</u>	<u>460</u>	<u>550</u>	-	-	-	0,64
	11,5	34,6	39,8	14,1	-	-	-	
Темно-каштановая	<u>95</u>	<u>275</u>	<u>390</u>	<u>550</u>	<u>680</u>	-	-	0,74
	13,9	27,8	8,9	27,8	21,6	-	-	
Солонец мелкий степной	<u>90</u>	<u>165</u>	<u>278</u>	<u>397</u>	<u>570</u>	<u>690</u>	<u>780</u>	0,97
	14,8	5,0	25,9	11,1	18,5	13,6	11,1	
Солончак автоморфный	<u>90</u>	<u>200</u>	<u>323</u>	<u>400</u>	<u>500</u>	<u>565</u>	-	1,49
	19,5	13,0	26,0	9,1	18,2	14,2	-	

Высокая потеря массы в случае ЛГВ дерново-слабоподзолистой почвы (18,4%), солончака автоморфного (19,5%) и оподзоленного чернозема (24,3%) может быть обусловлена кроме удаления адсорбционной воды и частичной термодеструкцией наименее стойких алифатических структур, участвующих в формировании лабильных гумусовых веществ.

Термодеструкция лабильных гумусовых веществ дерново-слабоподзолистой и темно-каштановой слабосолонцеватой почв происходит в результате четырех термических реакций. Две реакции в низкотемпературной области связаны с разрушением алифатических структур (табл.7). У ЛГВ дерново-слабоподзолистой почвы они происходят при 263 и 324 °С с потерей массы 22,8 и 13,2%, у ЛГВ темно-каштановой слабосолонцеватой почвы при 275 и 390 °С с потерей массы 27,8 и 8,9% и показывают, что в составе алифатической части ЛГВ этих почв преобладают слаботермоустойчивые компоненты.

В результате двух термических реакции разрушается и ароматическая часть ЛГВ дерново-слабоподзолистой и темно-каштановой слабосолонцеватой почв. В первом случае термические реакции отмечается при 464 и 630 °С с потерей массы 35,3 и 10,3%, во втором при 550 и 680°С с потерей массы 27,8 и 21,6 %. Следовательно, ароматические структуры, формирующие ЛГВ темно-каштановой слабосолонцеватой почвы, отличаются более высокой термостой-

чивостью и вклад их в состав молекул примерно одинаков, в отличие от ЛГВ дерново-слабоподзолистой почвы, в ароматической части которых резко преобладают менее термоустойчивые компоненты.

Для количественной оценки вклада ароматических и алифатических структур в построение молекул гумусовых веществ В.А. Черников и В.А. Кончиц (1973) предложили использовать коэффициент Z , представляющий собой отношение потери массы в низкотемпературной области к потере массы в высокотемпературном интервале. У ЛГВ дерново-слабоподзолистой и тёмно-каштановой слабосолонцеватой почв коэффициент Z имеет близкие значения - 0,79 и 0,74 соответственно и свидетельствует о том, что в составе ЛГВ данных почв преобладают соединения, содержащие значительную долю термоустойчивых структур.

Более однороден состав лабильных гумусовых веществ обыкновенного чернозёма. Алифатическая часть их разрушается в результате одной термической реакции при 250 °С потерей массы 34,6 %. Ароматические структуры разрушаются в ходе двух термических реакций при 460 °С с потерей массы 39,8 % при 550 °С с потерей массы 14,1 %.

Высокой степенью гомогенности отличаются ЛГВ оподзоленного чернозёма. Алифатические компоненты разрушаются в результате одной термической реакции, достигающий максимальной скорости при 290 °С с потерей массы 28,6 %. Так же в результате одной термической реакции разрушаются и ароматические структуры, потеря массы при этом составила 47,1%.

Величина коэффициента Z равна 0,61 у ЛГВ оподзоленного чернозема и 0,64 у ЛГВ обыкновенного чернозёма. Это свидетельствует о том, что в составе лабильных гумусовых веществ чернозёмов компоненты ароматического типа отчётливо преобладают над алифатическими структурами.

