



ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ РАЗНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2021 Н. Л. Бажина, М. И. Дергачева 

ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 8/2, г. Новосибирск, 630090, Россия.
E-mail: bazhina@issa-siberia.ru; mid555@yandex.com; dergacheva@issa-siberia.ru

Цель исследования: выявить особенности гуминовых кислот почв разных условий формирования с помощью количественных показателей спектров флуоресценции.

Место и время проведения. Исследования проводились на территории Сибири, где в течение 2000–2021 гг. в разных регионах были выделены ключевые участки с различающимися природными условиями.

Методология. Гуминовые кислоты (ГК) рассматриваются как самостоятельный компонент системы гумусовых веществ (СГВ) почв, свойства которого зависят от экологических условий формирования. Почвенные образцы отбирались в период наиболее стабильного состояния системы гумусовых веществ сплошной колонкой каждые 5–10 см и(или) менее в пределах видимых границ генетических горизонтов. Препараты ГК выделялись 0,1 н NaOH после предварительного декальцирования почв с последующим осаждением 2 н HCl. Дополнительная очистка от зольных элементов не проводилась. Спектры флуоресценции растворов гуминовых кислот с одинаковой концентрацией вещества (0,01 % ГК) и при pH=13 снимались в диапазоне длин волн 300–650 нм на сканирующем спектрофлуориметре Agilen Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer при длине волны возбуждения равной 330 нм.

Основные результаты. Рассчитаны среднестатистические количественные показатели спектров флуоресценции гуминовых кислот почв, сформированных в разных природных условиях: положение максимума флуоресценции (λ_{max}), величина первого момента (M_1) и соотношение интегральных интенсивностей флуоресценции в областях максимального ее проявления в длинноволновой и коротковолновой частях спектра (коэффициент α). Результаты показали, что почвы, сформированные в разных природных условиях, имеют разные диапазоны величин всех количественных показателей флуоресцентных свойств гуминовых кислот. Они существенно различаются в тундровых почвах равнинных и горных условий, в пределах одной горной страны в связи с вертикальной поясностью, в пределах одной территории с кольцевой поясностью в связи со сменой зон увлажнения, и при других качественных отличиях формирующей их природной среды. Показано, что M_1 отражает особенности конфигурации гуминовых кислот, обусловленные условиями формирования почв, тогда как коэффициент α – состояние этого почвенного компонента в период отбора почвенных проб, зависящий от локальных условий их функционирования.

Заключение. Анализ количественных параметров спектров флуоресценции гуминовых кислот почв, распространенных в разных природных условиях, позволил выявить диапазоны их колебаний в связи с изменением состояния почв и условий их формирования на региональном и локальном уровнях. Такие количественные показатели, как положение максимумов флуоресценции в спектрах испускания при постоянной длине волны возбуждения и величина первого момента, дающие общее представление о конфигурации гуминовых кислот, а также показатель, характеризующий соотношение периферической алифатической и центральной ароматической частей в структуре этих веществ (коэффициент α) могут использоваться для выявления особенностей гуминовых кислот почв разных условий формирования и для оценки состояния почв и формирующей их природной среды.

Ключевые слова: гуминовые кислоты; флуоресценция; максимум флуоресценции; первый момент; природная среда

Цитирование: Бажина Н.Л., Дергачева М.И. Флуоресцентные свойства гуминовых кислот почв разных условий формирования // Почвы и окружающая среда. 2021. Том 4. № 4. e167. doi: [10.31251/pos.v4i4.167](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.167)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает интерес к решению проблем, связанных с диагностикой состояния современной и древней природной среды. Для их решения используются разные характеристики почв и их компонентов. Среди них повышенное внимание в последние десятилетия привлекает гумусовая составляющая почв, компоненты которой проявляют специфичность в связи с условиями формирования и имеют вполне удовлетворительную

сохранность во времени ряда свойств одного из ее основных компонентов – гуминовых кислот (Дергачева, 2008, 2018). Это позволяет использовать гуминовые кислоты в качестве индикатора состояния почв разного возраста и условий формирования, а также природной среды, информация о которой содержится в составе и структуре этого почвенного компонента (Дергачева, 2018).

Для диагностики поведения гуминовых кислот в природной среде активно используются спектральные методы, которые обладают быстротой исполнения, высокой точностью, а также возможностью получать информацию, используя микроколичества веществ. Среди спектральных методов с каждым годом в практику исследования свойств гуминовых кислот все больше входит флуоресцентная спектроскопия. На сегодняшний день флуориметрию гумусовых веществ широко применяют в почвенных исследованиях географической, генетической, химической, экологической и другой направленности. Публикаций по этой теме очень много. Здесь приведем только самые ранние и некоторые последующие работы разных лет как свидетельство, что интерес к использованию метода флуоресценции при изучении *гумусовых веществ* разных природных сред (почв, торфов, донных осадков, природной воды) возник более 50 лет назад и все это время ученые обращались к нему при решении разных научных и прикладных проблем (в данном контексте список работ выстроен исключительно по годам, независимо от языка, на котором они опубликованы). Среди публикаций: Seal et al. (1964); Datta et al. (1971); Levesque (1972); Ghosh, Shnitzer (1980); Seitz (1981 a, b); Balkas et al. (1983); Miano et al. (1988); Senesi et al. (1989, 1991); Shoty, Sposito (1990); Senesi (1990); Miano, Senesi (1992); Shirshova, Khomutova (1994); Лаврик и др. (2000, 2002); Соколова и др. (2000); Milori et al. (2002); Дергачева и др. (2002); Ширшова и др. (2004, 2006, 2009, 2013); Shirshova et al. (2006, 2009); Fuentes et al. (2006); Горшкова, Пацаева, 2009); Трубецкой и др. (2009, 2013); Трубецкой и Трубецкая (2017, 2019);. Man-Man Xia et al. (2020); Siqi Liu et al. (2020). В этих работах было выявлено наличие характерных пиков в спектрах флуоресценции гумусовых веществ, положение которых на шкале длин волн для гуминовых кислот и фульвокислот существенно различались, а также показана информативность флуоресцентных свойств для выявления структурных особенностей гуминовых веществ почв различного происхождения и разных способов хозяйственного использования. Была выявлена общая форма спектров возбуждения, испускания и эмиссии гумусовых веществ, обнаружена зависимость флуоресцентных свойств от их молекулярных параметров и параметров окружающей среды.

Проведенные исследования спектров флуоресценции гумусовых веществ, извлекаемых из разных природных сред, привели к выводу, что эти спектры могут использоваться для выявления особенностей состава гуминовых кислот разного происхождения.

Эти исследования также показали, что изучение флуоресцентных свойств природных объектов, в том числе гумусовых веществ, может проводиться с разных методических позиций и приемов их измерения.

Практически, этими работами проведены поисковые исследования в области флуоресценции относительно гуминовых кислот и фульвокислот. Хотя имеются очень важные и интересные выводы, полученные с использованием разных методов изучения флуоресцентных свойств гумусовых веществ для разнообразных объектов исследования, однако они получены на основе очень небольших массивов данных, которые не охватывают разнообразие почв, различающихся по свойствам и условиям их формирования. Кроме того, имеющиеся в литературе материалы этой направленности получены с использованием разных методологических и методических позиций, что не позволяет применять их для обобщений и выводов обобщающего характера, касающихся закономерностей проявления этого свойства гумусовых веществ.

Из обзора имеющихся в литературе работ следует, что наиболее простым и давно используемым является метод двухмерной флуоресцентной спектроскопии, при которой регистрируется спектр испускания гумусовых веществ при одной длине волны возбуждения или спектр возбуждения при одной волне эмиссии. Если для исследователей важна структура гумусовых веществ, определяемая через флуоресценцию, то, как отмечали О.А. Трубецкой и О.Е. Трубецкая (2017), недостаточно использовать двухмерную флуоресцентную спектроскопию.

Однако при решении некоторых прикладных задач, требующих выявления различий в системе гумусовых веществ почв разных условий формирования, функционирования и хозяйственного использования, таких измерений, как оказалось, вполне достаточно (Дергачева и др., 2002; Лаврик и др., 2000; Ширшова и др., 2004, 2017; Горшкова, Пацаева, 2009; Дергачева, 2018). Например, одним из направлений, где метод двухмерной флуоресцентной спектроскопии используется вполне успешно, является диагностика состояния почв и реконструкция

палеоприродной среды (Дергачева, 2018). При решении этой проблемы требуются характеристики ГВ легко и быстро получаемые, имеющие широкий охват современных почв разных условий формирования, с тем, чтобы этот показатель занял свое место в базе данных, которая служит рецентной основой для реконструкций палеоприродной среды, проводимой по гумусовым веществам. Кроме того, такие же легко получаемые критерии нужны для мониторинга состояния почв и природной среды при разных естественных и антропогенных на них воздействиях, и в этих случаях спектры флуоресценции, их качественные и количественные параметры также могут успешно применяться.

Учитывая информацию, имеющуюся в литературе и свидетельствующую о наличии различий флуоресцентных свойств ГВ в почвах разных природных условий, а также необходимость для решения разнообразных задач экологической направленности наличия статистически значимых массивов данных (которых на сегодняшний день явно недостаточно), нами было предпринято систематическое изучение флуоресцентных свойств ГВ почв равнинных и горных условий почвообразования территории Сибири и прилегающих к ним регионов.

В связи с этим, цель настоящего сообщения состоит в следующем: выявить особенности гуминовых кислот почв разных условий формирования (на примере территории от Урала до Камчатки) с помощью количественных показателей спектров флуоресценции, что может служить в дальнейшем базовой основой для оценки состояний почв и формирующей их природной среды, а также воссоздания ретроспективных трендов изменения последней.

ТЕРРИТОРИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На территории Сибири и некоторых прилегающих к ней районов, охватывающей пространство от западной границы Западносибирской равнины до Камчатского края и от побережья Северного Ледовитого океана до горных стран юга Сибири (включительно), в разных регионах были заложены ключевые участки, различающиеся природными условиями и распространением на них разных типов и подтипов почв. В наибольшей степени к настоящему времени изучены северные районы территории и горные районы юга Сибири.

В настоящей статье представлены среднестатистические материалы, характеризующие флуоресцентные свойства гуминовых кислот почв, сформированных в разных природных условиях. Обсуждаются различия по этим свойствам тундровых почв равнинных и горных условий формирования, почв в пределах одной горной страны в связи с вертикальной поясностью, в пределах одной территории с кольцевой поясностью в связи со сменой зон увлажнения, а также при других качественных отличиях условий формирования, в том числе разных этапов педогенного преобразования отложений многослойных объектов, на территориях со сложной историей развития.

Таким образом, объектами исследований были гуминовые кислоты современных почв и палеопочв, сформированных в разных природных условиях.

В таблице 1 представлены характеристики участков местонахождения почв, для которых изучались количественные параметры флуоресцентных свойств ГК. Сведения о природной зоне (подзоне) местонахождения ключевого участка и климатических показателях средних многолетних среднегодовых температур и осадков в настоящей работе используются только для демонстрации качественных различий в условиях формирования почв.