На качественный состав лабильных гумусовых веществ большое влияние оказывают процессы засоления и осолонцевания, о чем свидетельствуют результаты дифференциально-термогравиметрического анализа ЛГВ автоморфного солончака и солонча мелкого степного. Алифатические компоненты ЛГВ этих почв разрушаются в результате трех термических реакций. При термодеструкции ЛГВ солонча они достигают максимальной скорости при 165, 278 и 397 °С с общей потерей массы 42,0 %. Разрушение алифатических структур ЛГВ солончака происходит при 200, 323 и 400 °С, а потери массы составила 48,1%. В целом, в отличие от других почв, лабильные гумусовые вещества солонча и солончака характеризуются более развитой и неоднородной алифатической частью, которую формируют три группы компонентов с различной термоустойчивостью.

Термодеструкция ароматической части лабильных гумусовых веществ солонца происходит в результате трёх термических реакций при 570 °С с потерей массы 18,5 %, 690 °С потеря массы 13,6% и 780 °С потеря массы 11,1 %. У ЛГВ солончака ароматические структуры более однородны и разрушаются в результате двух термических реакций, достигающих максимальной скорости при 500 и 565 °С с потерей массы 18,2 и 14,2% соответственно.

Величина коэффициента Z у ЛГВ солонца равна 0,97, что свидетельствует об одинаковом участии алифатических и ароматических структур в их формировании. У ЛГВ солончака коэффициент Z равен 1,49, что показывает существенное преобладание алифатических компонентов над соединениями ароматического типа.

Молекулярно-массовый состав лабильных гумусовых веществ.

Согласно результатам фракционирования лабильных гумусовых веществ на сефадексе G-75 они в большинстве случаев состоит из двух фракций.

Таблица 8.

Молекулярно-массовый состав лабильных гумусовых веществ

Почва	№ фракции	ММ фракции	Относительное содержание, %	Средневзвешенная ММ
Дерново-слабо-подзолистая	1	≥75000	84,5	63880
	2	3300	15,5	
Чернозем оподзоленный	1	≥75000	65,8	50480
	2	3300	34,2	
Чернозем обыкновенный	1	≥75000	71,3	54590
	2	3900	28,7	
Темно-каштановая слабосолонцеватая	1	≥75000	62,6	48200
	2	3300	37,4	
Солонец степной мелкий	1	62600	49,9	34850
	2	13180	23,4	
	3	1960	26,7	
Солончак автоморфный	1	62600	53,2	36070
	2	13180	7,6	
	3	6590	8,5	
	4	3920	30,7	

Такой молекулярно-массовой состав имеют лабильные гумусовые вещества дерново-слабоподзолистой и темно-каштановой слабосолонцеватой почв, а также оподзоленного и обыкновенного черноземов. Преобладающий является фракция с $MM \geq 75000$, относительное содержание которой варьирует от 63-66% у ЛГВ темно-каштановой слабосолонцеватой почвы и оподзоленного чернозема, до 71-85% у ЛГВ обыкновенного чернозема и дерново-слабоподзолистой почвы. Молекулярная масса второй фракции равна 3900 у ЛГВ обыкновенного чернозема и 3300 у ЛГВ остальных трех почв. Ее относительное содержание самое низкое у ЛГВ дерново-слабоподзолистой почвы - 15,5%, самое высокое - 37,4 % у ЛГВ темно-каштановой слабосолонцеватой почвы.

Лабильные гумусовые вещества солонча степного мелкого состоят из трех фракций с молекулярными массами 62600, 13180 и 1960, относительное содержание которых составило 49,9%, 23,4%, и 26,7% соответственно

Самой высокой дисперсностью характеризуются лабильные гумусовые вещества солончака в составе которых выделяется четыре фракции. В наибольшей степени они обогащены фракцией с MM 62600, относительно содержание которой составило 53,2%. Следующей по значимости является самая низкомолекулярная фракция с MM 3920 и относительным содержанием 30,7%. Кроме этих фракций определяющих молекулярно-массовый состав ЛГВ солончака они содержат еще две фракции: с MM 13180 и MM 6590 и относительным содержанием 7,6 % и 8,5% соответственно.

Самая низкая средневзвешенная молекулярная масса - 34850 -36070 характерна для ЛГВ солонча и солончака. У ЛГВ темно-каштановой почвы примерная средневзвешенная MM составила 48200, у ЛГВ черноземов 50480-54590. Самая высокая примерная средневзвешенная молекулярная масса 63880 характерна для ЛГВ дерново-слабоподзолистой почвы

Выводы

1. Нейтральный раствор пирофосфата натрия и щелочной 0,1 н раствор $NaOH$ могут извлекать из почвы как одинаковое количество лабильных гумусовых веществ, и так и заметно различаться, по своей экстрагирующей способности, что обусловлено свойствами разных почв и неодинаковой способностью их лабильных гумусовых веществ растворяться в различных растворителях.