Для выделения гуминовых кислот образцы из почвенных разрезов отбирались сплошной колонкой каждые 5–10 см и (или) менее в пределах выделяемых границ горизонтов. Почвы, как правило, кроме особых случаев, которые будут указаны в соответствующих местах текста, отбирались в период наиболее стабильного состояния системы гумусовых веществ почв (Дергачева, 1984).

Препараты гуминовых кислот выделялись из почвы 0,1 н раствором NaOH после предварительного декальцирования. Осаждение и пересаживание гуминовых кислот проводилось при pH=2,0 с применением 2 н HCl. Жесткая очистка от минеральных компонентов 6 н HCl и HF+HCl не осуществлялась, поскольку такой способ изменяет структурные особенности гуминовых кислот (Тихова и др., 2008).

Спектры флуоресценции растворов гуминовых кислот с одинаковой концентрацией вещества (0,01 % ГК) и при pH=13 снимались в диапазоне длин волн 300–650 нм на сканирующем спектрофлуориметре Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer («Agilent» США) при длине волны возбуждения, равной 330 нм. Спектры снимались через сутки после приготовления раствора с использованием кварцевой кюветы 1 см².

Таблица 1

Основные сведения об объектах исследования

№	Ключевой участок, координаты	Природная подзона	Регион. Почвы (согласно классификации 1977 г., 2004 г. и WRB 2014, 2015)*	Среднегодовые климатические показатели*:	
				Среднегодовая температура: t, °C	Среднегодовые осадки: W, мм
1	2	3	4	5	6
1	Лабытнанги: 66°39' с.ш., 66°25' в.д.	Субарктическая лесотундра	Северо-восточная часть Западно-Сибирской равнины. Подзол криогенный глеевый Al-Fe-гумусовый. Spodic Podzol (Albic); Тундровая криогенно-глеевая торфянистая. Reductaquic Cryosol (Histic)	- 6	400
2	Сибирские увалы: 63°39' с.ш., 75°23' в.д.	Северная тайга	Западная Сибирь, Центральная часть Сибирских Увалов. Болотная торфяная верховая почва на иллювиально-железистом подзоле. Fibric Histosol Distric on Histic Podzol; глееподзолистая почва (Gleyic Albeluvisols)	- 4...- 6	500-600
3	Быковский п/о-в: 71°44' с.ш., 129°21' в.д.	Арктическая тундра	Северная Якутия. Глеезем криотурбированный тяжелосуглинистый Reductaquic Turbic Glacic Cryosol (Loamic). Маршевая торфяно-глеевая засоленная мерзлотная почва. Salic Histic Reductaquic Glacic Cryosol (Humic)	- 12,3	304
4	Алазея: 69°19' с.ш., 155°01' в.д.	Южная тундра	Северная Якутия, западная часть Колымской низменности. Криозем надмерзлотно-глееватый тяжелосуглинистый Turbic Glacic Cryosol (Loamic) Nechic, Stagnic). Глеезем криотурбированный тяжелосуглинистый. Reductaquic Turbic Glacic Cryosol (Loamic)	- 12,5	141
5	Ахмело: 68°49' с.ш., 161°01' в.д.	Южная тундра	Северная Якутия, восточная часть Колымской низменности. Подбур оподзоленный песчаный. Spodic Turbic Cryosol (Protoalbic, Arenic, Hupereutric)	- 10,3	236
6	Омолон; 68°43' с.ш., 158°54' в.д.	Северная тайга	Северная Якутия, восточная часть Колымской низменности. Торфяно- криозем потечно-гумусовый легкосуглинистый. Follic Oxyaquic Turbic Glacic Cryosol (Siltic, Thixotropic).	- 10,3	236

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
7	Малиновый яр: 68°44' с.ш., 161°24' в.д.	Северная тайга	Северная Якутия. Ржавозем перегнойный легкосуглинистый слабоскелетный. Eutric Endoleptic Cambisol (Humic, Siltic)	– 10,3	236
8	Алас Ынах: 62°41' с.ш., 124°29' в.д.	Средняя тайга Таежно-аласная провинция мерзлотных почв	Центральная Якутия. Аласно-таежный комплекс. Аласная болотная. Dystric Fibric Histosol (Limnic). Аласная луговая. Calcic Umbric Stagnosol (Humic) Аласная остепненная. Umbric Cryosol (Eutric) Мерзлотная палевая типичная. Cambic Cryosol (Eutric)	– 10...– 12	200–220
9	Алас Билястях: 62°01' с.ш., 130°39' в.д.	Средняя тайга Таежно-аласная провинция мерзлотных почв	Центральная Якутия. Аласная болотная почва. Dystric Fibric Histosol (Limnic). Аласная остепненная. Umbric Cryosol (Eutric). Мерзлотная палевая типичная. Cambic Cryosol (Eutric).	– 10...– 12	200–220
10	Якутск	Средняя тайга Таежно-аласная провинция мерзлотных почв	Центральная Якутия Мерзлотная палевая типичная почва (Haplic Cambisols Eutric)	– 10,1	210
11	Верхотурова: 59°36' с.ш., 164°40' в.д.	Южная гипоарктическая тундра	Камчатка. о. Верхотурова. Тундровая сухоторфяно-охристая почва. Tephric Follic Andosol	– 2,5	300
12	Оби-Рахмат: 41°34' с.ш., 70°08' в.д.	Система горной пояности Западного Тянь-Шаня субтропического континентального типа	Разновозрастные почвы в отложениях пещеры открытого типа Оби-Рахмат – аналоги современных почв Западного Тянь-Шаня. Сероземы. Haplic Calcisols;; Бурые горно-лесные. Eutric, Sceletic Leptic Cambisols;. Коричневые типичные Eutric Cambisols (Humic)	От 3–4 до 9–10	От 450 до 1000
13	Аркаим: 52°38' с.ш., 59°34' в.д.	Умеренно-засушливая степь	Южное степное Зауралье. Чернозем. Calcic Chernozem (Pachic)	4,3	400–415
14	Володарка: 52°69' с.ш., 83°63' в.д.	Умеренно-засушливая степь	Приобское плато, Алтайский край. Чернозем. Haplic Chernozem (Pachic)	2,5	300–450
15	Монгун-Тайга: 50°16' с.ш., 90°07' в.д.	Горная тундра	Юго-Западная Тува. Горный массив Монгун-Тайга. Горная примитивная. Литозем грубогумусовый Brunic Sceletic Lithic Leptosol	– 7,5	600–700

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
16	Арысканныг: 50°49' с.ш., 94°41' в.д.	Горная тундра	Центральная Тува. Северный склон Танну-Ола. Горная примитивная. Литозем грубогумусовый. Brunic Sceleitic Lithic Leptosol	- 7...- 6	550-600
17	Хорумнуг-Тайга: 51°21' с.ш., 93°57' в.д.	Горная тундра	Центральная Тува. Вершина хребта Хорумнуг-Тайга. Горная примитивная. Литозем грубогумусовый. Brunic Sceleitic Lithic Leptosol	- 7	480-600
18	Укок: 49°15' с.ш., 87°27' в.д.	Горная тундра	Юго-Восточный Горный Алтай. Плато Укок. Горная примитивная. Литозем грубогумусовый. Brunic Lithic Leptosol	- 7,5	600-700
19	Сут-Холь-I: 51°31' с.ш., 91°07' в.д.	Горная тундра	Западная Тува. Алашское плато. Горно-тундровая дерновая. Литозем. Lithic Leptosol (Humic)	- 6	500
20	Сут-Холь-III: 51°31' с.ш., 91°08' в.д.	Субальпийский луг	Западная часть Тувы. Алашское плато. Горно-луговая. Перегнойно-темногумусовая. Dystric Umbric Leptosol	- 5	400
21	Мугур-Аксы: 50°16' с.ш., 90°07' в.д.	Субальпийский луг	Юго-Западная Тува. Горно-луговая. Перегнойно-темногумусовая. Dystric Umbric Leptosol	- 4,5	350
22	Улуг-Хондергей-II: 50°53' с.ш., 91°42' в.д.	Субальпийский луг	Западная Тува. Северный склон Западного Танну-Ола. Горно-луговая. Перегнойно-темногумусовая. Dystric Umbric Leptosol	- 4,5...- 5	400
23	Бора-Тайга: 51°30' с.ш., 91°04' в.д.	Тундра-степь	Западная Тува., вершина хр. Бора-Тайга. Горная тундростепная. Литозем светлогумусовый. Eutric Leptosol	- 6,5	300
24	Ак-Довурак: 51°50' с.ш., 90°20' в.д.	Горная тайга	Западная часть Тувы. Южный макросклон Западного Саяна. Горная дерново-таежная насыщенная. Eutric Cambisol (Humic)	- 4,5... - 5	300-350
25	Азас: 52°28' с.ш., 94°26' в.д.	Горная тайга	Восточная Тува. Заповедник Азас. Горная дерново-таежная насыщенная. Haplic Cambisol (Humic)	- 5,5	300-500
26	Хондергей: 51°08' с.ш., 96°08' в.д.	Горная степь	Западная Тува. Отроги северного макросклона хр. Западного Танну-Ола. Горно-каштановая. Каштановая мучнисто-карбонатная. Huplic Kastanozems (Chromic, Endosalic)	- 4	350

1	2	3	4	5	6
27	Кара-Холь: 50°55' с.ш., 90°19' в.д	Горная степь	Западная Тува. К северу от оз. Кара-Холь. Горно-каштановая. Каштановая мучнисто-карбонатная. Huplic Kastanozems (Chromic, Endosalic)	- 4	350
28	Алаш: 51°02' с.ш., 89°09' в.д	Степь аридная	Западная Тува. Третья терраса реки Алаш. Каштановая типичная. Naplic Kastanozem (Chromic)	- 2,5	220
29	Хадын: 51°20' с.ш., 94°31' в.д	Степь аридная	Центральная Тува. Элювиальная часть склона от озера Хадын. Каштановая типичная. Naplic Kastanozem (Chromic)	- 2,1	250
30	Уюк: 51°12' с.ш., 94°26' в.д	Степь аридная	Центральная Тува. Северные отроги Уюкского хребта. Каштановая типичная. Naplic Kastanozem (Chromic)	- 3,2	220
31	Ончалаан: 50°28' с.ш., 95°19' в.д	Степь криоаридная	Южная Тува. Подгорный склон останца Ончалаан. Степная криоаридная типичная. Molic Leptosol Eutric	- 5	200
32	Цугер-Эллис: 50°08' с.ш., 95°29' в.д	Степь криоаридная	Южная Тува. Песчаный массив Цугер-Эллис. Криоаридная типичная. Molic Leptosol Eutric	- 5	200
33	Ямаалыг: 51°02' с.ш., 94°52' в.д	Степь криоаридная	Южная Тува. Подгорный склон останца Ямаалыг. Криоаридная типичная. Molic Leptosol Eutric	- 5	200

Примечание. *Названия почв и климатические показатели приводятся согласно данным исследователей, любезно предоставивших нам почвенные образцы для изучения флуоресценции гуминовых кислот, которым авторы очень благодарны: В.В. Валдайских, А.В. Дубынин, Е.И. Ковалева, М.В. Оконешникова, А.П. Учаев, И.Н. Феденева, Д.Г. Федоров-Давыдов.

В качестве сравнительных параметров для характеристики спектров флуоресценции использовалась длина волны максимальной флуоресценции образца (λ_{max}) ГК и величина первого момента M_1 («центр тяжести спектра» или средневзвешенное значение частоты контура флуоресценции) которая рассчитывалась по формуле (Паркер, 1972):

$$M_1 = \sum I_i \lambda_i / \sum I_i,$$

где I_i – интенсивность в контуре флуоресценции на длине волны λ_i .

Использовалось также соотношение интегральных интенсивностей (коэффициент α) при длинах волн в областях максимальной интенсивности флуоресценции в длинноволновой и коротковолновой частях спектра (Лаврик, 2003).

Статистическая обработка данных и графическое оформление результатов проводились с использованием программы Statistica 8,0.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры испускания флуоресценции гуминовых кислот изученных почв при одной длине волны возбуждения уже визуально свидетельствуют о разнообразии их абрисов (рис. 1). Они представляют собой более или менее широкую полосу в области от 350 до 750 нм, неоднозначная сложность которой свидетельствует, прежде всего, о разной степени однородности общей

совокупности макромолекул гуминовых кислот: чем более узок спектр, тем более она однородна. Интенсивность и положение максимального проявления флуоресценции, которое для гуминовых кислот располагается в диапазоне 420–520 нм, зависит от присутствия и количества имеющихся в ГК высокосопряженных ароматических систем. Согласно литературным данным (Паркер, 1972; Milori et al., 2002; Fuentes et al, 2006; Shirshova et al, 2009; Ширшова и др., 2013) по положению в спектрах максимума флуоресценции можно получить информацию о степени конденсированности, «химической зрелости» гуминовых кислот. На рисунке 1 представлены примеры различающихся визуально спектров флуоресценции гуминовых кислот почв, сформированных в разных экологических условиях. Они показывают, что абрис спектров может существенно различаться, а положение максимума флуоресценции может располагаться на разных длинах волн. Абрис спектра в одних случаях может отличаться наличием четко выделяемых по интенсивности или присутствующим в виде плеча полос с неоднозначными по интенсивности максимумами, в других случаях – сложность полос визуально не проявляется.

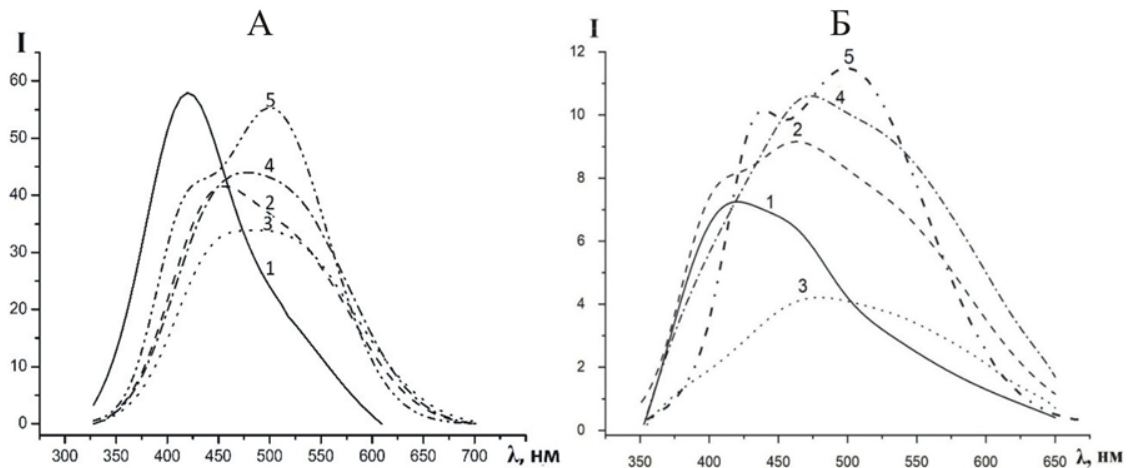


Рисунок 1. Пример визуальных различий спектров флуоресценции гуминовых кислот почв разных условий формирования. А – горной территории Тувы, почвы: 1 – горно-тундровая; 2 – горная тундро-степная; 3 – горно-таежная дерновая; 4 – горно-каштановая; 5 – каштановая криоаридная. Б – равнинных территорий Сибири, почвы: 1 – тундровая криогенно-глеявая; 2 – глееподзолистая почва; 3 – сухоторфянистая охристая тундровая; 4 – глеезем криотурбированный; 5 – чернозем обыкновенный.

Спектры флуоресценции ГК горно-тундровых почв характеризуются положением максимума в коротковолновой части спектра (синяя область), тогда как спектры ГК почв, испытывающие влияние степных условий, отличаются положением его в более длинноволновой части спектра (ближе к красной области).

Положение максимума флуоресценции на спектрах испускания при одной длине возбуждения является одним из удобных экспрессных показателей, позволяющих выявлять сходство и различия гуминовых веществ в почвах разных условий формирования. Среднестатистические значения длин волн, при которых флуоресценция имеет максимальное проявление в ГК почв ключевых участков, с учетом всех почв, распространенных на каждом из них, представлены в табл. 2.

Результаты показывают, что на разных ключевых участках гуминовые кислоты почв имеют разное на шкале длин волн положение максимальной интенсивности флуоресценции. Диапазон изменений лежит в пределах от 420 нм для участков, расположенных в условиях высокогорной тундры, до 499 нм для равнинных степных участков. Варьирование этого показателя на разных участках неоднозначно и зависит от разнообразия почв, распространенных на них. В случае, если почвы однотипны, варьирование этого показателя флуоресценции ГК имеет очень небольшое стандартное отклонение, что наблюдается для ключевых участков высокогорных условий (например, Монгун-Тайга, Укок, Сут-Холь, Улуг-Хондергей II и др.). В случае, когда на ключевом участке представлены почвы разных условий формирования, то варьирование показателей при обобщенной характеристике флуоресцентных свойств ГК увеличивается. В этом случае индивидуально рассматривались почвы, сформированные в разных условиях внутри ключевого

участка (например, на кл. уч. Аласы, где распространена совокупность почв разных условий увлажнения, кл. уч. Быковский с большим разнообразием почв, и др.). Положение максимума флуоресценции на шкале длин волн свидетельствует, прежде всего, о качественном различии гуминовых кислот, выделяемых из почв. Чем в более синюю область спектра сдвинут максимум флуоресценции, тем больше в гуминовых кислотах развита алифатическая периферия, сдвиг максимума флуоресценции в сторону области красного излучения свидетельствует о возрастании ароматической составляющей. Среди результатов, представленных в таблице 2, обращает на себя внимание ряд ключевых участков высокогорья, где, как уже отмечалось выше, сосредоточены почвы с ГК, отличающимися хорошо развитой алифатической периферией (Бажина и др., 2013), положение максимальной флуоресценции которых лежит в диапазоне 420–424 нм (к ним относятся все участки горной тундры), а также ряд ключевых участков с почвами, где ГК имеют хорошо развитую ароматическую, так называемую, ядерную часть (Дергачева, 2018), а максимум их флуоресценции лежит в области 490–499 нм (Алаш, Хадын, Уюк, Володарка).

Таблица 2

Количественные характеристики спектров флуоресценции гуминовых кислот почв разных ключевых участков

Ключевой участок	n	λ_{\max} , нм	M_1	α
Лабытнанги	16	444 ± 2,2	450 ± 2,3	0,68 ± 0,2
Сибирские увалы	19	457 ± 9,5	464 ± 12,0	0,51 ± 0,2
Быковский	25	465 ± 12,2	470 ± 11,6	0,73 ± 0,1
Алазея	31	476 ± 9,1	479 ± 7,7	0,57 ± 0,09
Ахмело	9	461 ± 5,3	467 ± 7,6	0,74 ± 0,09
Омолон	5	467 ± 10,9	472 ± 11,8	0,70 ± 0,11
Малиновый Яр	4	472 ± 8,9	475 ± 8,6	0,70 ± 0,12
Алас Ыгнах:	31	483 ± 12,2	490 ± 12,5	0,81 ± 0,1
Алас Билистях	14	476 ± 12,1	482 ± 13,0	0,77 ± 0,1
Межаласье	14	480 ± 11,8	486 ± 11,8	0,74 ± 0,1
Верхогурова	11	475 ± 1,8	479 ± 1,4	0,66 ± 0,2
Аркаим	12	471 ± 5,8	481 ± 7,3	0,87 ± 0,1
Володарка	16	499 ± 2,7	502 ± 3,0	1,00 ± 0,02
Монгун-Тайга	18	420 ± 0,4	444 ± 0,8	0,63 ± 0,2
Арысканныг	3	420 ± 0,7	440 ± 2,7	0,65 ± 0,2
Хоромнуг-Тайга	3	421 ± 1,2	443 ± 1,7	0,58 ± 0,2
Уюк	8	423 ± 1,6	443 ± 0,1	0,62 ± 0,1
Сут-Холь I	6	424 ± 0,5	458 ± 0,9	0,64 ± 0,1
Сут-Холь III	4	467 ± 1,3	472 ± 0,2	0,52 ± 0,1
Мугур-Аксы	6	466 ± 1,7	474 ± 1,4	0,76 ± 0,1
Улуг-Хондергей II	7	469 ± 1,0	474 ± 1,7	0,53 ± 0,2
Бора-Тайга	7	435 ± 1,6	468 ± 0,9	0,78 ± 0,07
Ак-Довурак	12	459 ± 3,7	478 ± 3,8	0,76 ± 0,03
Азас	7	455 ± 1,1	478 ± 0,5	0,75 ± 0,02
Хондергей	7	461 ± 2,1	481 ± 3,7	0,81 ± 0,1
Кара-Холь	9	462 ± 2,3	479 ± 1,8	0,83 ± 0,02
Алаш	5	491 ± 0,07	500 ± 0,01	1,03 ± 0,2
Хадын	4	490 ± 2,5	496 ± 1,4	0,99 ± 0,2
Уюк	3	491 ± 1,1	497 ± 2,0	1,00 ± 0,02
Ончалаан	3	478 ± 0,05	487 ± 0,97	0,82 ± 0,1
Цугер-Эллис	5	470 ± 2,1	486 ± 3,5	0,85 ± 0,2
Ямаалыг	4	471 ± 3,07	485 ± 4,5	0,86 ± 0,1

Примечание. λ_{\max} – длина волны максимальной флуоресценции образца ГК; M_1 – величина первого момента («центр тяжести спектра» или средневзвешенное значение частоты контура флуоресценции); α – коэффициент соотношения максимальных интенсивностей флуоресценции в длинноволновой части спектра к коротковолновой.

Аналогичные закономерности выявлены и для другого количественного параметра спектров флуоресценции – первого момента M_1 (см. табл. 2), который позволяет судить о степени

насыщенности ГК высокосопреженными ароматическими структурами, количественно отражающейся на величине этого показателя (Shirshova et al., 2009). Вообще, этот показатель дает, прежде всего, представление об относительной сложности строения гуминовых кислот, являясь, по сути, интегральным показателем их конфигурации. Он, как и предыдущий показатель – λ_{\max} , имеет самые низкие и наименее всего варьирующие величины для ГК почв ключевых участков высокогорной тундры, а самые высокие (достигающие величины 500 и более) – почв степных условий. В настоящей статье не проводится расшифровка составляющих группировок гуминовых кислот, поскольку для решения поставленных задач нам достаточно рассматривать конфигурацию ГК как «черного ящика».