2. Самое низкое содержание железа, марганца, цинка и меди содержат лабильные гумусовые вещества солончака, самое высокое – лабильные гумусовые вещества дерново-подзолистой почвы. В наибольшей степени обогащены металлами, особенно железом и цинком, лабильные гумусовые вещества экстрагируемые нейтральным раствором пирофосфата натрия.

3. В условиях, благоприятных для гумусообразования, характерных для целинных и залежных черноземов формируются лабильные гумусовые вещества в наибольшей степени обогащенные углеродом и содержащие самое низкое количество водорода. Они являются окисленными соединениями в составе которых ароматические структуры центрального ядра преобладают над алифатическими группировками периферической части

4. Ухудшение условий гумусообразования способствует формированию недоокисленных гумусовых веществ с высоким содержанием водорода и хорошо развитой периферической частью, преобладающей над ароматическими группировками. В наибольшей степени это выражено у лабильных гумусовых веществ солончака, в наименьшей - у ЛГВ темно-каштановой слабосолонцеватой почвы; промежуточное положение между ними занимают лабильные гумусовые вещества дерново-слабоподзолистой почвы и солонча мелкого степного. Лабильные гумусовые вещества характеризуются средней обогащенностью азотом, за исключением лабильных гумусовых веществ солончака, отличающихся низкой обогащенностью азотом

5. По элементному составу лабильные гумусовые вещества близки к новообразованным гуминовым кислотам, но обладают при этом своими специфическими особенностями. Лабильные гумусовые вещества характеризуются высокой теплотворной способностью, что позволяет считать их важной составляющей энергетического баланса почвы, особенно как источник энергии для динамических биохимических процессов.

6. Основной реакцией, определяющей образование лабильных гумусовых веществ при переходе от солончака автоморфного к солонцу мелкому степному, дерново-слабоподзолистой и темно-каштановой слабосолонцеватой почвам предположительно является дегидрогенизация. Формирование лабильных гумусовых веществ черноземов наряду с дегидрогенизацией вероятно обусловлено реакциями деметилирования и окисления.

7. Обнаруживается очень хорошее совпадение значений Е-величин и характеров электронных спектров поглощения, более близкое, чем коэффициента А, и тем более коэффициента цветности $Q_{4/6}$. Абсолютные значения оптической плотности и значения Е-величин лабильных гумусовых веществ убывают в следующей последовательности: ЛГВ оподзоленного чернозема > ЛГВ обыкновенного чернозема > ЛГВ темно-каштановой почвы > ЛГВ солонча > ЛГВ дерново-подзолистой почвы > ЛГВ солончака. В этом же направлении упрощается строение молекул лабильных гумусовых веществ, что проявляется в обеднении их ароматическими структурами, содержащими электрофильные группировки. Согласно данным ИК-спектроскопии, ароматические компоненты и кислородсодержащие группировки не играют определяющей роли в структуре молекул

лабильных гумусовых веществ, при этом наиболее упрощенное строение имеет ЛГВ дерново-подзолистой почвы и солончака.

8. Суммарная величина энергии активации термической деструкции лабильных гумусовых веществ сопоставима с величинами энергии активации термодеструкции гумусовых кислот. Ее значение тем выше, чем выше неоднородность компонентного состава лабильных гумусовых веществ.

9. При благоприятных условиях гумусообразования лабильные гумусовые вещества характеризуются низкой дисперсностью и величиной средневзвешенной молекулярной массы около 50000. Ухудшение условий гумусообразования в результате засоления и осолонцевания вызывает увеличение степени дисперсности лабильных гумусовых веществ и уменьшение средневзвешенной молекулярной массы. В условиях пониженной биологической активности почвы формируются лабильные гумусовые вещества с наиболее высокой молекулярной массой.

Публикации по теме диссертации

1. Рукагантамбара Хамуду, Мамонтов В.Г., Кончиц В.А. Термический анализ лабильных гумусовых веществ почв // Плодородие. 2006. №3 (30). С. 23-26.

1,25 печ. л.	Зак. 754.	Тир. 100 экз.
--------------	-----------	---------------

Центр оперативной полиграфии
ФГОУ ВПО РГАУ – МСХА имени К.А. Тимирязева
127550, Москва, ул. Тимирязевская, 44