Еще одна характеристика ГК, позволяющая выявлять особенности их флуоресцентных свойств (коэффициент α) и представляющая собой соотношение максимальных интенсивностей флуоресценции в длинноволновой части спектра к коротковолновой, является не столь специфичной, как предыдущие показатели флуоресценции; ее величина связана с функционированием ГК и показывает состояние гуминовой кислоты в момент отбора образцов. В разные моменты функционирования гуминовой кислоты ее алифатическая часть, которая определяет интенсивность флуоресценции в синей области спектра, может существенно варьировать, что может сказываться на величине этого коэффициента. То есть, величина M_1 может отражать условия, в которых формировалась ГК, коэффициент α – ее состояние в конкретный момент отбора образцов. Рисунок 2 демонстрирует, что первый момент образцов ГК из одноклеточных почв одного ключевого участка варьирует несущественно, тогда как коэффициент α при этом может изменяться значительно. Наиболее яркие примеры – ГК тундровых почв ключевых участков о. Верхотурова (рис. 2 А) и Монгун-Тайга (рис. 2 В).

Несколько более колеблющиеся величины M_1 , но все же показывающие однотипность почв, расположенных на территории ключевого участка в разных условиях мезо- и микрорельефа, приведены на рисунке 2 в позициях Б (кл. уч. Быковский) и Г (кл. уч. Аркаим).

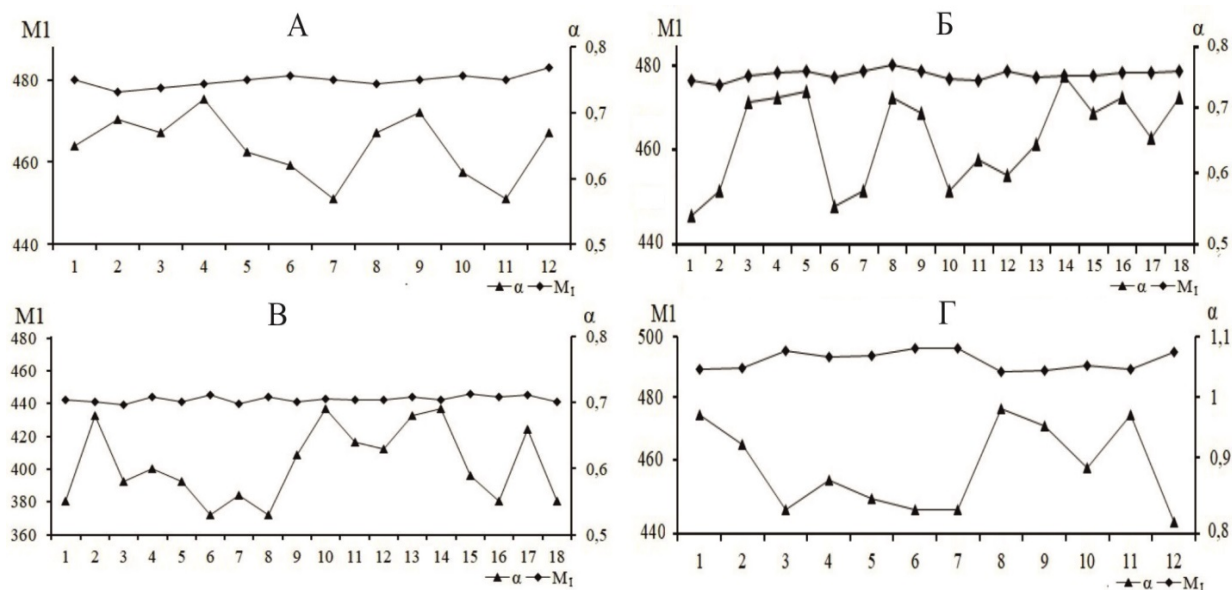


Рисунок 2. Количественные показатели флуоресценции гуминовых кислот: А – сухоторфянистой охристой почвы южной гипоарктической тундры (ключевой участок о. Верхотурова), Б – почв ключевого участка п/о Быковский; В – тундровых примитивных почв ключевого участка Монгун-Тайга; Г – почв территории местонахождения археологического памятника «Аркаим». Обозначения: 1–18 – номера образцов из разных почвенных разрезов на конкретной территории ключевого участка.

Если принять за понятие «конфигурация» пространственную модель ГК (представляя ее как «черный ящик», т.е. не зная точного пространственного расположения составных частей этих природных соединений), то можно предположить, что первый момент – M_1 может отражать условия формирования гуминовых кислот почв на уровне, определяющем типовую и/или подтиповую их особенность, тогда как изменение ее конформации (т.е. изменений в соотношениях и связях отдельных частей ГК относительно друг друга) может отражать ее поведение на уровне локальных условий и, в частности, состояния ГК в момент отбора образцов.

Материалы, приведенные в табл. 2, также показывают, что аналогичные почвы, распространенные в разных районах одного региона или в разных регионах, имеют близкие характеристики флуоресцентных свойств гуминовых кислот. Так, горно-тундровые почвы разных ключевых участков на территории Тувы (Монгун-Тайга, Арысканныг, Хоромнуг-Тайга и другие) и на территории горного Алтая (плато Укок) имеют гуминовые кислоты, в которых величина M_1 лежит в пределах 440–444, что может свидетельствовать об очень похожей конфигурации макромолекул гуминовых кислот, близком соотношении в них алифатических периферических и ароматических «ядерных» структур.

Обобщение результатов, характеризующих количественные параметры флуоресценции гуминовых кислот на территориях с разными природными условиями на уровне зон и подзон равнинной территории Сибири, а также вертикальной и кольцевой поясности, представленное в таблице 3, позволило определить диапазоны изменений и выявить их специфику в связи с формирующими их условиями. Так, сравнение почв тундровых условий формирования на горных и равнинных территориях показало, что они существенно различаются по абсолютным величинам как λ_{\max} , так и M_1 : в горных тундрах они наименьшие из всех изученных нами почв (422 нм и 444, соответственно), в тундровых условиях равнинных территорий Сибири они на 30–40 единиц выше. К последним из почв тундровых условий относительно близки, но не идентичны по среднестатистическим величинам обоих показателей, ГК сухоторфянистых охристых почв южной гипоарктической тундры, распространенной на острове Верхотурова вблизи берегов Камчатского полуострова. Количественные показатели флуоресценции гуминовых кислот в этих почвах превышают таковые равнинных условий формирования менее, чем на 10 единиц.

Таблица 3

Количественные характеристики спектров флуоресценции гуминовых кислот почв разных условий формирования

Условия	n	λ_{\max} , nm	M_1	α
Горная тундра	38	422 ± 3,0	444 ± 4,6	0,62 ± 0,1
Равнинная тундра	69	466 ± 10,8	471 ± 10,6	0,70 ± 0,1
Южная гипоарктическая тундра	11	475 ± 1,8	479 ± 1,4	0,66 ± 0,2
Лесотундра	16	444 ± 2,2	450 ± 2,3	0,68 ± 0,2
Северная тайга	19	457 ± 9,5	464 ± 12,0	0,51 ± 0,2
Субальпийский луг	17	467 ± 5,6	473 ± 8,3	0,58 ± 0,2
Горная тайга	19	459 ± 3,3	478 ± 4,2	0,76 ± 0,1
Горная степь	16	462 ± 3,4	480 ± 4,3	0,83 ± 0,1
Степь аридная	12	491 ± 2,8	499 ± 1,9	1,02 ± 0,1
Степь криоаридная	12	473 ± 4,1	485 ± 2,1	0,85 ± 0,1
Степь умеренно-засушливая	16	499 ± 2,7	502 ± 3,0	1,0 ± 0,02

Примечание. λ_{\max} – длина волны максимальной флуоресценции образца ГК; M_1 – величина первого момента («центр тяжести спектра» или средневзвешенное значение частоты контура флуоресценции); α – коэффициент соотношения максимальных интенсивностей флуоресценции в длинноволновой части спектра к коротковолновой.

Гуминовые кислоты почв Приобской лесотундры, представленной в массиве данных ключевым участком Лабытнанги, по усредненным показателям флуоресцентных свойств отличаются от почв тундровых условий более существенно, чем предыдущий объект исследования – на 20–22 единицы.

Таким образом, массивы тундровых и близких к ним по условиям формирования лесотундровых почв равнинных территорий Сибири (и одного из кл. уч. на территории Камчатки) по флуоресцентным свойствам ГК характеризуются неоднозначными среднестатистическими показателями.

Изучение гуминовых кислот почв разных вертикальных поясов одной из горных стран юга Сибири – Тувы, позволило проследить изменение характеристик флуоресценции ГК в ряду: горная тундра → горная тайга → горная степь. В этом ряду выявлен постепенный сдвиг максимума

флуоресценции в сторону красной области спектра: тундра – $422 \pm 3,0$; тайга – $459 \pm 3,3$; степь – $462 \pm 3,4$, и увеличение абсолютных величин первого момента: $444 \pm 4,6$; $478 \pm 4,2$ и $480 \pm 4,3$ (соответственно), что может свидетельствовать об относительном усложнении конфигурации гуминовых кислот в этом ряду. Это общеизвестный вывод получен ранее на основе других характеристик гуминовых кислот (Бажина и др., 2013; Дергачева, 2018), но установление факта изменения флуоресцентных свойств ГК в этом ряду открывает больше возможностей для оценки состояния почв и заключенной в их свойствах информации о природной среде их формирования.

Среди обобщенных массивов данных имеются пары объектов, различающиеся каким-то одним важным для формирования почв параметром экологических условий их местообитаний. Например, среди почв равнинной тундры – почвы бугорка и пятна, лишённого растительности, в условиях горных котловин – почвы аридных степных условий формирования и криоаридных, на территории аласов – почвы разных условий увлажнения, согласно кольцевой поясности территории вокруг озера и др. При их сравнении был использован метод оценки достоверности различий по Стьюденту, результаты которого приведены в таблице 4.

Таблица 4

Оценка достоверности различий количественных показателей флуоресцентных свойств гуминовых кислот почв разных условий формирования

Объект	n	λ_{\max} , nm	M_1	α	Величины	p^*	$p < 0,01^{**}$	$p < 0,05^{***}$
Сравнение между горной и равнинной тундрой								
Горная тундра	38	$422 \pm 2,9$	$444 \pm 4,5$	$0,62 \pm 0,1$	λ_{\max} , nm	4,6	2,63	1,98
Равнинная тундра	69	$466 \pm 10,8$	$471 \pm 10,6$	$0,70 \pm 0,1$	M_1	14,1	1,98	2,63
находится в зоне значимости					α	3,4	2,63	1,98
кл.уч. Алазая (почва бугорка и почва пятна)								
Почвы бугорка	19	$472 \pm 9,8$	$476 \pm 8,4$	$0,54 \pm 0,1$	λ_{\max} , nm	2,9	2,74	2,04
Почвы пятна	12	$482 \pm 1,8$	$484 \pm 1,4$	$0,63 \pm 0,1$	M_1	3,3	2,76	2,05
находится в зоне значимости					α	2,8	2,76	2,05
Сравнение между горной степью и степью межгорных котловин								
Горная степь	16	$462 \pm 3,4$	$480 \pm 4,3$	$0,83 \pm 0,1$	λ_{\max} , nm	7,1	2,83	2,08
Степь межгорных котловин	12	$491 \pm 2,8$	$499 \pm 1,9$	$1,02 \pm 0,1$	M_1	12,9	2,82	2,07
находится в зоне значимости					α	9,2	2,83	2,08
Сравнение между криоаридной и аридной степью межгорных котловин								
Криоаридная степь	12	$473 \pm 4,1$	$485 \pm 2,1$	$0,85 \pm 0,1$	λ_{\max} , nm	10,2	2,95	2,13
Аридная степь	12	$491 \pm 2,8$	$499 \pm 1,9$	$1,02 \pm 0,1$	M_1	12,6	2,95	2,13
находится в зоне значимости					α	6,2	2,95	2,13
Сравнение между горной степью и криоаридной степью								
Горная степь	16	$462 \pm 3,4$	$480 \pm 4,3$	$0,83 \pm 0,1$	λ_{\max} , nm	1,8	2,92	2,12
Криоаридная степь	12	$473 \pm 4,1$	$485 \pm 2,1$	$0,85 \pm 0,1$	M_1	2,5	2,9	2,11
находится в зоне незначимости					α	1,4	2,92	2,12
Сравнение между болотной и луговой почвами Аласа Ынах								
Болотная	12	$472 \pm 11,3$	$478 \pm 10,1$	$0,70 \pm 0,1$	λ_{\max} , nm	5,1	2,8	2,07
Луговая	12	$491 \pm 4,5$	$497 \pm 4,6$	$0,87 \pm 0,1$	M_1	5,9	2,8	2,07
находится в зоне значимости					α	5,7	2,8	2,07
Сравнение между болотной и остепненной почвами Аласа Ынах								
Болотная	12	$472 \pm 11,3$	$478 \pm 10,1$	$0,70 \pm 0,1$	λ_{\max} , nm	3,3	2,9	2,11
Остепненная	7	$489 \pm 7,6$	$498 \pm 7,8$	$0,88 \pm 0,1$	M_1	4,3	2,9	2,11
находится в зоне значимости					α	4,1	2,9	2,11
Сравнение между луговой и остепненной почвами Аласа Ынах								
Луговая	12	$491 \pm 4,5$	$497 \pm 4,6$	$0,87 \pm 0,1$	λ_{\max} , nm	0,6	2,9	2,11
Остепненная	7	$489 \pm 7,6$	$498 \pm 7,8$	$0,88 \pm 0,1$	M_1	0,2	2,9	2,11
находится в зоне не значимости					α	0,2	2,9	2,11

Примечание. *Коэффициент достоверности расчетный. **Коэффициент Стьюдента для ($p < 0,01$); ***Коэффициент Стьюдента для ($p < 0,05$). λ_{\max} – длина волны максимальной флуоресценции образца ГК; M_1 – величина первого момента («центр тяжести спектра» или средневзвешенное значение частоты контура флуоресценции); α – коэффициент соотношения максимальных интенсивностей флуоресценции в длинноволновой части спектра к коротковолновой.

Сравнение почв Тувы степных условий формирования на горных участках (кл. уч. Хондергей, Кара-Холь), на территориях котловин с относительно более теплыми аридными условиями (кл. уч. Уюк, Алаш, Хадын), а также почвами криоаридных условий формирования (кластерные участки Убсунурского биосферного заповедника Ончалаан, Цугер-Эллис, Ямаалыг) показали достоверные различия между собой, кроме пары сравнений «почвы горной степи → почвы криоаридной степи Убсунурской котловины», где различия оказались не значимыми.

Проведенные сравнения тундровых почв на одном из ключевых участков Колымской низменности – Ахмело – по массивам данных, характеризующим почвы бугорков и пятен, лишенных растительности, показало достоверное различие почв этих двух состояний как по длине волны максимальной интенсивности флуоресценции ГК, так и по их конфигурации, отраженной в величине M_1 (табл. 4). Результаты показывают, что почвы пятен отличаются более высокими величинами обоих показателей флуоресцентных свойств, превышающими таковые у ГК почв бугорков в среднем на 10 единиц, т.е. сдвиг длины волны максимума флуоресценции имеет направленность в сторону красной области спектра. Это означает, что почвы пятен, испытывающие более сильное влияние мерзлотных процессов, имеют более конденсированные макромолекулы ГК, что также подтверждает сделанный ранее вывод о том, что промерзание почв приводит к изменению соотношения гидролизуемой и негидролизуемой частей и соответственно увеличению ароматической части ГК, за счет очень существенного сокращения алифатической (гидролизуемой) его части (Дергачева, 1984).

Оценка достоверности различий между показателями флуоресцентных свойств гуминовых кислот почв разных поясов аласа Ыынах, расположенного в средней тайге на территории Лено-Амгинского междуречья, выявила, что по всем параметрам различия между ГК почв остепненного и лугового участков не достоверны, тогда как для остальных сравниваемых пар различия вполне значимы.

В целом, анализ полученных флуоресцентных спектров испускания при одной длине волны возбуждения гуминовых кислот почв, позволил выявить зависимость этого их свойства от условий формирования. Так, слабогумифицированные гуминовые кислоты почв, сформированных в холодных и влажных условиях, с относительно простой ароматической частью структуры ГК имеют положение максимума флуоресценции в синей области спектра, тогда как у ГК почв степных условий образования с присутствием в структуре высокосопреженных ароматических систем эти максимумы проявляются вблизи красной области спектра.

Обработка количественных данных флуоресценции гуминовых кислот почв разных регионов и районов внутри этих регионов, показала четкую приуроченность положения этой характеристики к определенным длинам волн. Так, максимум флуоресценции ГК горно-тундровых примитивных почв, как указывалось выше, имеет самые низкие значения, составляя в среднем $420 \pm 0,44$ нм. Этот показатель практически лежит в пределах указанного диапазона величин (см. табл. 2) и в горно-тундровых дерновых почвах (кл. уч. Сут-Холь I), но, что очень важно отметить, при этом они имеют разную конфигурацию гуминовой кислоты. Этот факт выявлен при сравнении ГК примитивных и дерновых тундровых почв по величине первого момента их флуоресценции (см. табл. 2): в тундровых дерновых почвах он составляет в среднем $458 \pm 0,9$, в примитивных – $444 \pm 4,6$. В ряду почв, расположение которых подчинено высотной поясности, значения максимума флуоресценции различаются сдвигом его положения в спектре в сторону красной области. Максимальные значения этой характеристики принадлежат гуминовым кислотам степных почв (см. табл. 2). Отмеченные закономерности наблюдаются при сравнении также другой характеристики спектров флуоресценции гуминовых кислот почв этого ряда – M_1 и α . Результаты расчетов см. в табл. 2 и 3.

Для почв равнинных условий Сибири охарактеризовать изменение этих свойств ГК почв в зональном аспекте пока не представляется возможным, в целом используемые массивы данных позволяют выявить существенные различия по λ_{max} и M_1 в ГК только между почвами тундры и степи (см. табл. 2 и 3), поскольку имеющиеся материалы не дают пока возможности в настоящее время произвести отбор и составление корректного ряда почв равнинных условий формирования, представляющего собой монофакторный ряд объектов из разных природных зон. Но имеющиеся материалы (см. табл. 2 и 3) показывают, что в разных условиях природной среды как горных, так и равнинных условий гуминовые кислоты имеют специфические характеристики флуоресцентных свойств.

Ранее на относительно небольшом (77 образцов) массиве данных, характеризующих почвы основных вертикальных поясов горных массивов и условий межгорных котловин западной части

Тувы, было показано, что первый момент (как и другие показатели спектральных свойств гуминовых кислот) имеет тесные связи с величиной Н:С – коэффициенты корреляции составляют от 0,70 до 0,96. Для этого же массива данных были установлены тесные связи между первым моментом и климатическими параметрами, которые были рассчитаны для каждого индивидуального разреза по уравнениям регрессии, отражающим зависимость изменения климата с высотой местности с учетом экспозиции склонов и положения места по отношению к розе ветров. Эти коэффициенты корреляции составили для среднегодовых температур 0,86 и для среднегодового количества осадков – 0,92. Более подробный анализ этих данных представлен в монографии М.И. Дергачевой (2018).

Здесь проиллюстрируем на небольшом массиве данных, характеризующих почвы разных условий Тувы, что действительно существует четкая зависимость количественных характеристик спектров флуоресценции гуминовых кислот от Н:С (рис. 3), которая показывает, что с уменьшением отношения Н:С увеличиваются значения параметров λ_{\max} и M_1 , т.е. при увеличении ароматичности ГК их величины также увеличиваются; кроме того, приведем данные, показывающие корреляцию с климатическими параметрами не только первого момента, но и λ_{\max} (табл. 5).

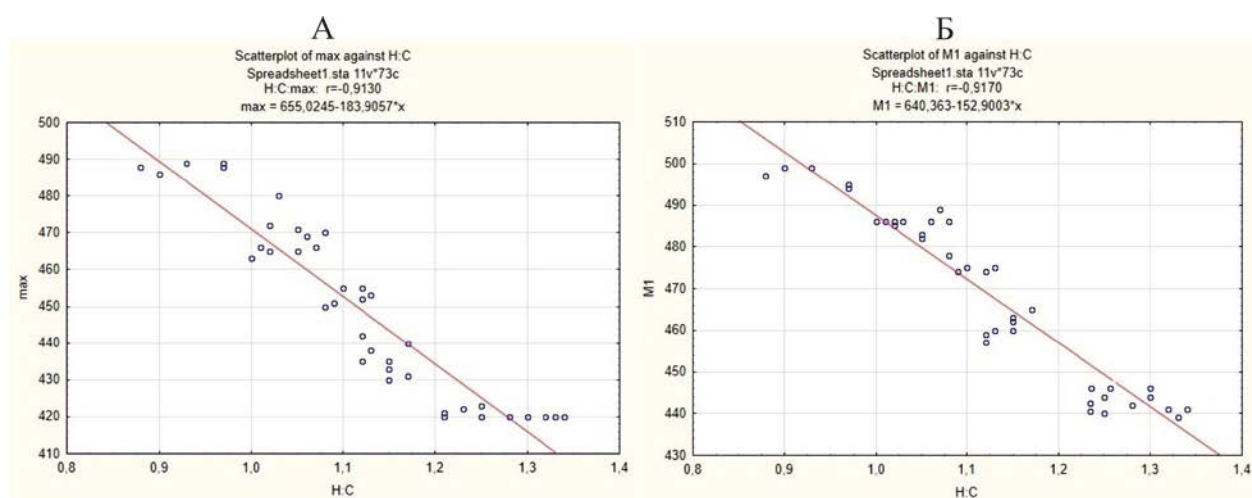


Рисунок 3. Взаимосвязь λ_{\max} (А) и M_1 (Б) с Н:С гуминовых кислот почв Тувы разных условий формирования.

Таблица 5

Коэффициенты корреляции между λ_{\max} , M_1 гуминовых кислот и климатическими параметрами

Климатический показатель	Коэффициент корреляции	
	λ_{\max}	M_1
Среднегодовая температура воздуха, °С	0,84	0,83
Среднегодовое количество осадков, мм	0,80	0,81
$\sum t > 10^\circ\text{C}$	0,67	0,64

Примечание. λ_{\max} – длина волны максимальной флуоресценции образца ГК; M_1 – величина первого момента («центр тяжести спектра» или средневзвешенное значение частоты контура флуоресценции).

Не только в современных почвах наблюдается тесная корреляция между первым моментом и соотношением структурообразующих элементов (Н:С), но и в палеопочвах разных природных объектах. Здесь приводим в качестве примера оценку взаимосвязи показателя M_1 с Н:С в отложениях разного возраста, переработанных педогенезом, из археологического памятника Грот Оби-Рахмат, расположенного в Западном Тянь-Шане. Этот археологический памятник хорошо изучен и диагностирован (Fedeneva, Dergacheva, 2006).

Отложения Грота Оби-Рахмат формировались в течение примерно 50 тыс. лет; на протяжении этого времени под влиянием глобальных изменений климата происходила периодическая миграция границ вертикальных природных зон, изменение структуры вертикальной зональности, что приводило к изменению биоклиматических условий и, как следствие, направленности почвообразовательного процесса в районе исследований и на территории Западного Тянь-Шаня – в целом. Флуоресцентные свойства гуминовых кислот этого

объекта изучения определены для ряда слоев, содержащих горизонты накопления гумуса палеопочв разных условий формирования (табл. 6.).

Таблица 6

Некоторые характеристики гуминовых кислот отложений грота Оби-Рахмат

Слой	Аналог почв	M ₁	H:C
7	Нет аналогов среди современных почв Западного Тянь-Шаня	500	0,75
7		503,1	0,69
13,1	Коричневая типичная	500,2	0,96
13,2	Коричневая карбонатная	502,1	0,80
14,3	Серозем обыкновенный	490,2	1,32
14,3	Серозем обыкновенный	497,6	1,08
16	Серозем темный	501,9	0,90
16	Серозем темный	501,4	Не опр.
16	Серозем темный	510,7	0,70
16	Серозем обыкновенный	497,3	Не опр.
17	Бурая горно-лесная	497,2	0,94
17	Серозем обыкновенный	513,8	Не опр.
18	Серозем темный	495,5	0,94

Примечание. M₁ – величина первого момента («центр тяжести спектра» или средневзвешенное значение частоты контура флуоресценции).

Данные показывают их неоднородность и разные диапазоны колебаний для палеопочв разного генезиса. Аналогично современным почвам, в палеопочвах наблюдается взаимосвязь разных параметров гуминовых кислот. На рисунке 4 представлена зависимость первого момента спектра флуоресценции гуминовых кислот от величины H:C, которая показывает тесную связь этих характеристик ГК в отложениях Грота Оби-Рахмат.

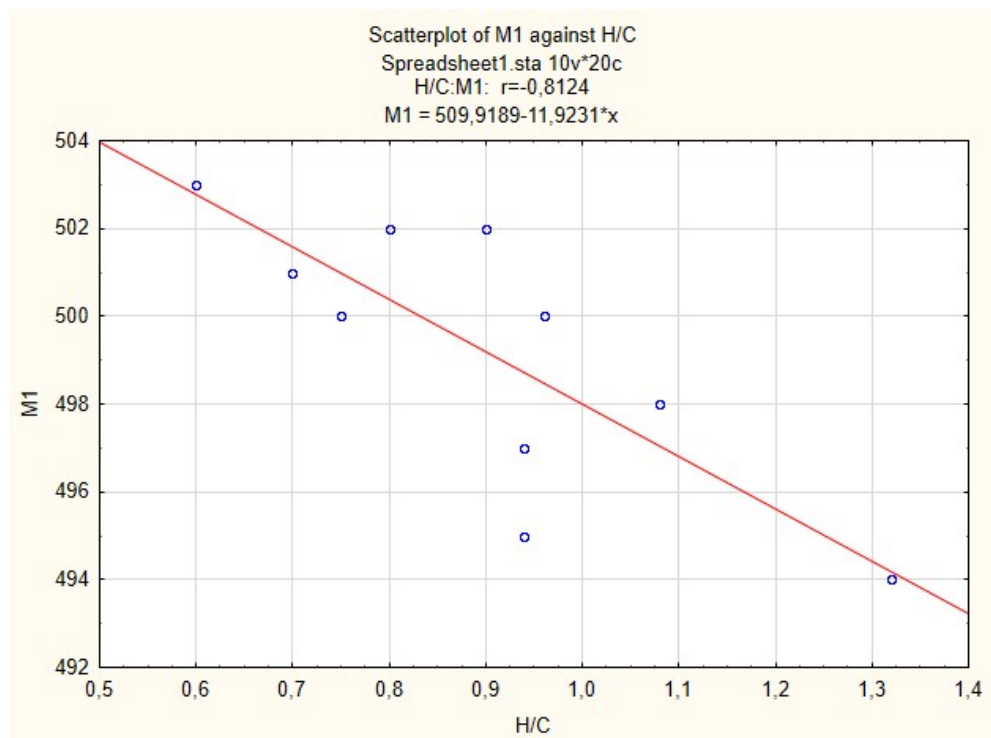


Рисунок 4. Взаимосвязь величин M₁ и H:C гуминовых кислот, выделенных из отложений археологического памятника Оби-Рахмат.

Таким образом, количественные характеристики спектров флуоресценции гуминовых кислот почв, отражающих сложность их организации, которая проявляется в положении максимума флуоресценции и величине M_1 , показывают специфику гуминовых кислот почв, сформированных в разных условиях природной среды. Они коррелируют с соотношением Н:С не только в гуминовых кислотах современных почв, но и в педогенно переработанных отложениях, где формировались аналоги современных почв в период их образования. Более подробную информацию о корреляции этих характеристик гуминовых кислот в палеопочвах можно найти в монографии М.И. Дергачевой (2018).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ количественных параметров спектров флуоресценции гуминовых кислот почв разных условий формирования позволил, используя спектры испускания при одной длине волны возбуждения (330 нм), выявить специфику флуоресцентных свойств гуминовых кислот, которая проявляется в положении максимума флуоресценции на спектральной шкале, величине первого момента и соотношении величин интегральных интенсивностей в длинноволновой и коротковолновой областях спектра. Данные показали, что максимум флуоресценции и величина первого момента в горно-тундровых почвах лежит в очень узких пределах и относится к самым низким величинам, выявленным в наших исследованиях. Гуминовые кислоты почв равнинных тундр по всем показателям флуоресцентных свойств существенно отличаются от горных аналогов. В условиях вертикальной поясности в направлении от пояса распространения тундровых почв к поясу степных горных участков наблюдается сдвиг максимума флуоресценции в сторону увеличения длины волны, однако, он не выходит за пределы границ синей области спектра. Максимальные значения этих показателей характерны для флуоресценции ГК почв степных участков межгорных котловин и степных участков равнинных условий Зауралья и Алтайского края. Оценка значимости различий гуминовых кислот по свойствам флуоресценции почв бугорков и пятен равнинной тундры показала, что величины λ и M различаются на 10 и 7 единиц соответственно, и что различия между ними достоверны. Проведена оценка достоверности различий и для других объектов, сформированных в разных условиях природной среды на локальном уровне. В абсолютном большинстве случаев различия оказались достоверными. Показано существование тесной корреляции величин количественных показателей флуоресцентных свойств гуминовых кислот с соотношением основных структурообразующих элементов – Н:С и с климатическими параметрами на примере горных почв Тувы и педогенно переработанных отложений археологического памятника Грот Оби-Рахмат, что позволяет рекомендовать к использованию эти легко и быстро получаемые характеристики в качестве индикатора оценки состояния почв и природной среды.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по государственному заданию ИПА СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бажина Н.Л., Ондар Е.Э., Очур К.О., Дергачева М.И. Элементный состав гуминовых кислот почв западной части территории Тувы // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2013. № 10 (159). С. 233–236.
2. Горшкова О.М., Пацаева С.В. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды // *Вода: химия и экология*. 2009. № 11. С. 31–37.
3. Дергачева М.И. *Органическое вещество почв: статика и динамика*. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1984. 155 с.
4. Дергачева М.И. *Гумусовая память почв* // *Память почв: Почва как память биосферно-геосферно-антропоферных взаимодействий*. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 530–560
5. Дергачева М.И. *Система гумусовых веществ как основа диагностики палеопочв и реконструкции палеоприродной среды*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 292 с.
6. Дергачева М.И., Некрасова О.А., Лаврик Н.Л. *Гуминовые кислоты современных почв Южного Урала* / Препринт. Новосибирск: Изд-во ИПА СО РАН, 2002. 24 с.
7. *Единый государственный реестр почвенных ресурсов России*. Версия 1.0. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2014. 768 с.
8. *Классификация и диагностика почв СССР* / Авторы и составители: В.В. Егоров, В.М. Фридланд, Е.Н. Иванова, Н.Н. Розов, В.А. Носин, Т.А. Фриев. Москва: Колос, 1977. 225 с.

9. *Классификация почв России* / Авторы и составители: Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимова. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
10. Лаврик Н.Л. Изучение полидисперсных свойств молекул гуминовых кислот с помощью люминесцентной спектроскопии // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2003. Т. 11. № 5. С. 751–755.
11. Лаврик Н.Л., Дергачева М.И., Ковалева Е.И. Применение методов инфракрасной и люминесцентной спектроскопии для изучения структурных свойств гуминовых кислот, выделенных из хронорядя орошаемых каштановых почв Кулундинской степи // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. Т. 8. С. 815–821.
12. Лаврик Н.Л., Сагдиев А.М., Дергачева М.И. Изучение особенностей структуры гуминовых кислот, выделенных из почв в пределах горизонта А, методами флуоресценции и электронного поглощения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2004. Т. 12. № 4. С. 451–457.
13. Паркер С. *Фотолюминесценция растворов*. М.: Мир, 1972. 510 с.
14. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Сульtimoва Н.Б. Фотохимические методы для решения экологических проблем гидросферы // *Оптика атмосферы и океана*. 2000. Т. 13. № 3. С. 292–296.
15. Тихова В.Д., Фадеева В.П., Дергачева М.И., Шакиров М.М. Исследование кислотного гидролиза для анализа состава гуминовых кислот разного генезиса // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. № 1. С. 1841–1846.
16. Трубецкой О.А., Демин Д.В., Трубецкая О.Е. Флуоресцентные свойства низкомолекулярных фракций гуминовых кислот чернозема // *Почвоведение*. 2013. № 10. С. 1222–1227.
17. Трубецкой О.А., Трубецкая О.Е. Трехмерный флуоресцентный анализ почвенных гуминовых кислот чернозема и их электрофоретических фракций // *Почвоведение*. 2017. № 9. С. 1057–1064. DOI: [10.7868/S0032180X17090088](https://doi.org/10.7868/S0032180X17090088)
18. Трубецкой О.А., Трубецкая О.Е. Анализ флуорофоров растворенного органического вещества вод реки Сувани методом обратно-фазовой жидкостной хроматографии // *Гидрохимия, гидробиология, экологические аспекты*. 2019. Т. 46. № 4. С. 428–437. DOI: [10.31857/S0321-0596464](https://doi.org/10.31857/S0321-0596464)
19. Трубецкой О.А., Трубецкая О.Е., Ришар К. Фотохимическая активность и флуоресценция электрофоретических фракций водных гуминовых веществ // *Водные ресурсы*. 2009. Т. 36. № 5. С. 543–550.
20. Ширишова Л.Т., Гиличинский Д.А., Остроумова Н.В., Ермолаев А.М. Использование диаграмм оптических параметров для исследования гуминовых веществ многолетнемерзлых отложений // *Криосфера Земли*. 2017. Т. 21. № 2. С. 70–79. DOI: [10.21782/KZ1560-7496-2017-2\(70-79\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-2(70-79))
21. Ширишова Л.Т., Гиличинский Д.А., Остроумова Н.В., Ермолаев А.М. Применение методов оптической спектроскопии для исследования гуминовых веществ мерзлых толщ // *Криосфера Земли*. 2013. Т. 17. № 4. С. 94–104.
22. Ширишова Л.Т., Холодов А.Л., Ривкина Е.М. Флуоресцентный анализ гуминовых фракций органического вещества многолетнемерзлых отложений: методические аспекты // *Почвенные процессы и пространственно-временная организация почв*. 2006. С. 284–294.
23. Ширишова Л.Т., Хомутова Т.Э., Ермолаев А.М. Исследование гуминовых веществ почвы методом флуоресцентной спектроскопии // *Агрохимия*. 2004. № 4. С. 78–85.
24. Balkas T.I., Basturk O., Gaines A.F., Salihoglu I., Yilmaz A. Comparison of five humic acids // *Fuel*. 1983. Vol. 62. P. 373–379.
25. Datta C., Ghosh K. and Mukherjee S.K. Fluorescence excitation spectra of different fractions of humus // *J. Indian Chem. Soc.* 1971. Vol. 48. P. 279–287.
26. Fuentes M., Gonzalez-Gaitano G., Garcia-Mina J.M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soil and composts // *Organic Geochemistry*. 2006. Vol. 37. Iss.12. P. 1949–1959. DOI: [10.1016/j.orggeochem.2006.07.024](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.07.024)
27. Ghosh K., Schnitzer M., *Can. J.* Fluorescence excitation spectra of humic substances // *Soil Science*. 1980. Vol. 60. P. 373–379.
28. IUSS Working Group WRB, *World Reference Base for Soil Resources International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, World Soil Resources Reports*. No. 106. FAO, Rome, 2014. 181 p.
29. IUSS Working Group WRB, *World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, World Soil Resources Reports*. No. 106. FAO, Rome, 2015. 192 p.
30. Levesque M. Fluorescence and gel filtration of humic compounds // *Soil Sci*, 1972. Vol. 11. P. 346–353.
31. Man-Man Xia, Gui-Mei Dong, Ren-JieYang, Xiu-Chun Li, Qian Chen Study on fluorescence interaction between humic acid and PAHs based on two-dimensional correlation spectroscopy // *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1217. P. 1–6. DOI: [10.1016/j.molstruc.2020.128428](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128428)
32. Miano T.M., Senesi N. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry // *Sci. Total Environment*. 1992. Vol. 117/118. P. 41–51.
33. Miano T.M., Sposito G. and Martin J.P. Fluorescence spectroscopy of humic substances // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1988. Vol. 52. P. 1016–1019.
34. Milori D.M.B.P., Martin-Neto L., Bayer C. et al. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy // *Soil Sci*. 2002. Vol. 167. No.11. P. 739–749. DOI: [10.1097/00010694-200211000-00004](https://doi.org/10.1097/00010694-200211000-00004)

35. Seal B.K., Roy K.B., Munherjee S.K. Fluorescence emission spectra and structure of humic and fulvic acids // *J. Indian Chem. Soc.* 1964. Vol. 41. P. 212–214.
36. Seitz W.R. Fluorescence methods for studying speciation of pollutants in water // *Trends Anal. Chem.*, 1981 a. P. 79–83.
37. Seitz W.R. *Luminescence spectrometry*. In P.J. Elving Treatise on analytical chemistry, Part 1, Theory and practice. Section H, Optical methods of analysis. New York: John Wiley Sons, 1981 b. Vol. 7. P. 159–248.
38. Senesi N. *Fluorescence spectroscopy applied to the study of humic substances from soil and soil related systems: a review*. Proc. 199th Am. Chem. Soc. Meeting, Boston, Div. Environ. Chem., 1990. Vol. 30. No. 1. P. 79–82.
39. Senesi N., Miano T.M., Provencano M.R., Brunetti G. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy // *Soil Sci.* 1991. Vol. 152. No. 4. P. 259–271.
40. Senesi N., Miano T.M., Provenzano M.R., Brunetti G. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin // *Sci. Total Environ.* 1989. Vol. 81/82. P. 143–156.
41. Shirshova L.T., Ghabbour E.A., Davies G. Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures // *Geoderma.* 2006. Vol. 133. P. 204–216.
42. Shirshova L.T., Kholodov A.L., Zolotareva B.N. et al. Fluorescence spectroscopy studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands // *Geoderma.* 2009. Vol. 149. Iss. 1–2. P. 116–123. DOI: [10.1016/j.geoderma.2008.11.026](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.026)
43. Shirshova L.T., Khomutova T.E. The response of humic substances to soil acidification and freezing // *Environment International.* 1994. Vol. 20. No. 3. P. 405–410.
44. Shotyk W., Sposito G. Fluorescence spectroscopy of aqueous leaf litter extracts and their complexes with aluminium // *Soil Sci. Soc.* 1990. Vol. 54. P. 1305–1310.
45. Siqi Liu, Marc F. Benedetti, Weiqing Han, Gregory V. Korshin Comparison of the properties of standard soil and aquatic fulvic and humic acids based on the data of differential absorbance and fluorescence spectroscopy // *Chemosphere.* 2020. Vol. 261 (128189). P. 1–13. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.128189](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128189)
46. Fedeneva I.N., Dergacheva M.I. Soilscape evolution of West Tien Shan during the Late Pleistocene based on humus properties of the Obi-Rakhmat archaeological site // *Quaternary International.* 2006. Vol. 156–157. P. 60–69. DOI: [10.1016/j.quaint.2006.05.004](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2006.05.004)

Поступила в редакцию 24.01.2022

Принята 24.01.2022

Опубликована 25.01.2022

Сведения об авторах:

Бажина Наталья Леонидовна – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории биогеоценологии, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск, Россия); bazhina@issa-siberia.ru

Дергачева Мария Ивановна – доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории биогеоценологии, ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск, Россия); mid555@yandex.com; dergacheva@issa-siberia.ru

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Статья доступна по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

FLUORESCENT PROPERTIES OF SOIL HUMIC ACIDS OF DIFFERENT FORMATION CONDITIONS

© 2021 N. L. Bazhina, M. I. Dergacheva 

Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. E-mail: bazhina@issa-siberia.ru; mid555@yandex.ru; dergacheva@issa-siberia.ru

The purpose of the study. To identify the features of humic acids of soils of different formation conditions using quantitative indicators of fluorescence spectra.

Place and time of the event. The research was carried out on the territory of Siberia, where in the period 2000–2021, key areas with different natural conditions were identified in different regions.

Methodology. Humic acids (HA) are considered as an independent component of the system of humus substances (SHS) of soils, the properties of which depend on the ecological conditions of formation. Soil samples were taken during the period of the most stable state of the system of humus substances in a

continuous column every 5–10 cm and (or) less within the visible boundaries of genetic horizons. The HA preparations were isolated with 0.1 n NaOH after preliminary soil decalcification followed by precipitation with 2 n HCl. Additional purification from ash elements was not carried out. Fluorescence spectra of humic acid solutions with the same concentration of the substance (0.01 % HA) at pH of 13 were recorded in the wavelength range of 300–650 nm on an Agilen Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer at an excitation wavelength of 330 nm.

The main results. The average statistical quantitative indicators of the fluorescence spectra of humic acids of soils formed under different natural conditions were calculated: the position of the fluorescence maximum (λ_{max}), the value of the first moment (M1), and the ratio of the integral fluorescence intensities in the areas of its maximum manifestation in the red and blue parts of the spectrum (coefficient α). The results showed that soils formed in different natural conditions have different ranges of values of all quantitative indicators of the fluorescent properties of humic acids. They differ significantly in tundra soils of plain and mountainous conditions, within the same mountainous country due to vertical zonality, within the same territory with ring zonality due to the change of humidification areas, and with other qualitative differences in the natural environment forming them. It is shown that M1 reflects the configuration features of humic acids due to the conditions of soil formation, while the coefficient α reflects the state of this soil component during the period of soil sampling depending on the local conditions of their functioning.

Conclusion. The analysis of quantitative parameters of the fluorescence spectra of humic acids of soils of different conditions of formation made it possible, using emission spectra at one excitation wavelength (330 nm), to identify the specifics of the fluorescent properties of humic acids, which manifests itself in the position of the fluorescence maximum on the spectral scale, the value of the first moment and the ratio of the values of integral intensities in the long-wave and short-wave spectral regions. The data showed that the fluorescence maximum as well as the value of the first moment in mountain-tundra soils lies within very narrow limits and is among the lowest values identified in our studies. Humic acids of plain tundra soils differ significantly from their mountain analogues in all indicators of fluorescent properties. In conditions of vertical zonation in the direction from the zone of tundra soils to the zone of steppe mountain areas, a shift of the fluorescence maximum towards an increase in the wavelength is observed, however, it does not go beyond the boundaries of the blue region of the spectrum. The maximum values of these indicators are characteristic of the fluorescence of GC soils of steppe areas of intermountain basins and steppe areas of plain conditions of the Trans-Urals and Altai Region Territory. The assessment of the significance of humic acid differences in the fluorescence properties of soils of hillocks and sports of plain tundra showed that the values of λ and M differ by 10 and 7 units, respectively, and that the differences between them are significant. Differences for other objects formed in different natural conditions at the local level in the absolute majority of cases turned out to be significant. The existence of a close correlation of the values of quantitative indicators of the fluorescent properties of humic acids with the ratio of the main structure-forming elements - H:C and with climatic parameters is shown, using the example of mountain soils of Tuva and pedogenically processed deposits of the archaeological monument Grotto Obi-Rahmat, which allows us to recommend the use of these easily and quickly obtaining characteristics as an indicator for assessing the state of soils and the natural environment.

Key words: humic acids; fluorescence; maximum fluorescence; first moment; environment

How to cite: Bazhina N.L., Dergacheva M.I. Fluorescent properties of soil humic acids of different formation conditions // *The Journal of Soils and Environment*. 2021. 4(4). e167. DOI: [10.31251/pos.v4i4.167](https://doi.org/10.31251/pos.v4i4.167) (in Russian with English abstract).

REFERENCES

1. Bazhina N.L., Ondar E.E., Ochur K.O., Dergacheva M.I. Elemental composition of soils humic acids of the Western part Tuva, *Bulletin of the Orenburg State University*, 2013, No. 10 (159), p. 233–236. (in Russian)
2. Gorshkova O.M., Patsaeva S.V. Fluorescence of dissolved organic matter in natural water, *Water: chemistry and ecology*, 2009, No. 11, p. 31–37. (in Russian)
3. Dergacheva M.I. *Soil organic matter: statics and dynamics*. Novosibirsk: Nauka Publ., 1984, 155 p. (in Russian)
4. Dergacheva M.I. *Soil humus memory / Soil memory: Soil as a memory of biosphere-geosphere-anthroposphere interactions*. M.: LKI, 2008, p. 530–560. (in Russian)
5. Dergacheva M.I. *The system of humic substances as a basis for the diagnosis of paleosols and the reconstruction of the paleo-natural environment*. Novosibirsk: Publishing house SB RAS, 2018, 292 p. (in Russian)
6. Dergacheva M.I., Nekrasova O.A., Lavrik N.L. *Humic acids of modern soils of the Southern Urals / Preprint*. Novosibirsk, 2002, 24 p. (in Russian)
7. *Unified State Register of Soil Resources of Russia*. Version 1.0. M.: Soil. in-t im. V.V. Dokuchaeva, 2014, 768 p. (in Russian)
8. *Classification and diagnostics of soils in the USSR / Authors and compilers: V.V. Egorov, V.M. Fridland, E.N. Ivanova, N.N. Rozov, V.A. Nosin, T.A. Frieв*. Moscow: Kolos Publ., 1977, 225 p. (in Russian)

9. *Soil classification of Russia* / Authors and compilers: L.L. Scishov, V.D. Tonkonogov, I.I. Lebedeva, M.I. Gerasimova. Smolensk: Oykumena Publ., 2004, 342 p. (in Russian)
10. Lavrik N.L. Study of the polydisperse properties of humic acid molecules using luminescence spectroscopy, *Chemistry for sustainable development*, 2003, Vol. 11, No. 5, p. 751–755. (in Russian)
11. Lavrik N.L., Dergacheva M.I., Kovaleva E.I. Application of methods of infrared and luminescence spectroscopy to study the structural properties of humic acids isolated from the chronosequence of irrigated chestnut soils of the Kulunda steppe, *Chemistry in the interests of sustainable development*, 2000, T. 8, p. 815–821. (in Russian)
12. Lavrik N.L., Sagdiev A.M., Dergacheva M.I. Study of the structural features of humic acids isolated from soils within horizon A by the methods of fluorescence and electronic absorption, *Chemistry in the interests of sustainable development*, 2004, T. 12, No. 4, p. 451–457. (in Russian)
13. Parker S. *Photoluminescence of solutions*. M., Mir, 1972, 510 p. (in Russian)
14. Sokolova I.V., Chaikovskaya O.N., Sultimova N.B. Photochemical methods for solving environmental problems of the hydrosphere, *Optics of the atmosphere and ocean*, 2000, Vol. 13, No. 3, p. 292–296. (in Russian)
15. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Dergacheva M.I., Shakirov M.M. Study of acid hydrolysis for the analysis of the composition of humic acids of different genesis, *Journal of Applied Chemistry*, 2008, T. 81, No. 1, p. 1841–1846 (in Russian)
16. Trubetskoy O.A., Demin D.V., Trubetskaya O.E. Fluorescent properties of low molecular weight fractions of humic acids in chernozem, *Eurasian Soil Science*, 2013, No. 10, p. 1222–1227. (in Russian)
17. Trubetskoi O.A., Trubetskaya O.E. Three-dimensional fluorescence analysis of chernozem humic acids and their electrophoretic fractions, *Eurasian Soil Science*, 2017, No. 9, p. 1057–1064. DOI: [10.7868/S0032180X17090088](https://doi.org/10.7868/S0032180X17090088) (in Russian)
18. Trubetskoy O.A., Trubetskaya O.E. Analysis of fluorophores of dissolved organic matter in the waters of the Suwan River by reverse-phase liquid chromatography, *Hydrochemistry, hydrobiology, environmental aspects*, 2019, Vol. 46, No. 4, p. 428–437. DOI: [10.31857/S0321-0596464](https://doi.org/10.31857/S0321-0596464) [10.7868/S0032180X17090088](https://doi.org/10.7868/S0032180X17090088) (in Russian)
19. Trubetskoy O.A., Trubetskaya O.E., Richard K. Photochemical activity and fluorescence of electrophoretic fractions of aqueous humic substances, *Vod. Resources*, 2009, Vol. 36, No. 5, p. 543–550. (in Russian)
20. Shirshova L.T., Gilichinskiy D.A., Ostroumova N.V., Ermolaev A.M. Using diagrams of optical parameters for the study of humic substances in permafrost deposits, *Cryosphere of the Earth*, 2017, Vol. 21, No. 2, p. 70–79. DOI: [10.21782/KZ1560-7496-2017-2\(70-79\)](https://doi.org/10.21782/KZ1560-7496-2017-2(70-79)) (in Russian)
21. Shirshova L.T., Gilichinskiy D.A., Ostroumova N.V., Yermolayev A.M. Investigation of humic substances from frozen strata, using optical spectroscopy, *Cryosphere earth*, 2013, T. 17, No. 4, p. 94–104. (in Russian)
22. Shirshova L.T., Kholodov A.L., Rivkina E.M. Fluorescent analysis of humic fractions of organic matter in permafrost deposits: methodological aspects, *Soil processes and spatio-temporal organization of soils*, 2006, p. 284–294. (in Russian)
23. Shirshova L.T., Khomutova T.E., Ermolaev A.M. The Study of humic substances in soil by fluorescence spectroscopy, *Agrochemistry*, 2004, No. 4, p. 78–85. (in Russian)
24. Balkas T.I., Basturk O., Gaines A.F., Salihoglu I., Yilmaz A. Comparison of five humic acids, *Fuel*, 1983, Vol. 62, p. 373–379.
25. Datta C., Ghosh K. and Mukherjee S.K. Fluorescence excitation spectra of different fractions of humus, *J. Indian Chem. Soc.*, 1971, Vol. 48, p. 279–287.
26. Fuentes M., Gonzalez-Gaitano G., Garcia-Mina J.M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soil and composts, *Organic Geochemistry*, 2006, Vol. 37, Iss. 12, p. 1949–1959. DOI: [10.1016/j.orggeochem.2006.07.024](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.07.024)
27. Ghosh K., Schnitzer M., *Can. J.* Fluorescence excitation spectra of humic substances, *Soil Science*, 1980, Vol. 60, p. 373–379.
28. IUSS Working Group WRB, *World Reference Base for Soil Resources International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*, *World Soil Resources Reports*. No. 106. FAO, Rome, 2014, 181 p.
29. IUSS Working Group WRB, *World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*, *World Soil Resources Reports*. No. 106. FAO, Rome, 2015, 192 p.
30. Levesque M. Fluorescence and gel filtration of humic compounds, *Soil Sci.*, 1972, Vol. 11, p. 346–353.
31. Man-Man Xia, Gui-Mei Dong, Ren-Jie Yang, Xiu-Chun Li, Qian Chen Study on fluorescence interaction between humic acid and PAHs based on two-dimensional correlation spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, 2020, Vol. 1217, p. 1–6. DOI: [10.1016/j.molstruc.2020.128428](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128428)
32. Miano T.M., Senesi N. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry, *Sci. Total Environment*, 1992, Vol. 117/118, p. 41–51.
33. Miano T.M., Sposito G. and Martin J.P. Fluorescence spectroscopy of humic substances, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, Vol. 52, p. 1016–1019.
34. Milori D.M.B.P., Martin-Neto L., Bayer C. et al. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy, *Soil Sci.*, 2002, Vol. 167, No. 11, p. 739–749. DOI: [10.1097/00010694-200211000-00004](https://doi.org/10.1097/00010694-200211000-00004)

35. Seal B.K., Roy K.B., Munherjee S.K. Fluorescence emission spectra and structure of humic and fulvic acids, *J. Indian Chem. Soc.*, 1964, Vol. 41, p. 212–214.
36. Seitz W.R. Fluorescence methods for studying speciation of pollutants in water, *Trends Anal. Chem.*, 1981 a, p. 79–83.
37. Seitz W.R. *Luminescence spectrometry*. In P.J. Elving Treatise on analytical chemistry, Part 1, Theory and practice. Section H, Optical methods of analysis. New York: John Wiley Sons, 1981 b, Vol. 7, p. 159–248.
38. Senesi N. *Fluorescence spectroscopy applied to the study of humic substances from soil and soil related systems: a review*. Proc. 199th Am. Chem. Soc. Meeting, Boston, Div. Environ. Chem., 1990, Vol. 30, No. 1, p. 79–82.
39. Senesi N., Miano T.M., Provencano M.R., Brunetti G. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy, *Soil Sci.*, 1991, Vol. 152, No. 4, p. 259–271.
40. Senesi N., Miano T.M., Provenzano M.R., Brunetti G. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin, *Sci. Total Environ.*, 1989, Vol. 81/82, p. 143–156.
41. Shirshova L.T., Ghabbour E.A., Davies G. Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures, *Geoderma*, 2006, Vol. 133, p. 204–216.
42. Shirshova L.T., Kholodov A.L., Zolotareva B.N. et al. Fluorescence spectroscopy studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands, *Geoderma*, 2009, Vol. 149, Iss. 1–2, p. 116–123. DOI: [10.1016/j.geoderma.2008.11.026](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.026)
43. Shirshova L.T., Khomutova T.E. The response of humic substances to soil acidification and freezing, *Environment International*, 1994, Vol. 20, No. 3, p. 405–410.
44. Shotyk W., Sposito G. Fluorescence spectroscopy of aqueous leaf litter extracts and their complexes with aluminium, *Soil Sci. Soc.*, 1990, Vol. 54, p. 1305–1310.
45. Siqi Liu, Marc F. Benedetti, Weiqing Han, Gregory V. Korshin Comparison of the properties of standard soil and aquatic fulvic and humic acids based on the data of differential absorbance and fluorescence spectroscopy, *Chemosphere*, 2020, Vol. 261 (128189), p. 1–13. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.128189](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128189)
46. Fedeneva I.N., Dergacheva M.I. Soilscape evolution of West Tien Shan during the Late Pleistocene based on humus properties of the Obi-Rakhmat archaeological site, *Quaternary International*, 2006, Vol. 156–157, P. 60–69. DOI: [10.1016/j.quaint.2006.05.004](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2006.05.004)

Received 24 January 2022

Accepted 24 January 2022

Published 25 January 2022

About the authors:

Bazhina Natalia Leonidovna – Candidate of Biological Sciences, Researcher in the Laboratory of Biogeocenology in the Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia); bazhina@issa-siberia.ru

Dergacheva Maria Ivanovna – Doctor of Biological Sciences, Professor, Principal Researcher of the Laboratory of Biogeocenology of the Institute of Soil Science and Agrochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia); mid555@yandex.ru; dergacheva@issa-siberia.ru

The authors read and approved the final manuscript



The article is available under [Creative Commons Attribution 4.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)